



HAL
open science

**CARACTERISATION DE L'ALTERATION DE
BRONZES ARCHEOLOGIQUES ENFOUIS A PARTIR
D'UN CORPUS D'OBJETS DE L'AGE DU BRONZE.
MECANISMES DE CORROSION**

Luc Robbiola

► **To cite this version:**

Luc Robbiola. CARACTERISATION DE L'ALTERATION DE BRONZES ARCHEOLOGIQUES ENFOUIS A PARTIR D'UN CORPUS D'OBJETS DE L'AGE DU BRONZE. MECANISMES DE CORROSION. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1990. Français. NNT : . tel-00495356

HAL Id: tel-00495356

<https://theses.hal.science/tel-00495356v1>

Submitted on 25 Jun 2010

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.

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité METALLURGIE

présentée par

Luc ROBBIOLA

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE PARIS 6 - PIERRE et MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**CARACTERISATION DE L'ALTERATION DE
BRONZES ARCHEOLOGIQUES ENFOUIS A PARTIR
D'UN CORPUS D'OBJETS DE L'AGE DU BRONZE.
MECANISMES DE CORROSION.**

soutenue le 16 février 1990 devant le Jury composé de :

M. M. FAYARD	Président
M. J. PHILIBERT	Rapporteur
M. J. P. SODINI	Examineur
M. C. FIAUD	Examineur
M. J. P. MOHEN	Examineur
M. M. PERNOT	Rapporteur
M. C. VOLFOVSKY	Examineur

**CARACTERISATION DE L'ALTERATION DE BRONZES ARCHEOLOGIQUES ENFOUIS
A PARTIR D'UN CORPUS D'OBJETS DE L'AGE DU BRONZE.
MECANISMES DE CORROSION.**

Résumé :

Les bronzes archéologiques (alliages Cu-Sn) sont des témoins scientifiques porteurs d'informations historiques, socio-culturelles et technologiques. Pour exploiter ces documents scientifiques, il est nécessaire de les conserver. Dans cet optique, la caractérisation de l'altération actuelle de bronzes a été menée selon une nouvelle démarche de recherche en corrosion afin de définir les mécanismes de corrosion.

L'étude des aspects externes et internes des altérations (microstructure et composition), à partir d'un corpus d'objets de l'Age du Bronze provenant du site du Fort-Harrouard, montre que deux structures types sont suffisantes pour caractériser les altérations. La structure classique de l'altération des bronzes, assimilée à celle du cuivre corrodé (composés du Cu(II) - oxyde cuivreux - alliage) n'est pas suffisante pour rendre compte de la réalité.

L'étude du comportement à la corrosion de bronzes de synthèse, par des méthodes électrochimiques classiques, a permis de confirmer la dissolution préférentielle du cuivre de la phase alpha de l'alliage, et la non dissolution de l'étain qui reste dans les produits de corrosion sous une forme oxydée.

Un modèle général qualitatif de la corrosion des bronzes est proposé pour rendre compte des deux structures types mises en évidence. Deux mécanismes de transport de masse qui régulent la formation des structures de corrosion sont envisagés. Le processus est contrôlé cinétiquement soit par le transport des cations du cuivre issus de l'alliage corrodé (mécanisme cationique) soit par le transport d'espèces anioniques provenant de l'environnement corrosif (mécanisme anionique). A partir d'un état métastable des altérations, un vieillissement des produits de corrosion et/ou une reprise de la corrosion est possible.

Plusieurs implications sont ensuite données tant pour la lecture des informations archéologiques contenues dans l'altération que pour la conservation-restauration des vestiges.

Mots clés :

métallurgie - corrosion (mécanismes de, produits de) - bronze - modélisation - sol - électrochimie - conservation/restauration - archéologie.

*'Ceux qui oublient le passé
se condamnent à le recommencer'*

Adage Hindou

Utere felix

*A Catherine
A mes parents et à ma famille*

Cette thèse, financée par une allocation de recherche du Ministère de la Recherche et de la Technologie, a été préparée au Laboratoire de Recherche des Musées de France et au Laboratoire de Corrosion de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris.

Je remercie sincèrement et cordialement l'ensemble des membres du Jury de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail :

- Monsieur le Professeur Michel FAYARD, Directeur Scientifique au CNRS, dont le soutien scientifique et moral m'a profondément touché, pour avoir accepté de présider le Jury.
- Monsieur le Professeur Jean PHILIBERT, Directeur du Laboratoire de Métallurgie de l'Université Paris XI, pour avoir bien voulu se charger d'être mon rapporteur. J'espère avoir été digne de la confiance qu'il m'a accordée.
- Monsieur le Professeur Jean-Pierre SODINI, Directeur de la formation universitaire "Conservation et Restauration des Biens Culturels", pour l'intérêt qu'il a toujours porté à cette recherche.
- Monsieur le Professeur Christian FIAUD, Directeur du Laboratoire de Corrosion de l'ENSCP, de m'avoir dirigé et conseillé tout au long de ce travail avec une gentillesse au moins équivalente à son savoir, qui est grand. J'espère ne pas avoir démerité de sa compétence scientifique.
- Monsieur Jean-Pierre MOHEN, Conservateur en Chef du Musée des Antiquités Nationales et Directeur des fouilles de Fort-Harrouard, qui dès mon travail de DEA m'a apporté son soutien éclairé et a mis à ma disposition les objets nécessaires à l'entreprise de ce travail.
- Monsieur Michel PERNOT, Chargé de Recherche au CNRS, pour le concours permanent et toujours amical au cours de ce travail, et pour l'appui enthousiaste qu'il m'a accordé au sein de l'équipe qu'il dirige.
- Monsieur Claude VOLFOVSKY, Directeur du Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, pour l'amitié qu'il me porte et pour ses conseils toujours avisés.

Je voudrais remercier cordialement M. Jack LIGOT, Directeur du Laboratoire de Recherche des Musées de France, qui a mis à ma disposition les nombreux moyens nécessaires à l'obtention de résultats fructueux, et dont la gentillesse et le soutien m'ont toujours été profitables.

Je voudrais également remercier tous mes camarades et les personnels des laboratoires. Notamment M. EVENO pour la diffraction X, L. P. HURTEL pour les analyses par spectrométrie d'émission dans l'UV, A. DUVAL pour la microscopie électronique, J. P. LABBE pour la spectrométrie infrarouge et, D. BAGAUT et D. VIGEARS respectivement pour les tirages photographiques noir-et-blanc et couleur. A tous ceux-là, et à tous les autres que je n'ai pu citer ici, leur sympathie m'est précieuse. La mienne leur est acquise.

Un immense merci amical à J. M. BLENGINO pour le concours efficace apporté dans la préparation et la mise au point de ce mémoire. Merci également à A. RAHARINAIVO, ingénieur des Mines du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, et à M. A. COURTY, pédologue, pour leurs conseils fructueux. Je remercie aussi F. MONTHEILLET et J. STOLARZ, de l'Ecole Nationale des Mines de Saint Etienne, et J. DUBOS, Chef Fondateur de la Fonderie de Coubertin, pour leur concours.

Enfin, merci aux nombreux Restaurateurs, qui par leurs avis et remarques m'ont apporté une aide précieuse dans ce travail de pionnier. C'est d'abord pour eux que j'ai effectué cette recherche.

PLAN

	page
INTRODUCTION	7
CHAPITRE I : CORROSION ET ARCHEOLOGIE : POURQUOI ET COMMENT ?	9
I.1 POSITION DU PROBLEME	9
I.1.1 Objectif de l'étude	9
I.1.2 L'objet archéologique enfoui	9
I.1.3 Contexte général d'étude et conservation	10
I.1.4 La corrosion d'objets métalliques archéologiques : spécificités et limites	12
I.2 METHODOLOGIE GENERALE	13
CHAPITRE II : BILAN BIBLIOGRAPHIQUE	17
II.1 HISTORIQUE	18
II.2 PRODUITS D'ALTERATION	20
II.3 STRUCTURE DES PRODUITS DE CORROSION DES BRONZES	24
II.3.1 Schéma général	24
II.3.2 Cas particuliers	25
II.3.2.1 bronzes à fortes teneurs en étain	26
II.3.2.2 bronzes à faibles et moyennes teneurs en étain	27
II.3.3 Discussion	28
II.4 LA MALADIE DU BRONZE (RÔLE DES CHLORURES)	30
II.4.1 Introduction	30
II.4.2 Aspect thermodynamique - diagrammes de POURBAIX	31
II.4.3 Mécanisme de piqûration - la pile à membrane de LUCEY	32

II.4.3.1	formation d'une couche d'oxyde	32
II.4.3.2	conditions habituelles de non piqûration	33
II.4.3.3	initiation et propagation d'une piqûre	34
II.4.3.4	régime permanent	38
II.4.3.5	extension du modèle de la piqûration à des cas de corrosion différents	39
II.5	CORROSION DANS UN SOL	40
II.5.1	Définition d'un sol	41
II.5.2	Processus de corrosion dans les sols	42
II.5.3	Propriétés des sols en relation avec la corrosion	42
II.5.3.1	propriétés physiques	44
II.5.3.2	propriétés chimiques	45
II.5.3.3	l'environnement biologique	45
II.5.4	Méthodes d'études de la corrosion dans un sol	46
II.5.4.1	présentation générale	46
II.5.4.2	méthodes classiques d'études de la corrosion d'un matériau métallique dans un sol	46
II.5.4.3	limites des approches classiques	47
II.5.5	Corrosion dans les sols et vitesse de corrosion	48
II.5.5.1	cas de la corrosion des bronzes archéologiques enfouis	48
II.5.5.2	vitesse de corrosion des bronzes - conclusion	50
 CHAPITRE III : CARACTERISATION DES PRODUITS DE CORROSION DES BRONZES ARCHEOLOGIQUES : MICROSTRUCTURE ET COMPOSITION		55
III.1	PRESENTATION DU CORPUS ET DU SITE ARCHEOLOGIQUE	59
III.1.1	Présentation du corpus et stratégie d'échantillonnage	59
III.1.2	Présentation du site de Fort-Harrouard	59
III.1.3	Présentation du contexte d'enfouissement	60
III.2	METHODES D'INVESTIGATION	62
III.2.1	Caractérisation des surfaces corrodées apparentes	62
III.2.2	Caractérisation interne des couches de corrosion	62
III.2.3	Méthode d'étude des matériaux métalliques	63
III.2.4	Remarques sur la microanalyse X sur MEB	63
III.2.5	L'analyse en composantes principales (Approche géométrique de PEARSON)	64

III.3 CARACTERISATION DES SURFACES CORRODEES EXTERNES : RESULTATS	67
III.3.1 Aspects externes - présentation (Planche A)	67
III.3.2 Caractérisation et analyses élémentaires des produits de corrosion sur les surfaces corrodées d'aspect homogène	70
III.3.3 Exploitation des données de microanalyse X (composition élémentaire des surfaces externes résultant d'une corrosion généralisée uniforme)	72
III.3.3.1 relations entre les variables	72
III.3.3.2 analyse en composantes principales - relation entre la composition élémentaire des surfaces externes résultant d'une corrosion généralisée uniforme et leur aspect (couleur)	75
III.3.3.3 relation entre la composition de l'alliage et l'aspect des couches externes résultant d'une corrosion généralisée uniforme	80
III.3.4 Interprétation et discussion des résultats	86
III.4 CARACTERISATION DES PRODUITS ET STRUCTURES INTERNES DE CORROSION : RESULTATS	91
III.4.1 Présentation des objets étudiés et examen métallographique	91
III.4.1.1 présentation des échantillons	91
III.4.1.2 caractérisation microstructurale des alliages (Planche B)	94
III.4.2 Bronzes monophasés : caractérisation des structures internes de corrosion	97
III.4.2.1 microstructure type - corrosion généralisée uniforme (Planches C et D)	97
III.4.2.1.1 microstructure	97
III.4.2.1.2 composition élémentaire des altérations	98
III.4.2.1.3 écarts à la structure type	109
III.4.2.2 zones de corrosion localisée (Planches D et E)	111
III.4.2.2.1 piqûres, patelles et bubons	111
III.4.2.2.2 extension du cas de la piqûration	115
III.4.2.2.3 corrosion transgranulaire ou intergranulaire	116
III.4.2.3 bronze monophasé : interprétation des résultats - discussion	117
III.4.2.3.1 les différentes structures de corrosion - synthèse	118
III.4.2.3.2 validité des résultats et comportements des espèces chimiques	119
III.4.2.3.3 mécanisme qualitatif de la corrosion d'un bronze monophasé	126
III.4.3 Bronzes biphasés : caractérisation des structures internes de corrosion	128
III.4.3.1 microstructure (Planche F)	129
III.4.3.2 compositions élémentaires - microanalyse X sur MEB	132
III.4.3.2.1 cas des classes à teneurs élevées en élément Sn	133
III.4.3.2.2 autre cas	137
III.4.3.3 bronze biphasé : interprétation des résultats - discussion	138

III.5 DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSION	141
CHAPITRE IV : ETUDE ELECTROCHIMIQUE DU COMPORTEMENT A LA CORROSION DE BRONZES DE SYNTHESE	145
IV.1 CONDITIONS ET METHODES EXPERIMENTALES	145
IV.1.1 Présentation des échantillons - électrodes de travail	145
IV.1.2 Solutions aqueuses électrolytiques	146
IV.1.3 Voltampérométrie	147
IV.1.3.1 montage expérimental	147
IV.1.3.2 mesures et conditions opératoires	149
IV.1.4 Mesures d'impédance AC	150
IV.1.4.1 intérêt et théorie simplifiée de l'impédance électrochimique	150
IV.1.4.2 conditions opératoires	152
IV.2 RESULTATS	153
IV.2.1 Evolution du potentiel d'abandon en fonction du temps ($t < 2$ heures)	153
IV.2.2 Courbes potentiocinétiques $I=f(E)$	155
IV.2.2.1 milieu aqueux désaéré "peu agressif" (sans Cl ⁻)	155
IV.2.2.2 effet de l'oxygène (milieu aqueux aéré "peu agressif")	162
IV.2.2.3 rôle des chlorures (milieu "ASTM")	164
IV.2.3 Mesures d'impédance électrochimique (AC)	169
IV.3 INFLUENCE DU TEMPS	176
IV.3.1 Démarche expérimentale	176
IV.3.2 Résultats	176
IV.3.3 Interprétation	177
IV.4 DISCUSSION ET CONCLUSION	177

CHAPITRE V : SYNTHESE DES RESULTATS ET APPLICATIONS - VERS UN MODELE UNIFIE DE LA CORROSION DES BRONZES ANCIENS -	179
V.1 MODELE SIMPLIFIE DE LA CORROSION DES BRONZES ARCHEOLOGIQUES	179
V.1.1 Description	179
V.1.1.1 le mécanisme de base	181
V.1.1.2 le mécanisme de régulation à travers les composés de corrosion déjà formés	182
V.1.1.3 le "vieillissement" et/ou reprise	186
V.1.2 Discussion	187
V.2 APPLICATIONS ET PERSPECTIVES	190
V.2.1 Applications à la lecture archéologique des bronzes enfouis	190
V.2.1.1 informations d'ordre archéologique : position du problème	190
V.2.1.2 remarques	192
V.2.2 Applications à la conservation-restauration	193
V.2.2.1 bronzes corrodés : stabilité définitive ou évolution	193
V.2.2.2 la maladie du bronze et les traitements de stabilisation	195
CONCLUSION	197
BIBLIOGRAPHIE	199
ANNEXE I : résultat de microanalyses X sur MEB - structures internes des produits de corrosion (pdc).	206

INTRODUCTION

Ce mémoire traite de la corrosion de bronzes archéologiques enfouis dans un sol. Il s'agit d'une étude fondamentale en physico-chimie des matériaux qui s'inscrit dans un domaine plus vaste, celui de l'altération des métaux et alliages *anciens*, de natures variées - du Génie de la Bastille à une épingle de l'Age du Bronze - et soumis à un environnement corrosif *naturel*.

Pour tous ces objets se pose le problème crucial de leur **préservation**. A l'heure actuelle, en France, la situation frôle la catastrophe : croissance exponentielle du nombre d'objets mis au jour chaque année, mauvaises conditions de *stockage*, non exploitation scientifique de plus de la moitié des vestiges exhumés... Bien que nous assistions à une prise de conscience de l'urgence de la situation, et bien que la science de la conservation-restauration progresse - elle demeure cependant par trop *appliquée* -, la conservation de ces témoins matériels historiques est encore mal maîtrisée et les connaissances ne sont pas assez unifiées.

Le but de cette recherche est de mettre en évidence les mécanismes généraux de la corrosion des bronzes archéologiques, applicables à la majorité des cas observés. Il est indispensable, avant de vouloir préserver un vestige ancien, de connaître le matériau à conserver. En effet, les informations livrées par l'étude des altérations de surface - notamment au restaurateur qui effectue une véritable *micro-fouille* des surfaces - sont encore trop peu exploitées. De même, si aujourd'hui il existe de nombreux traitements de restauration des bronzes, le mode d'altération du matériau est peu connu - la corrosion d'un alliage Cu-Sn implique-t-elle une dissolution sélective du cuivre et/ou de l'étain ? -. Répondre à ce genre de questions permettra de rationaliser et de développer la lecture des altérations et la science de la conservation.

Mais toute recherche dans ce domaine est par nature complexe. Rappelons que par suite de leurs modes de fabrication et d'utilisation, puis de leur abandon, l'étude de l'altération des alliages archéologiques ne peut en aucune manière se ramener à un cas *classique* de corrosion de matériaux métalliques industriels.

Aussi, nous avons été amené à définir une méthodologie cohérente au regard des phénomènes de corrosion, adaptée à ce contexte rarement abordé et abordable, et se démarquant des approches *habituelles*.

Nous nous sommes donc limités à un corpus cohérent de bronzes archéologiques enfouis, mis au jour sur un même site : Fort-Harrouard (Eure-et-Loir). Nous avons pu ainsi nous affranchir d'un paramètre important, le milieu corrosif (le sol), puisque nous pouvons le considérer ici comme constant au regard des processus de corrosion.

De plus afin d'élargir notre démarche, nous avons étudié la corrosion de bronzes de synthèse par des méthodes électrochimiques classiques, dans le but de comparer les résultats obtenus à ceux de nos échantillons archéologiques.

La première partie de ce mémoire est en fait une introduction générale qui permet de situer notre travail dans un contexte plus large (position du problème, caractéristique des corrosions étudiées, méthodologie suivie, finalité de la recherche).

Dans l'optique de *faire le point* sur des problèmes de base mais finalement peu abordés dans la littérature, le second chapitre comprend un certain nombre de rappels bibliographiques. L'historique et les principaux résultats acquis seront bien sûr évoqués, mais nous mettrons aussi l'accent sur un phénomène de corrosion *localisée* particulièrement important : la piqûration. Enfin, nous aborderons la corrosion des matériaux métalliques archéologiques abandonnés dans un sol.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la corrosion de bronzes archéologiques enfouis. Nous avons considéré les structures externes et aussi les structures internes, en distinguant corrosion uniforme et corrosion localisée, et en regroupant les données obtenues par l'observation des microstructures d'une part et par l'analyse des compositions élémentaires d'autre part.

La quatrième partie concerne l'étude du comportement à la corrosion d'alliages Cu-Sn de synthèse, dans différents électrolytes aqueux standards. Le but est de mettre en évidence la dissolution préférentielle de l'un ou l'autre des constituants de l'alliage.

Enfin, le dernier chapitre exploite les informations des deux chapitres précédents. Il offre une synthèse des différentes approches du sujet et propose un modèle général de compréhension de la corrosion des bronzes archéologiques. Il pose un certain nombre de questions toujours en suspens au regard des applications possibles en conservation-restauration et en archéologie.

CHAPITRE I

CORROSION ET ARCHEOLOGIE : POURQUOI ET COMMENT ?

I.1 POSITION DU PROBLEME

I.1.1 objectif de l'étude

Cette étude est une recherche fondamentale sur la corrosion d'alliages Cu-Sn archéologiques provenant d'un sol, dans le but de comprendre les processus de corrosion et d'apprendre à lire les surfaces altérées, de définir leurs propriétés et de permettre leur préservation.

En effet, pour répondre aux perspectives de conservation-restauration et de connaissances archéologiques, il est nécessaire avant tout de caractériser et de comprendre ces corrosions d'un point de vue fondamental. C'est à dire ne plus s'intéresser à des cas individuels mais dégager les lois de la matière applicables au plus grand nombre.

Pour cela, il est important dans le cadre de notre étude d'adapter une démarche spécifique aux matériaux métalliques *anciens* (archéologiques et même contemporains - cas des statues de plein-air, par exemple).

De fait, ce travail n'est pas seulement une caractérisation physico-chimique de la matière, c'est aussi une réflexion scientifique plus large qui englobe et prend en considération de nombreux facteurs liés à la spécificité de ces vestiges métalliques. Ce type de recherche s'inscrit dans ce qui pourrait être une nouvelle branche de la science de la corrosion : la corrosion des matériaux métalliques anciens à dimension culturelle.

I.1.2 l'objet archéologique enfoui

Un objet archéologique est un document technologique, historique et parfois artistique. Les informations et connaissances qu'il transporte concernent plusieurs domaines scientifiques. Ceci s'applique tout autant au matériau métallique qu'aux surfaces corrodées. Pour le comprendre, il faut au préalable préciser l'objet de l'étude : *le vestige archéologique enfoui*.

Le tableau page suivante (tableau I.1) illustre schématiquement la "vie" d'un objet métallique enfoui. Il apparaît clairement que cette dernière comprend différentes *phases séparées* par trois *événements majeurs*. Ce sont les phases de *fabrication*, d'*utilisation*, d'*abandon* et de *post-découverte*, respectivement séparées par les événements "majeurs" : l'*objet "fini"*, l'*abandon*, et la *découverte* ou mise au jour. On définit la phase de post-découverte comme étant la période couvrant la vie de l'objet, de sa découverte à son étude actuelle. Et, on définit l'*abandon* comme étant l'événement traduisant le dernier rapport direct ou indirect de l'objet avec un être humain; l'abandon peut être volontaire ("destruction" ou dépôt rituel, par exemple) ou involontaire (perte de l'objet, incendie d'un habitat, ...). Cette notion pratique d'*abandon*, bien qu'imprécise, sera souvent considérée par la suite; elle sert souvent d'état de référence pour les restaurateurs.

A chaque étape, la surface de l'objet a enregistré les différents événements qui l'ont affectée, par exemple :

- avant la mise en service, un certain nombre de modifications de la surface sont directement reliées aux procédés technologiques et aux pratiques artisanales.
- l'état de la surface à l'abandon est fonction des conditions d'utilisation de l'objet ou de ses transformations, et par là même, il apporte des informations sur l'activité humaine; informations d'ordre technologique, culturel ou économique.
- à la mise au jour, la surface a été marquée par le contexte d'abandon et/ou le milieu d'enfouissement.

Les modifications de la surface sont donc directement liées à l'histoire de l'objet.

Après sa mise au jour et au moment de son étude, le mobilier métallique présente différentes possibilités d'altérations, dont la principale, la corrosion, est plus ou moins importante. Cette dernière a pu évoluer vers un nouvel état d'équilibre en fonction des conditions de "stockage".

Dans tous les cas, à chacune des phases de la vie de l'objet, les processus de corrosion sont influencés par les états antérieurs de la surface et modifient cette dernière au cours du temps.

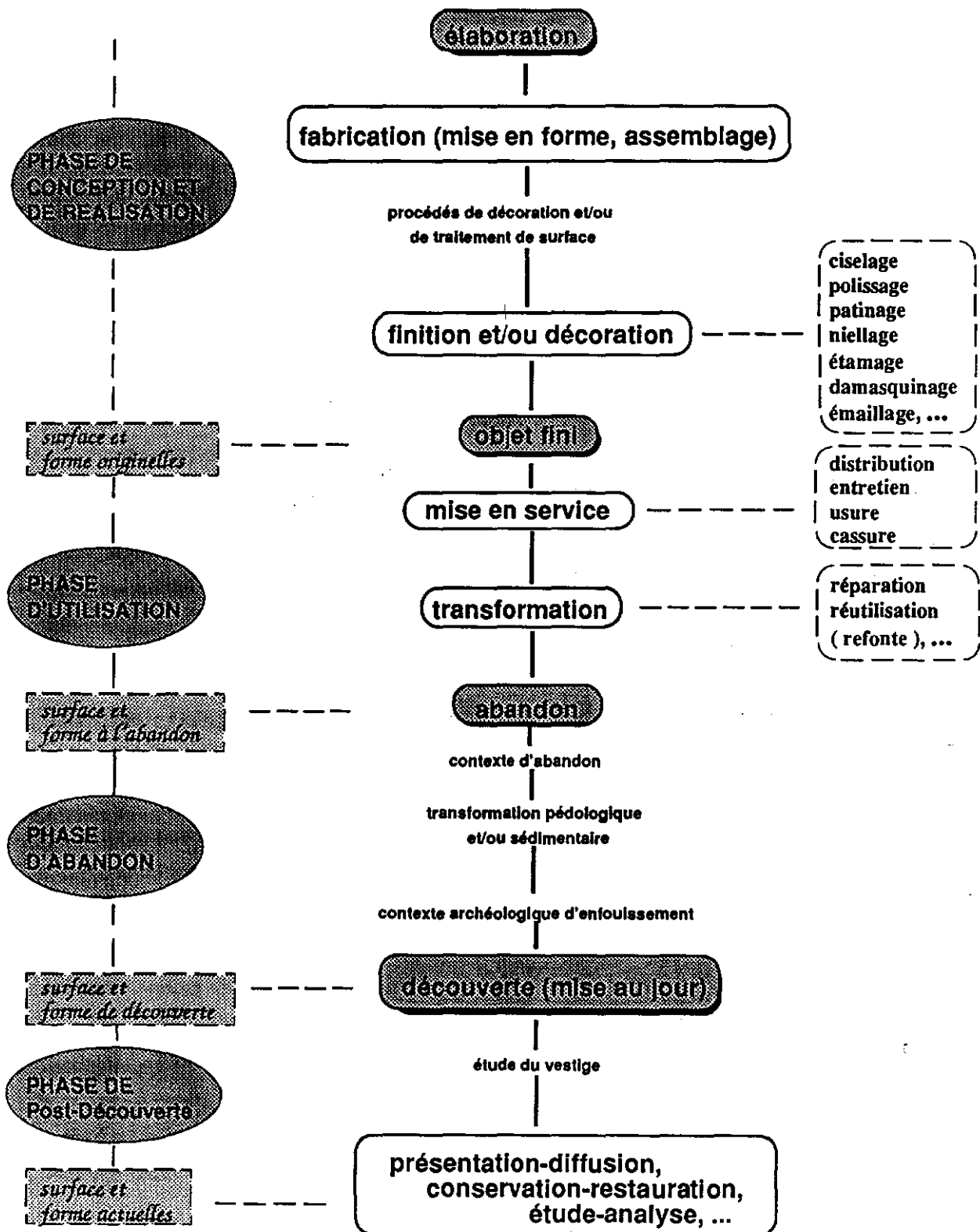
Par conséquent, il ne faut pas considérer la corrosion d'un vestige métallique "ancien" comme une simple altération passive à connotation négative, mais comme un témoin archéologique supplémentaire apporté par l'objet.

I.1.3 contexte général d'étude et conservation

Afin de cerner plus précisément le problème, rappelons quelques aspects du contexte général dans lequel s'inscrit cette recherche.

Depuis ces quinze dernières années, on assiste en France à un **accroissement exponentiel** du nombre de vestiges archéologiques mis au jour. Il existe un réel besoin de les préserver. En effet, on peut estimer (estimation optimiste!) que plus de la moitié des matériaux métalliques mis au jour chaque année en France ne sont pas exploités, soit par manque de moyens scientifiques, soit suite à la dégradation de ces vestiges dans leurs nouvelles conditions d'équilibre. En effet, la corrosion implique toujours une transformation et parfois une destruction du matériau originel, et ce de manière irréversible; si les processus de corrosion ne sont pas arrêtés, ils pourront aboutir à une minéralisation totale du matériau métallique.

tableau I.1 : schéma de la vie de l'objet métallique archéologique enfoui et des phases qui s'y rattachent.



En ce qui concerne la conservation-restauration, rappelons brièvement que la conservation d'un objet implique notamment sa préservation à court, moyen et long terme, et que la restauration est un événement dans le processus de conservation. En effet, la restauration d'un métal archéologique vise non seulement à stabiliser l'évolution des produits de corrosion, renforcer la cohésion d'un matériau dégradé (lacunes, minéralisation, perte de propriétés mécaniques, ...) mais a aussi pour but de révéler un certain nombre d'informations archéologiques à partir de la compréhension de la surface et de la forme de l'objet en cours de restauration (informations sur le décor, la technologie de fabrication, l'utilisation, ...). La restauration d'objets archéologiques métalliques est donc en quelque sorte une *micro-fouille* [46] d'un matériau qui a souvent perdu sa cohérence, et dont la surface et la forme ont été déformées par un ensemble d'altérations, dont la principale est la corrosion.

A cela s'ajoute le problème de la fiabilité des traitements de restauration. Etant données les mauvaises conditions de conservation dans de trop nombreux musées ou dépôts archéologiques, un certain nombre de traitements de restauration nécessitent d'être réitérés après seulement quelques années. Enfin, au réel besoin de développer des recherches fondamentales s'ajoute un intérêt croissant et une demande accrue, de la part des milieux concernés, pour de futurs procédés de conservation plus rapides, plus fiables mais aussi moins coûteux. La connaissance du matériau métallique et de son altération devrait alors permettre le développement de traitements préventifs ou curatifs, basés sur la connaissance du matériau corrodé et de ses propriétés. Il serait alors envisageable de rationaliser les traitements, d'en diminuer le coût et la durée. Un tel objectif nous obligerait aussi à définir une politique cohérente de sauvegarde de cette mémoire matérielle.

Enfin, si cette présentation du cadre général dans lequel s'inscrit ce mémoire souligne l'importance des perspectives de ce type d'études, il n'en reste pas moins vrai que très peu de travaux conséquents existent. Ils sont le fait de quelques équipes étrangères et en France presque tout est à entreprendre.

1.1.4 la corrosion d'objets métalliques archéologiques : spécificités et limites

En ce qui concerne le milieu corrosif - le sol - les conditions d'enfouissement de l'objet ont évolué au cours du temps. Le sol archéologique à l'instant d'abandon du matériau métallique n'est plus celui de sa découverte : le sol s'est modifié, le climat et les activités sur le site ont changé. Le sol actuel n'est donc pas significatif des conditions de corrosion au cours de la période d'enfouissement de l'objet. A cela s'ajoute un manque de connaissances fondamentales sur le comportement à la corrosion d'alliages Cu-Sn dans des milieux corrosifs simples et a fortiori dans un sol.

De plus, les produits de corrosion, une fois l'objet sorti de terre, ont pu évoluer vers des états énergétiquement plus stables (cas de la maladie du bronze par exemple).

Aussi, afin d'éviter certains écueils, la caractérisation du milieu de découverte (site du Fort-Harrouard) et le comportement à la corrosion des bronzes dans un sol similaire ou reconstitué ont été volontairement limités et peu développés.

Cependant, il est généralement supposé que l'effet du sol sur les processus de corrosion, pendant la phase d'abandon, est le phénomène majeur qui a tendance à éclipser les autres modifications de la surface, bien qu'il soit probablement influencé par les différents états antérieurs. Aussi, on supposera a priori que les composés de corrosion ont été exclusivement formés pendant la phase d'abandon.

La caractérisation et la compréhension de l'état actuel du système "surface corrodée" sont à la base de toute étude dans ce domaine. De fait, l'étude des phénomènes de corrosion des vestiges métalliques archéologiques enfouis ne peut s'envisager raisonnablement qu'à partir de la compréhension de la nature réelle des altérations actuelles et de leurs conditions générales de formation.

Par ailleurs pour les études *classiques* de processus de corrosion, le temps est un paramètre majeur. Or les matériaux métalliques archéologiques, au moment de leur mise au jour, présentent la particularité d'avoir atteint un état d'équilibre avec le milieu corrosif sol. Ceci signifie que le paramètre temps n'est plus un paramètre majeur dans le cadre de notre étude. C'est à dire que l'on étudie des systèmes dont l'inertie chimique a été établie, même s'ils ne sont pas thermodynamiquement stables. Cette spécificité des matériaux métalliques archéologiques les distingue des matériaux *modernes*.

I.2 METHODOLOGIE GENERALE

Etant donné la finalité de ce type d'étude et la particularité des matériaux étudiés, il est nécessaire d'avoir une approche globale du sujet et de définir une méthodologie rigoureuse. C'est à dire :

- préciser une stratégie de sélection du corpus d'objets (objets sacrificiels, cohérents au regard des phénomènes de corrosion, limitation des paramètres d'études),
- considérer autant l'aspect externe que l'aspect interne des altérations, en relation avec le substrat métallique,
- caractériser les composés de corrosion en fonction de leurs compositions et de leurs microstructures, afin de mettre en évidence les mécanismes généraux de corrosion.

Aussi, notre démarche d'étude se caractérise par la confrontation de deux approches des phénomènes de corrosion (étude de structures de composés de corrosion ayant atteint un état d'inertie chimique d'une part, d'autre part démarche classique d'étude d'alliages Cu-Sn de synthèse) et par l'utilisation de méthodes d'investigation complémentaires. Nous avons donc envisagé deux approches :

- la première considère la corrosion de bronzes anciens,
- la seconde vise à caractériser le comportement à la corrosion de bronzes de synthèse,

Le tableau suivant (tableau I.2) schématise notre démarche.

La sélection des objets - il est important de le souligner, et c'est une des spécificités de cette étude - a permis de poser comme paramètres "variables" : l'état de corrosion et la composition de l'alliage (variation de la teneur en Sn entre 4% et 24%).

Le milieu d'enfouissement, la chronologie et la forme des objets sont considérés comme des paramètres "fixes", assimilables en première approximation à des "constantes".

Par ailleurs, l'influence du milieu de stockage après la découverte des objets a été considérée comme négligeable; les corrosions étudiées ne présentaient pas de processus évolutifs apparents (absence de desquamation et de corrosion cyclique).

Une présentation détaillée du corpus sera donnée au chapitre III. La démarche expérimentale concernant le comportement à la corrosion de bronzes de synthèse sera présentée au chapitre IV.

La caractérisation des matériaux métalliques et des produits de corrosion a nécessité l'emploi de plusieurs méthodes d'investigation : méthodes d'observation, d'analyse, de caractérisation mécanique, électrochimique et analyse de données. Les caractéristiques de ces dernières sont données dans le tableau II.3. Leurs principes et limites seront brièvement exposés par la suite.

Concernant la caractérisation des produits de corrosion, le but est de dégager la succession des processus qui sont intervenus et de remonter aux mécanismes de corrosion. Les données d'analyse par microanalyse X sur MEB ont été exploitées par un traitement informatique d'analyses de données et notamment par l'analyse en composantes principales (ACP). Cette dernière, jamais encore utilisée dans ce domaine, s'adapte particulièrement bien à ce cadre d'étude, d'autant mieux que les produits de corrosion (pdc) présentent de nombreuses variations de composition: un nombre statistique suffisant d'analyses est alors nécessaire pour caractériser les phénomènes de corrosion.

Enfin, du fait de l'absence quasi-totale de travaux de recherche en science fondamentale, seule une approche qualitative des mécanismes de corrosion a pu être proposée.

tableau I.2 : présentation de la démarche d'étude

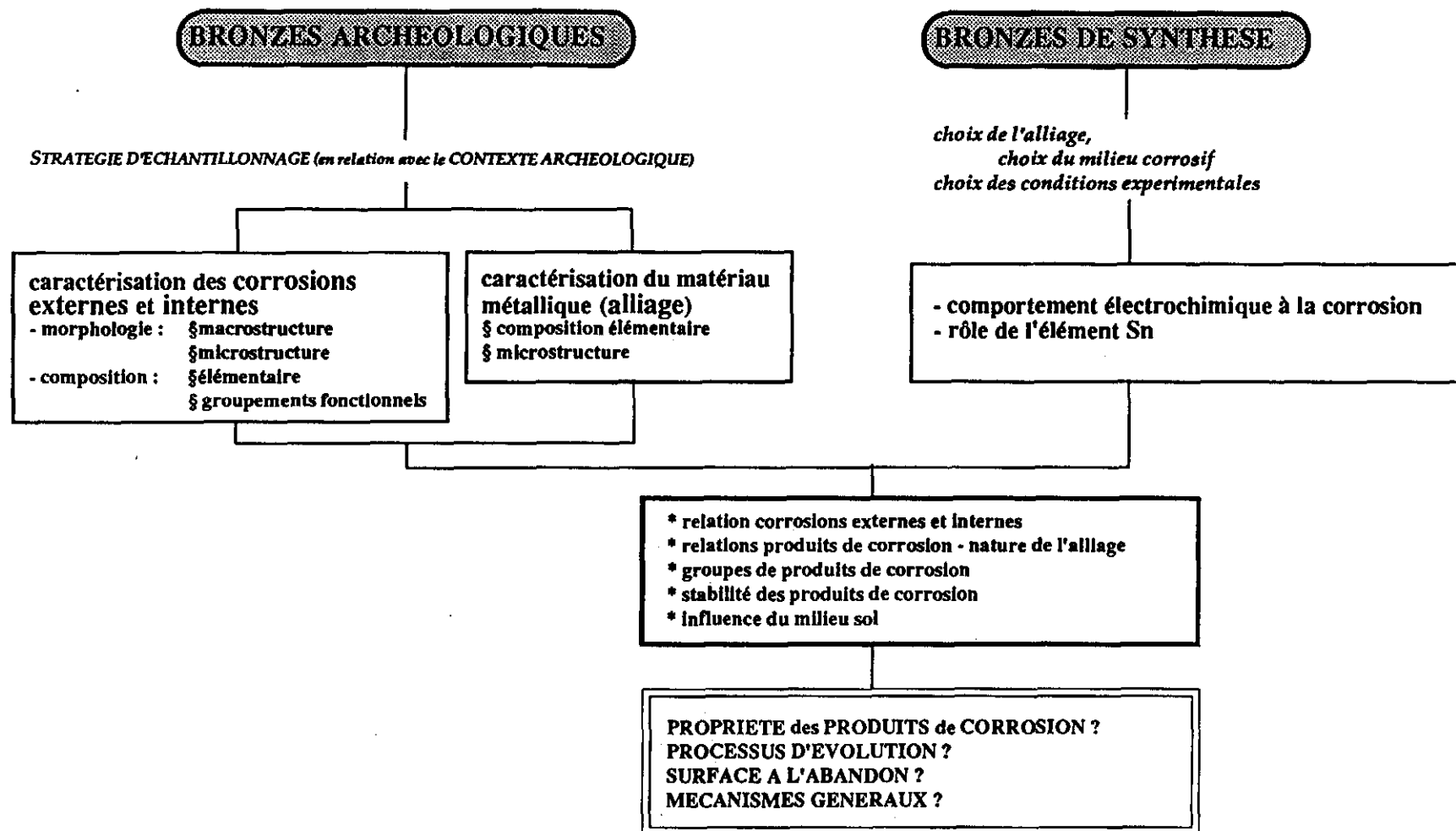


tableau 1.3 : caractéristiques des phénomènes ou grandeurs observés en fonction des méthodes d'investigation

METHODES D'INVESTIGATION	PHENOMENES OBSERVES, GRANDEURS MEASUREES	APPAREILLAGES UTILISES
<i>observation :</i>		
loupe binoculaire	macrostructure des corrosions externes	Olympus (x 2,5 à x 30)
microscopie optique	microstructure de l'alliage et des corrosions internes	Microscope métallographique inversé ZEISS ICM 405 (x 50 à 1.000)
microscopie électronique à balayage (MEB)	microstructure de l'alliage, des corrosions externes et internes	Microscope électronique JEOL JSM 840 (x 12 à 30.000)
<i>analyse élémentaire :</i>		
spectrométrie d'émission dans l'UV à plasma d'argon	composition élémentaire du métal sain	Spectromètre SPECTRAMETRICS SPECTRASPAN IIIA
microanalyse X sur MEB	composition des produits de corrosion et de l'alliage	Spectrométrie sélective en énergie (Si-Li), programme SYSTEM 5000 de ORTEC
<i>analyse groupements fonctionnels et composés cristallins :</i>		
diffraction des rayons X	composé cristallin non amorphe	chambre Debye-Scherrer
spectrométrie infra-rouge	groupements fonctionnels (produits de corrosion)	Spectromètre PERKIN ELMER IRTF 1750
<i>caractérisation propriété mécanique :</i>		
microdureté	caractérisation de la dureté de l'alliage et des produits de corrosion	Microduremètre SHIMADZU HMV 2000
<i>méthodes électrochimiques :</i>		
voltampérométrie	mesure de l'intensité de courant en fonction du potentiel	cf Chapitre III
impédancemétrie en courant alternatif	mesure des capacités des couches de corrosion et des résistances du circuit	cf Chapitre III
<i>analyse de données :</i>		
traitement informatique et statistique descriptive	groupes de produits de corrosion, processus d'évolution des structures de corrosion	logiciel STATGRAPHICS

CHAPITRE II

BILAN BIBLIOGRAPHIQUE

Un alliage base cuivre a la particularité de pouvoir former, dans de nombreux milieux corrosifs *naturels*, une couche protectrice plaisante à regarder et signe d'ancienneté : la *patine*. A tel point qu'il n'est pas rare d'entendre dire que la couleur d'un bronze est verte ou marron, ou que tous les matériaux métalliques anciens de couleur verte sont des bronzes. Notre vision contemporaine est encore fortement influencée par cette mode de l'*Antique* qui s'est développée depuis la Renaissance jusqu'au XX siècle. Pour conférer un caractère d'ancienneté à un objet base cuivre, de nombreux procédés de mise en couleur des surfaces métalliques par des traitements physiques ou chimiques ont été développés et sont encore appliqués. Il s'agit des procédés de patination artificielle. D'autre part, il semblerait qu'aux périodes protohistoriques, l'aspect esthétique recherché était autre. L'éclat métallique et la couleur de l'alliage, doré pour les bronzes, devaient seuls conférer aux objets métalliques l'aspect souhaité.

De fait, le terme *patine* peut avoir plusieurs sens : il peut désigner aussi bien la patine naturelle (les produits de corrosion résultant d'interactions multiples entre le matériau métallique et l'environnement corrosif au cours du temps) que la patine artificielle (mise en couleur de la surface métallique par des traitements de surface appropriés). La distinction entre ces deux sens n'apparaît pas toujours dans un grand nombre de publications et parfois, une certaine ambiguïté peut en résulter. Dans notre cas, l'emploi de ce terme se référera au sens de *patine naturelle*.

La première partie de ce bilan bibliographique est un bref exposé de l'histoire des études et recherches sur la corrosion des bronzes anciens.

Puis, l'état des connaissances sur la corrosion des bronzes et sur leurs propriétés physiques et chimiques sera présenté : l'accent sera mis sur les compositions et morphologies des produits de corrosion. Nous verrons ainsi qu'il existe un modèle *officiel* de la structure corrodée des alliages Cu-Sn archéologiques, mais aussi un grand nombre de cas particuliers, souvent dénommés *cas inhabituels*. Le cas important de la corrosion cyclique (corrosion active) des bronzes sera ensuite développé. Enfin, des données sur la corrosion du cuivre et de nuances de bronze dans un sol constitueront la dernière partie de ce bilan bibliographique.

II.1 HISTORIQUE

Ce paragraphe a pour but de préciser l'évolution des recherches effectuées jusqu'à nos jours. On privilégiera les grandes orientations au détriment, sans doute, d'une information plus détaillée de travaux marquants. Une importante compilation portant sur la composition et la structure des patines naturelles a été réalisée par LEWIN et ALEXANDER en 1968 [1]. Elle comporte trois parties dont une concerne le cuivre et ses alliages.

Parmi les premiers auteurs qui abordèrent l'étude de la corrosion des bronzes, il faut citer CHEVREUL [2] qui caractérisa, à partir d'un corpus de statuettes en bronze du *Sérapéum égyptien*, les stratifications et la composition chimique des produits de corrosion (pdc). Ce fut également le premier, à notre connaissance, qui proposa une méthode de traitement par réduction des produits de corrosion sous l'action de l'hydrogène *dans une cloche chauffée au rouge sombre*.

Les travaux de BERTHELOT [3] puis de ROSENBERG [4] montrèrent l'importance d'une approche physico-chimique pour la compréhension des altérations du matériel enfoui *au sein de la terre*. ROSENBERG proposa d'ailleurs une méthode simple de déchloruration locale par contact galvanique en présence d'un électrolyte d'agar-agar, de glycérine et d'eau.

Les recherches se portèrent ensuite sur l'étude des microstructures et des compositions par analyses métallographique et chimique ([5],[6]) et sur les problèmes de conservation des objets altérés [5]. Mis à part les études de VERNON [7] au début des années 1930 sur la corrosion en milieu atmosphérique, la grande majorité des travaux jusqu'au début des années 1970 s'attacha essentiellement à caractériser les minéraux cristallins présents dans les couches de corrosion. GETTENS [8],[9], FRONDEL [10], OTTO [11],[12] apportèrent une contribution importante à la connaissance des produits d'altération par la diffraction des rayons X.

L'objectif principal visait à définir des critères d'authentification et de datation. Ainsi, les présences de corrosion intergranulaire et de cuprite ont été citées comme des critères déterminants d'authentification par de nombreux auteurs [1 p. 206],[13].

Conjointement, les premières explications des manifestations de corrosion localisée (la *maladie du bronze*) et les premiers procédés de conservation-restauration furent mis au point pour y remédier (ORGAN [14;15], JEDRZEJWESKA [16], MARABELLI [17]). Le manuel de PLENDERLEITH publié en 1962 [18] et celui de l'UNESCO "la conservation des biens culturels" [19] sont encore des références de base dans ce domaine.

Donc jusque vers le début des années 1970, les recherches ont été essentiellement de nature appliquée et orientées principalement vers les problèmes d'authentification. Il en résulte que l'étude des processus et des mécanismes de corrosion a été peu abordée ou trop souvent perdue de vue par de nombreux auteurs. Le plus souvent, les travaux ont été menés à partir d'objets non caractérisés sur le plan scientifique : caractérisation incomplète du métal et des corrosions externes et internes, ou même d'un point de vue archéologique : comparaison de *beaux* cas isolés, hétérogènes en provenance, environnement corrosif inconnu ou non considéré, métallurgie et nature d'alliages différentes et/ou tailles des objets non comparables, ...

De fait ces travaux sont des études de cas peu exploitables scientifiquement pour comprendre la nature des processus de corrosion ou même préciser la nature exacte des altérations. Fait significatif, le terme *corrosion* s'estompe des titres de publication au profit du mot *patine*. Ce mot *patine* est d'ailleurs à l'origine de bien des confusions qui règnent encore dans certains milieux; on peut à ce propos citer le trait d'humour de ORGAN dans FRANCE-LANORD [20 p.10] : "si l'altération qui recouvre la surface de l'objet a une apparence esthétique, c'est de la patine; si elle est vilaine, c'est de la corrosion".

Néanmoins, dès les années 1950, un petit nombre d'auteurs se réfère à la science de la corrosion. CUSHING en 1965 [21] rappelle les grands principes qui régissent les phénomènes et les types de corrosion des matériaux métalliques modernes. STAMBOLOV [22] dans un important ouvrage sur la corrosion et la conservation des antiquités métalliques s'attache à définir les principes fondamentaux de la corrosion en soulignant l'importance du milieu corrosif (air, liquide, sol) avant de considérer le cas des métaux archéologiques.

Puis, à partir des années 1970, un développement des relations entre le domaine des sciences des matériaux et le monde des scientifiques de musée s'établit. Par exemple, LEIDHEISER dans [23] mentionne les travaux de COLLINS et de GETTENS sur la composition des patines de bronzes chinois. Le séminaire international du *National Bureau of Standards* de mars 1976 (NBS 479) [24], sur la corrosion et les objets métalliques anciens, réunissant conservateurs-restaurateurs, archéologues et scientifiques, est considéré comme à la base des recherches actuelles en science fondamentale. Depuis, l'application de nouvelles techniques aux problèmes de caractérisation des altérations a permis de définir de nouvelles orientations et de développer la recherche en conservation : spectrométrie infra-rouge [25;26;27], spectroscopie des électrons Auger [28;29], chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/MS) [30;31], microsonde RAMAN [32;33], spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) [34], microscopie électronique à balayage (MEB) couplée avec un microanalyseur X [34;35;36;37].

Actuellement, deux grands axes de recherche sur la corrosion de métaux anciens base cuivre sont prédominants. Le premier, sur la corrosion et la conservation des alliages base cuivre en milieu atmosphérique, a fait l'objet de nombreux travaux [30;38;39]. Un numéro spécial de la revue *Corrosion Science* traite d'une manière très complète le cas de la corrosion du cuivre. Les auteurs proposent, à partir de la caractérisation des altérations, un certain nombre de mécanismes réactionnels en fonction de nombreux paramètres du milieu atmosphérique. De nombreuses références bibliographiques sont données à la fin de chaque article, incluant la restauration et la conservation des monuments métalliques en milieu atmosphérique [40]. Le second axe de recherche porte sur la corrosion marine d'alliages base cuivre en vue d'applications aux traitements de déchloration [41;42;43].

Aussi, en ce qui concerne la corrosion des bronzes enfouis dans un sol, les références scientifiques à notre disposition sont essentiellement le fruit de travaux d'avant 1976; peu d'études fondamentales ont été réalisées depuis, les études plus récentes sont essentiellement de nature appliquée. Ces nouvelles recherches

admettent les résultats de base précédemment acquis sans les remettre en cause ni en vérifier la validité, bien qu'il apparaisse une certaine dichotomie entre la théorie proposée et la réalité des altérations mises en évidence lors de la restauration d'objets issus d'un sol.

Enfin, on notera que si un plus grand nombre d'études se réfèrent au domaine des sciences exactes, la plupart ne mentionnent que les conditions théoriques de corrosion des matériaux métalliques récents et rarissimes sont les articles essayant d'appliquer ces principes théoriques au cas spécifique des bronzes anciens.

II.2 PRODUITS D'ALTERATION

L'identification des produits d'altération de bronzes anciens a fait l'objet de nombreuses études [8],[9] et [57]. Ce n'est pas le but de ce mémoire. Aussi, le propos de ce paragraphe est de présenter brièvement les produits de corrosion rencontrés et identifiés sur les altérations de bronzes ou cuivres anciens. Nous nous référons plus particulièrement aux articles de GRAEDEL [45],[56],[58] et à celui de TURGOOSE [59].

Les études par diffraction X ont depuis de nombreuses années permis l'identification des constituants minéraux majoritaires. Il s'agit principalement de composés du cuivre, qui pour des raisons pratiques de nomenclature ont souvent été assimilés aux minéraux d'origine géologique.

Rappelons qu'un produit de corrosion est la résultante d'interactions multiples entre un milieu corrosif et un matériau métallique selon des conditions et processus physico-chimiques généralement non similaires à ceux des minéraux géologiques. Il en résulte d'éventuelles différences de composition et de propriétés physico-chimiques entre les produits de corrosion et les minéraux géologiques; ceci sera mis en évidence lors de notre étude au chapitre III, et nous verrons l'exploitation que l'on peut en faire.

Les produits de corrosion de bronzes sont d'une importante complexité et diversité chimique. Ils contiennent un grand nombre de composés insolubles ou peu solubles essentiellement fonction de leur(s) environnement(s) plus que de la nature de l'alliage. Un certain nombre de composés solubles dans l'eau ou dans les acides faibles sont également présents [58], auxquelles s'ajoutent des espèces chimiques mal déterminées, souvent par manque de composés de référence non géologiques.

Des travaux récents [30],[31] ont montré toute l'importance d'utiliser d'autres techniques d'analyse, notamment afin d'identifier les composés organiques présents et les propriétés des minéraux résultant de la corrosion; aspects totalement méconnus et inexplorés mais pourtant fondamentaux tant pour la compréhension des phénomènes de corrosion que pour les applications à la conservation-restauration.

Le tableau II.1 regroupe les produits de corrosion identifiés sur les bronzes anciens, et certaines caractéristiques physiques et chimiques des minéraux géologiques assimilés. Les erreurs probables sur les valeurs ne sont pas définies; certaines sont connues avec une grande précision, d'autres non. Toutes les données sont sujettes à une révision constante.

Dans ce tableau, les composés d'altération sont également donnés en fonction de leur fréquence d'observation selon l'environnement corrosif. Par esprit de simplification, nous avons distingué trois types de milieux : milieu atmosphérique, milieu marin, et milieu aqueux non marin ("sol"); il serait plus rigoureux d'introduire un certain nombre de subdivisions (milieu atmosphérique rural, urbain et côtier,...) mais ceci sortirait du cadre de cet exposé. Un certain nombre de composés présents dans les couches de corrosion n'ont pas été cités. Il s'agit de composés non métalliques : particules atmosphériques, dépôts calcaires, grains de quartz, ...

Le coefficient d'expansion théorique ξ a également été calculé pour un grand nombre de composés. Il est défini par :

$$(2.1) \quad \xi = \frac{\text{volume molaire du composé } M_xA_yB_z}{x \cdot \text{volume molaire de } M}$$

Cette donnée théorique traduit l'accroissement de volume du produit de corrosion par rapport au métal M consommé (par exemple, un même nombre d'atomes de Cu dans la malachite sera présent dans un volume moyen 3,9 fois plus grand que le même nombre d'atomes de cuivre dans le métal cuivre). Elle est surtout adaptée pour les phénomènes de corrosion sèche où l'importance des contraintes mécaniques macroscopiques entre le métal et le composé d'oxydation est, en première approximation, proportionnelle au coefficient d'expansion volumique et à l'épaisseur de la pellicule d'oxyde [66 p.1797]. Cependant, elle souligne que tous ces composés sont plus volumineux que les métaux sur lesquels ils se forment (Cu ou Sn). Certains composés ($1 < \xi < 2$) peuvent avoir un effet protecteur (limitation des phénomènes de diffusion et d'échanges avec le milieu corrosif) ou au contraire accélérateur de la corrosion ($\xi > 2$) suite à la création de contraintes mécaniques au sein des altérations. Ce dernier point a été observé sur certaines morphologies d'altérations [34]. Le coefficient d'expansion, bien que d'un sens physique limité pour les cas de corrosion en milieu aqueux, apparaît comme une donnée utile et simple qui illustre clairement l'importance des contraintes mécaniques au sein des altérations.

Les conditions de formation des composés de corrosion ne seront pas discutées ici. Le lecteur pourra se référer aux articles déjà mentionnés ainsi qu'à GARRELS et CHRIST [60], et à POURBAIX [61;62 p. 121-134 et 327-332;63]. Des données thermodynamiques de formation de ces produits pourront être consultées dans [64] et dans les références précédemment citées. Il s'agit essentiellement de données sur les composés du cuivre. Peu sont disponibles sur les composés de l'étain pour lesquels il existe une lacune de références bibliographiques.

Par ailleurs il faut mentionner que nombre de ces produits ont été caractérisés après stockage des objets dans des réserves. Les altérations ont pu évoluer vers des états énergétiquement plus stables dans les nouvelles conditions d'environnement. Certaines distorsions peuvent ainsi apparaître entre la réalité des corrosions au moment de la mise au jour (cas des objets archéologiques) et au moment de leur étude. Cela est surtout vrai pour certains composés chlorurés du cuivre.

On remarquera, d'après le tableau II.1, le petit nombre de composés d'étain identifiés et l'absence de composés mixtes du cuivre et de l'étain. Ce fait est important, il pourrait résulter de la méconnaissance des

tableau II.1 : produits de corrosion - bronzes anciens (Cu-Sn)

composé	formule	minéral naturel	milieu #			couleur	solubilité □	dureté (MOHS)	densité	point de fusion (°C)	système cristallin	fiche JCPDS	ξ @
			at.	ma.	sol								
Oxydes													
oxyde cuivreux (I)	Cu ₂ O	cuprite	+++	+++	+++	rouge	ie, sa	3,5 - 4	6,0 à 6,21	1235	cubique	5.667	1,66 ± 0,03
oxyde cuivrique (II)	CuO	ténorite	r.	r.	r.	noir	ie, sa	3 - 4	5,8 à 6,4	1326	monoclinique	5.661	1,8 ± 0,1
oxyde mixte de cuivre	Cu ₄ O ₃	paramélachonite	-	-	r.	noir	ie, sa	-	6,1	-	monoclinique	3.879	1,8 ± 0,1
oxyde stanneux (II)	SnO	romarchite	-	-	r.	noir	ie, sa	-	6,4 à 6,45	1080	quadratique	7.195	1,28 ± 0,02
oxyde stanneux hydraté (II)	5SnO.2H ₂ O	hydromarchite	-	-	r.	noir à gris	ie, sa	-	-	-	-	14.140	-
oxyde stannique (IV)	SnO ₂	cassitérite	+	+	+	gris à jaune	ie, sa	6 - 7	6,95 à 7,03	1127	quadratique	21.1250	1,33 ± 0,02
oxyde stannique hydraté (IV)	SnO ₂ .nH ₂ O	acide stannique	-	+	+	gris à bic-jne	ie, ia(b), sa(a)	-	-	-	amorphe	-	-
Sulfures													
sulfure de cuivre (I)	Cu ₂ S	chalcocite ^m	-	++	r.	gris	ie, sa	2,5 - 3	5,6 à 5,8	1100	orthorombique	9.328	2,0 ± 0,1
sulfure de cuivre	Cu ₉ S ₅	dijenite	-	+	r.	bleu à noir	ie, sa	2,5 - 3	5,5 à 5,7	-	pseudocubique	9.64	2,05 ± 0,05
sulfure de cuivre	Cu ₃₁ S ₁₆	djuriéite	-	+	r.	gris à blanc	ie, sa	2,5 - 3	5,5 à 5,8	-	monoclinique	17.449	2,0 ± 0,1
sulfure de cuivre (II)	CuS	covellite ^m	-	++	r.	bleu foncé	ie, sa	1,5 - 2	4,6 à 4,7	220 ±	hexagonal	6.464	2,90 ± 0,02
sulfure d'étain (II)	SnS	herzenbergite	-	r.	-	noir à gris	ie, sa	-	5,15 à 5,25	882	cub., mon.	14.620	1,78 ± 0,02
Sulfates													
sulfate basique de Cu (II)	Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄	antlérite	++	-	-	vert	ie, sa	3,5	3,87 à 3,94	300 ±	orthorombique	7.407	4,27 ± 0,04
sulfate basique de Cu (II)	Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆	brochantite	+++	-	r.	vert sombre	ie, sa	3,5 - 4	3,8 à 3,9	300 ±	monoclinique	13.398	4,15 ± 0,05
sulfate basique hydraté de Cu	(II)Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆ .H ₂ O	posnjakite ^A	r.	-	-	bleu à vert	ie, sa	2 - 3	3,4	-	monoclinique	20.364	4,87 ± 0,05
oxy-sulfate de Sn (II)	Sn ₃ O ₂ SO ₄	-	-	r.	-	-	-	-	-	-	-	23.1469	-
Chlorures													
chlorure cuivreux (I)	CuCl	nantokite	+	+	+	blanc cireux	ie, sa	2 - 2,5	4,14	430	cubique	6.344	3,37
chlorure stanneux (II)	SnCl ₂	-	-	r.	-	blanc	se, sa	-	3,9 à 4,0	246	rhomboédrique	-	2,95 ± 0,05
chlorure basique de Cu (II)	Cu ₂ Cl(OH) ₃	atacamite	++	++	++	vert olive	ie, sa	3 - 3,5	3,7 à 3,9	-H ₂ O, 250	orthorombique	25.269	4,0 ± 0,1
chlorure basique de Cu (II)	Cu ₂ Cl(OH) ₃	paratacamite	++	++	++	vert olive	ie, sa	3 - 3,5	3,7 à 3,9	-H ₂ O, 250	hexagonal	19.389	4,0 ± 0,1
chlorure basique de Cu (II)	Cu ₄ Cl ₂ (OH) ₆ .3H ₂ O	botallackite	+	-	r.	vert olive	ie, sa	3 - 3,5	3,7 à 3,9	-H ₂ O, 250	monoclinique	8.088	4,0 ± 0,1
chlorure basique hydraté de Cu(II)	Cu(OH,Cl) ₂ .2H ₂ O	calumétite	r.	-	-	vert	-	-	-	-H ₂ O, 250	-	15.669	-
chlorure basique de Sn	Sn ₂ OCl(?)	-	-	r.	-	-	-	-	-	-H ₂ O, 250	monoclinique	4.193	4,0 ± 0,1
Carbonates													
carbonate basique de Cu (II)	Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂	malachite	++	+	+++	vert	ie, sa	3,5 - 4,5	3,9 à 4,1	d. 200	monoclinique	10.339	3,9 ± 0,1
carbonate basique de Cu (II)	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	azurite	+	-	+	bleu azur	ie, sa	3,5 - 4	3,7 à 3,9	d. 220	monoclinique	11.682	4,3 ± 0,1

Tableau II.1 (suite) : produits de corrosion - bronzes anciens (Cu-Sn)

composé	formule	minéral naturel	milieu #			couleur	solubilité □	dureté (MOHS)	densité	♦ point de fusion (°C)	système cristallin	● fiche JCPDS	ξ @
			at.	ma.	sol								
Nitrates													
nitrate basique de Cu (II)	$\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$	gerhardite ^A	r.	-	-	vert	ie, sa	-	-	-	orthorombique	14.687	-
Phosphates													
phosphate basique de Cu	$\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$	libéthénite	-	-	r.	vert olive	ie, sa	2 - 4	3,9 à 4,0	-	orthorombique	8.107	4,3 ± 0,1
idem (hydraté)	$\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	pseudomalachite	-	-	r.	vert sombre	ie, sa	4,5	4,3 à 4,4	-	monoclinique	13.28	3,65 ± 0,05
Silicates													
silicate de Cu (hydraté)	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	chrysooïte	-	-	r.	vert à bleu	ie, sa	2 - 4	2,0 à 2,2	-	hex., ou amorphe	3.129	11,8 ± 0,2
silicate de Sn	Sn.... (?)	arandisite	-	-	r.	bleu	ie, sa	-	-	-	-	-	-
Mixtes													
carbonate basique de Cu et Na(h)	$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	chalconatronite	-	-	r.	bleu vert	sa	-	2,27	-	monoclinique	12.1458	15,2
-	$\text{Cu}_{19}\text{Cl}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{32} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	connellite	-	-	r.	vert bleu clair	ie, sa	3	3,4	-	hexagonal	6.135	4,4 ± 0,1
-	$\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	samplélite	-	-	r.	vert pâle	-	-	-	-	-	11.349	-
Organiques													
acétate de cuivre*	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	vert de gris	+	-	-	vert	i à se, sa	-	1,9 ±	-	ortho., hex. ou am.	-	-
formate de cuivre* (II)	$\text{Cu}_3(\text{HCO}_2)_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	+	-	-	vert	se, sa	-	-	-	-	-	-
oxalate de cuivre* (II)	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-	+	-	-	vert	ie, sa	-	-	-	-	-	-

at. : milieu atmosphérique, ma. : milieu marin, sol : milieu aqueux et sol / +++ : très fréquent, ++ : fréquent, + : peu fréquent, r. : rare.
 □ solubilité à température ambiante avec ou sans décomposition / (s.) soluble, (i.) insoluble, (e.) eau, (a.) acides forts.

* plus composés additionnels de différentes stoechiométries ou de formules chimiques autres.

^A composé considéré comme lié à une corrosion récente ou à une évolution récente de celle-ci.

** chalcocite ou chalcosine, covellite ou covelline.

● numéro du Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

♦ d'après "The Handbooks of Chemistry and Physics".

@ coefficient d'expansion calculé comme le rapport : (volume molaire du composé minéral) / (volume molaire du métal consommé)

composés minéraux de l'étain et souligner que ces derniers ne sont pas facilement caractérisables à partir des moyens d'investigation classiquement employés. Il pourrait aussi montrer que les phénomènes de corrosion des alliages Cu-Sn se traduisent par une "démixtion" des composés de ces deux éléments et/ou par une dissolution sélective d'un des éléments de l'alliage.

La multiplicité des produits de corrosion (tableau II.1), souvent présents sur un même objet, illustre implicitement la complexité des phénomènes mis en jeu selon les différents types de milieu corrosif.

L'influence des substances organiques sur la corrosion de bronzes archéologiques ne sera pas abordée dans ce travail, on peut cependant souligner un aspect important qui découle de la prise en considération de l'environnement corrosif. Il pourrait se traduire par la mise en évidence de composés organiques forcément présents au sein des altérations (polyphénols ou tannins dans les sols (STAMBOLOV [22 p.94]), sels de cuivre et d'acides gras (BURMESTER et KOLLER [30]) et d'acétates ou éventuellement d'oxalates (GRAEDEL [45]) en milieu atmosphérique). L'adhérence de la *patine* pourrait même être dans certains cas en relation avec l'abondance des espèces organiques présentes (GRAEDEL [56]). De fait, même dans le modèle *classique* qui sera exposé au paragraphe suivant, il paraît nécessaire d'étendre le spectre des produits de corrosion à identifier.

II.3 STRUCTURE DES PRODUITS DE CORROSION DES BRONZES

La structure des produits de corrosion de bronzes anciens, actuellement admise et enseignée, peut être représentée schématiquement par une succession de couches de produits de corrosion, de natures diverses selon les types d'environnement corrosif. Elle est définie comme étant essentiellement formée de composés du cuivre et souvent assimilée au schéma des altérations du cuivre. Cependant, il existe des cas où les couches de corrosion contiennent une quantité non négligeable de composés de l'étain. Ce dernier point a été plus particulièrement observé dans le cas de bronzes à fortes teneurs en étain.

Ce paragraphe a pour but de présenter et discuter les différents aspects structuraux des altérations proposés par de nombreux auteurs. **Il n'a pas été jugé utile d'introduire un formalisme concernant les réactions et mécanismes; les différentes hypothèses de compréhension étant trop souvent à peine ébauchées, fragmentaires et parfois contradictoires.**

Les deux premiers paragraphes (§ II.3.1 et § II.3.2) sont une simple présentation des principaux modèles proposés dans la littérature. Ces modèles seront critiqués dans le paragraphe "discussion" (§ II.3.3).

II.3.1 schéma général

La structure des bronzes corrodés (Fig. II.1) est souvent décrite par une succession de couches de composés du cuivre : une couche interne d'oxyde de cuivre brune ou rouge (au contact du métal), une couche

externe de composés du cuivre (II) de couleur verte, bleue ou grise. Cette structure est citée par de nombreux auteurs [16 p.24],[18 p.252],[44 p.123],[41 p.148],[45 p.68] et [46 p.64].

Parfois une couche de chlorure cuivreux est présente entre le métal et l'oxyde cuivreux [44 p.126], et serait la cause principale d'un phénomène de corrosion cyclique en présence d'humidité et en milieu aéré. Ce phénomène connu sous le nom de "cancer du bronze" sera présenté ultérieurement au § II.4.

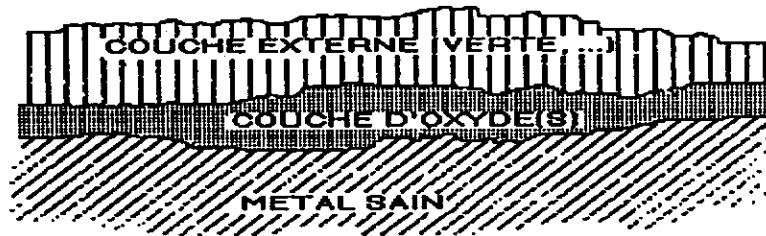


Fig. II.1 : modèle général de la stratification des produits de corrosion de bronzes anciens (en absence de chlorure cuivreux).

La couche de corrosion interne rouge ou brune est souvent assimilée à une couche de cuprite (Cu_2O). La couche externe, d'après de nombreux auteurs, est essentiellement formée par des composés hydroxylés du cuivre : majoritairement hydroxysulfates en milieu atmosphérique, hydroxychlorures en milieu marin et hydroxycarbonates dans un sol (cf tableau II.1).

La réalité est cependant plus complexe. D'un point de vue structurel, ces couches de corrosion ou *patines naturelles* sont constituées par des dépôts solides de produits de corrosion, qui se construisent de manière progressive et irréversible [47 p.1848]. Ainsi des bronzes enfouis dans un sol pendant de longues périodes peuvent présenter des couches de corrosion discontinues, irrégulières et même périodiques [49],[22 p.97;50]. SCOTT [50] a proposé que ce phénomène de périodicité pouvait être relié à un mécanisme de type LIESE-GANG [99] - c'est à dire un mécanisme mettant en jeu des réactions physico-chimiques en milieu hétérogène (liquide-solide), du type : si un réactif A est mis en contact avec un réactif B, B étant en suspension dans un gel et A pouvant diffuser à travers le gel, il est possible d'obtenir des produits de réaction C qui précipitent sous forme d'un composé D peu soluble. Les précipités D obtenus forment une série périodique de couches dont l'espacement s'accroît quand la distance par rapport à l'origine du front de la réaction augmente.

Il est généralement admis, comme le résume NIELSEN [51 p.25-26], que dans le cas des alliages Cu-Sn, les phases ou les zones plus riches en étain seront préférentiellement attaquées. NIELSEN explique ainsi les structures classiques de corrosion par une déstannification de l'alliage; l'étain de l'alliage est ionisé et oxydé préférentiellement, laissant une structure résiduelle altérée riche en cuivre.

II.3.2 cas particuliers

Cependant le modèle précédent n'apparaît pas toujours vérifié. Quelques objets présentent des morphologies de corrosion différentes et/ou des couches de corrosion externes riches en étain.

Ces cas particuliers, originellement observés sur des bronzes chinois biphasés de contexte archéologique souvent indéterminé, ont été aussi remarqués sur des bronzes d'origine historique autre. Nous présenterons tout d'abord le cas des objets biphasés à teneurs élevées en étain, puis celui des objets monophasés.

II.3.2.1 bronzes à fortes teneurs en étain

Pour des nuances à fortes teneurs en étain ($\text{Sn} > 16\%$), la morphologie des corrosions peut être décrite par une couche de surface sombre, gris-noir ou verte de 1 à 5 μm d'épaisseur en moyenne, recouvrant une zone de métal altéré de 10 μm à parfois plusieurs centaines de μm . La couche superficielle, d'aspect vitreux et lustré, est amorphe (absence de raies en diffraction X), non conductrice et pourrait être constituée majoritairement d'oxydes d'étain. Cette couche est inerte chimiquement et fortement résistante à la corrosion atmosphérique en présence de H_2S et de sulfure de carbone dans l'air humide, comme l'ont montré SOTO *et al.* [52] à partir d'essais sur des bronzes chinois anciens. Quand elle est rompue, des produits de corrosion tels que la malachite peuvent être présents sous et sur la surface, notamment dans le cas de bubons ou d'excroissances de corrosion. Certains auteurs, et très récemment MEEKS [100], ont mis en évidence, par microanalyse X, la présence des éléments Si, P et Fe à l'intérieur de cette couche, éléments qui pourraient former avec l'étain des composés amorphes ou microcristallins, produisant ainsi la transparence et l'aspect lustré si souvent remarqués.

L'attaque de l'alliage se traduit par une corrosion sélective : soit de la phase alpha (cas le plus fréquent), soit de la phase delta (cf le diagramme de phase Cu-Sn de la Fig. II.2). Dans tous les cas, on observe des produits de corrosion sombres au niveau des zones attaquées respectant et révélant la microstructure du métal (microstructure fantôme) selon un remplacement pseudomorphique.

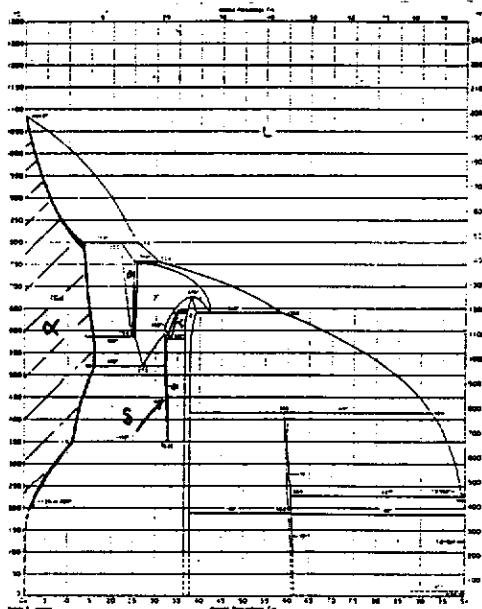


Fig. II.2 : diagramme de phase du système Cu - Sn, d'après [93].

Pour expliquer ces structures, différentes hypothèses phénoménologiques ont été avancées :

- Selon FRANKLIN [24 p.203], la structure des corrosions de bronzes présentant ce type de surface lustrée serait la conséquence probable d'une patine artificielle corrodée naturellement. Aussi, FRANKLIN propose un procédé en deux étapes qui pourrait correspondre aux cas des patines sombres de bronzes chinois.

- Ces structures d'altération peuvent aussi s'expliquer, selon STONE [*idem* 24 p.201], par des variations de pH du milieu d'enfouissement. Un sol initialement légèrement acide, de teneurs élevées en ions ferriques, permettrait l'attaque préférentielle de la phase alpha. Son évolution vers des pH basiques favoriserait alors la fixation du système mis en place et la précipitation de composés du silicium.
- STAMBOLOV [22 p.98] justifie les différents modes d'attaque de la zone altérée par la présence ou l'absence de zinc dans l'alliage. Si la teneur en Zn est supérieure à 1%, la phase δ est attaquée, si elle est inférieure il s'agit de la phase alpha. Si le zinc est présent sous forme de trace et si la quantité de plomb dans l'alliage est très faible, les deux modes d'attaque coexistent. En fait, cette explication a été démentie par de nombreux contre-exemples.

II.3.2.2 bronzes à faibles et moyennes teneurs en étain

Des travaux plus récents ont montré que les structures de corrosion observées sur des nuances de bronzes riches en étain, s'avèrent également présentes pour des alliages de teneur en étain plus faible. Ces cas d'altérations se rencontrent sur des objets provenant de milieux corrosifs divers et d'époques historiques variées.

Ainsi, TAYLOR et MACLEOD [42] ont analysé des pointes en bronzes provenant d'une épave. Ces dernières présentent une corrosion sélective de la phase alpha près de la surface externe de l'objet et de la phase delta dans une zone adjacente au métal sain. Les composés de corrosion présents sont essentiellement SnO_2 , Cu_2O , et la paratacamite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$). Ces produits de corrosion sont typiques d'un bronze corrodé dans un milieu marin aérobie.

Un autre cas de composés est de corrosion décrit par MELLO *et al.* [41] à propos de la statue A de Riace. Ils ont montré que les composés de corrosion forment en surface une couche noire de sulfure et d'oxyde de cuivre sous laquelle se trouvent par endroits des zones de produits de corrosion très riches en élément étain.

Ces phénomènes d'enrichissement en étain ou d'appauvrissement en cuivre au sein des altérations existent également pour des objets provenant d'un sol. Il existe des cas où les bronzes archéologiques biphasés ont un aspect et un éclat métallique *argenté*. Ces cas s'apparentent aux types de morphologie où il y a une dissolution sélective des phases riches en cuivre sur une certaine profondeur de l'alliage.

Ainsi, dans un article intitulé "*phénomènes inhabituels de corrosion de bronzes anciens*"[35], ODDY et MEEKS explicitent clairement, sans toutefois les expliquer, les cas de corrosion révélant des *dendrites fantômes* ou présentant une structure de type lamellaire. Ces types de structures sont respectivement similaires aux bronzes richement alliés en étain et aux corrosions périodiques stratifiées.

SCOTT [50] a observé par microanalyse X sur MEB des zones enrichies en étain à l'intérieur de structures lamellaires présentant une variante complexe du modèle général. Ces phénomènes de ségrégation de zones riches en étain au sein des altérations sont, là aussi, décrits comme inhabituels. En effet, d'après SCOTT, les phénomènes attendus dans la plupart des sols devraient être la dissolution préférentielle de l'étain et la précipitation des sels de cuivre.

A l'opposé, STAMBOLOV [22 p.93-98] s'appuyant sur les travaux de GEILMANN [89] propose un autre mécanisme basé sur la migration du cuivre dans le sol, laissant une matrice altérée d'oxyde stannique

hydraté qui pourra être contaminée par de nombreuses substances du sol. Selon cet auteur, cette migration du cuivre résulte d'une attaque préférentielle de l'étain dans la matrice, au niveau des joints de grain, anodiques par rapport aux grains. Cette attaque favorise la formation de composés d'acide stannique amorphes et finement divisés qui peuvent alors être recouverts d'une croûte terreuse brune (Fig. II.3). Dans le cas de corrosions stratifiées, l'alternance oxyde cuivreux-malachite serait fonction des teneurs en polyphénols de l'humus et de la teneur en oxygène dans le sol (Fig. II.4).

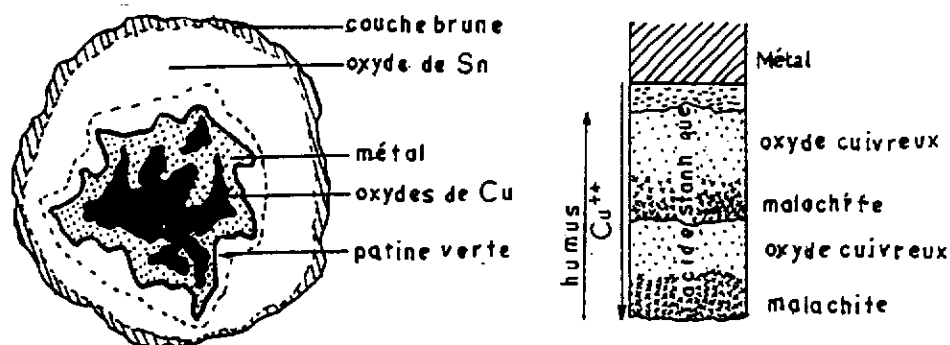


Fig. II.3 (à gauche) : section transversale schématisée d'un bronze cylindrique altéré par une corrosion dans un sol, d'après [22 p.96].

Fig. II.4 (à droite) : représentation hypothétique de strates de corrosion lamellaire d'un bronze, d'après [22 p.96].

Néanmoins l'hypothèse de STAMBOLOV [22] en opposition avec de nombreuses autres est importante :

- Elle introduit une approche différente du phénomène en faisant intervenir l'étain dans le modèle réactionnel.
- Elle met en évidence un mécanisme général comprenant deux grandes étapes : d'une part, une attaque préférentielle des zones plus riches en Sn, et la formation de composés insolubles d'étain, et d'autre part une oxydation du cuivre et le transport dans le sol du cuivre oxydé.

Mais ce mécanisme, qui aboutit à la formation de strates d'oxyde stannique éventuellement hydraté ou à la présence d'oxydes d'étain au sein des composés d'altération du cuivre (malachite, cuprite), n'a pas été ni confirmé, ni développé.

Cependant, SAWADA [55] a montré que les produits de corrosion constitués exclusivement de composés du cuivre et les composés à teneurs élevées en étain coexistent sur un même objet.

Par ailleurs, la présence de fortes teneurs en étain au sein des couches de corrosion est souvent attribuée, probablement par erreur, à une altération d'un éventuel étamage ou à celle d'une ségrégation inverse obtenue lors de la coulée de l'objet [53 p.169],[54 p.21] et [100].

II.3.3 discussion

Il existe donc apparemment un modèle général, couramment admis et enseigné, et de nombreux cas particuliers de morphologies d'altérations.

Le modèle général (Fig. 11.1), bien que pouvant présenter une grande complexité, se résume à considérer l'altération d'un bronze comme celle du métal cuivre. Les alliages Cu-Sn se comportent de façon analogue au cuivre pur tant qu'ils demeurent monophasés [65 p.315].

Les cas particuliers (§11.3.2) correspondent, d'après la bibliographie, à des morphologies caractérisées par de fortes teneurs en étain au sein des produits de corrosion. Cette caractéristique, initialement observée sur des bronzes riches en étain, a été mise en évidence sur différentes nuances d'alliages provenant d'environnements corrosifs variés. Ces cas particuliers, pourtant fréquents, ne sont pas pris en considération. Ils sont le plus souvent apparentés à des *phénomènes inhabituels* de corrosion.

De plus, les études présentées sont souvent des études incomplètes de cas particuliers (absences de caractérisation du métal, des aspects de surface ou du type de milieu) et négligent un grand nombre de paramètres (milieu, produits de corrosion, matériau métallique). Les résultats bibliographiques se situent essentiellement sur un plan phénoménologique : celui de la description des structures de corrosion. De fait, les modèles existants ne rendent qu'imparfaitement compte de la réalité et le schéma général précédent n'a jamais été vraiment discuté et critiqué. Il est encore à la base de notre vision et compréhension de ces altérations, et de nombreuses recherches en conservation-restauration s'y réfèrent implicitement.

Plusieurs points sont à remarquer :

- le schéma général couramment admis n'a jamais été défini à partir des modes d'attaques de la corrosion : corrosion généralisée uniforme, corrosion localisée ou "catastrophique". Or il est connu que le cuivre et les bronzes sont passivables dans de nombreux milieux. On pourrait s'attendre à des morphologies d'altérations différentes en fonction des modes d'attaque. Cette approche n'a pourtant jamais été développée.
- l'influence de la nature des environnements a rarement été prise en considération. Les objets étudiés proviennent le plus souvent de contextes indéterminés. L'influence des types de milieux corrosifs n'est abordée que pour expliquer la présence de minéraux différents. Le modèle général (aux variantes près) est supposé valable quel que soit l'environnement corrosif des objets étudiés.
- il apparaît, au regard de l'histoire des recherches, que la morphologie générale des corrosions se déduit essentiellement de la caractérisation des produits de corrosion par diffraction X. La présence de composés d'étain essentiellement de nature amorphe, contrairement à ceux du cuivre, ne peut être décelée par cette méthode. Elle est cependant décelée quasi-systématiquement quand d'autres méthodes d'investigation sont employées.
- les altérations ne sont définies que par rapport à leur stabilité : corrosion protectrice ou "stable" (cas discuté dans ce paragraphe) ou corrosion active (cf paragraphe suivant) : *patine noble* - *patine vile*.

Ces remarques soulignent que le modèle général est insuffisant. Il ne permet pas de rendre compte de nombreux cas particuliers, et ne prend en considération ni les modes d'attaques de la corrosion (corrosion généralisée uniforme, corrosion localisée), ni l'influence du milieu, ni le rôle de l'élément d'addition de l'alliage (l'étain).

II.4 LA MALADIE DU BRONZE (RÔLE DES CHLORURES)

II.4.1 Introduction

Le problème majeur de la conservation des bronzes archéologiques, et des alliages cuivreux anciens en général, est celui de la stabilisation ou de l'élimination d'un phénomène de corrosion cyclique pouvant aboutir à la désintégration totale du vestige métallique : la maladie du bronze (*"the bronze disease"*). Paradoxalement, ce phénomène préjudiciable à la préservation des objets est probablement une des causes majeures de l'intérêt apporté à la connaissance de leur altération.

La maladie du bronze est une forme particulière de corrosion localisée *active* qui inclut généralement la présence de chlorure cuivreux au contact du matériau, sous une couche d'oxyde cuivreux (cf Fig. II.5).

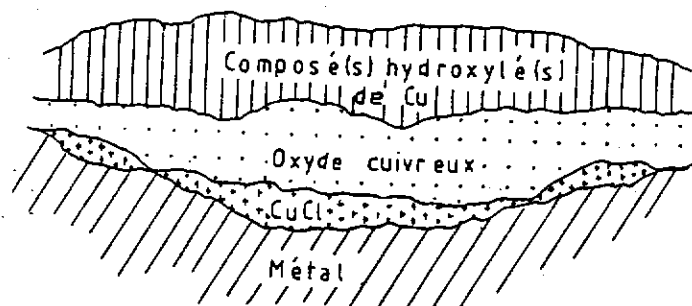
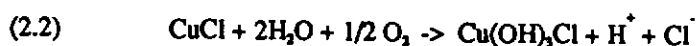


Fig. II.5 : schéma de la stratification des couches de corrosion de bronzes en présence de chlorure cuivreux (CuCl), d'après ORGAN [15].

La présence du chlorure cuivreux résulte d'un enrichissement, à l'interface oxyde cuivreux-matériau métallique, de chlorures provenant du sol. Après la découverte de l'objet métallique, en atmosphère, il y a évolution des produits d'altération vers un nouvel état d'équilibre. Ceci se traduit par l'apparition et le développement d'efflorescences d'hydroxychlorures de cuivre (paratacamite et atacamite) de couleur vert pâle, à la surface de l'objet (GETTENS [9]). Ce phénomène résulte d'une transformation du chlorure cuivreux, quand le bronze est dans un milieu atmosphérique de teneur en humidité relative supérieure à 55-60% [24 p.215]. En atmosphère sèche (H. R. < 35-40%), il ne se produit pas.

Le bilan réactionnel proposé par de nombreux auteurs est alors :



Ce phénomène de corrosion active est dominé par la chimie de l'élément principal, le cuivre.

Ce paragraphe a pour but de rappeler et de préciser le rôle des ions chlorure au cours de la phase d'abandon de l'objet. Les mécanismes réactionnels fondamentaux qui seront présentés sont implicitement rapportés au cuivre.

Au delà de l'aspect thermodynamique du système ternaire Cu-Cl-H₂O, le processus de piqûration sera développé en s'appuyant sur la théorie de la pile à membrane de LUCEY. Cette dernière rend bien compte d'un grand nombre de faits expérimentaux, observés tant sur les cuivres "modernes" que sur les bronzes archéologiques :

- piqûre présentant globalement une symétrie de révolution,
- accumulation d'ions Cl⁻ au contact du métal et formation de CuCl sous la couche de cuprite,
- précipitation d'hydroxycomposés de cuivre au dessus de la piqûre formant un monticule caractéristique, sous forme de *patelle* ou de *bubon*,
- enfin, possibilité d'activer la piqûre en agissant sur des facteurs variés, notamment la teneur en humidité relative et la pression partielle en oxygène.

Cependant, cette théorie ne permet pas de rendre compte d'un certain nombre de cas observés sur les corrosions archéologiques. Certains aspects seront ensuite discutés.

II.4.2 aspect thermodynamique - diagrammes de POURBAIX

D'après le diagramme de la Fig. II.6, relatif au système ternaire Cu-Cl-H₂O pour une teneur en Cl⁻ de 355 ppm, proche de la teneur en Cl⁻ d'une solution saturée en CuCl à 25°C, les deux chlorures solides CuCl et Cu₂(OH)₂Cl ont des domaines de stabilité bien définis. Ainsi CuCl ne peut exister qu'en milieu acide; en milieu neutre, il tend à s'hydrolyser avec formation de Cu₂O et HCl. Le trihydroxychlorure de cuivre est le dérivé chloruré stable en milieu oxydant (POURBAIX [62, p.169 et 327]).

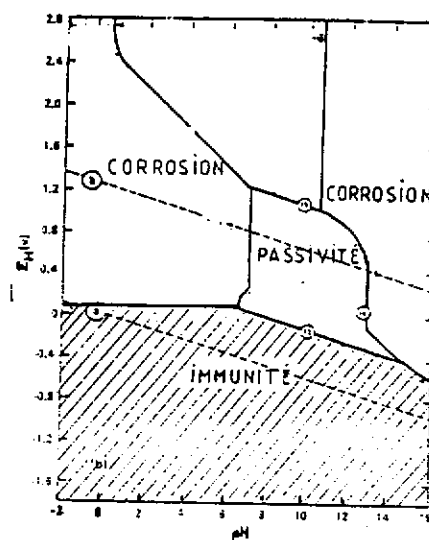
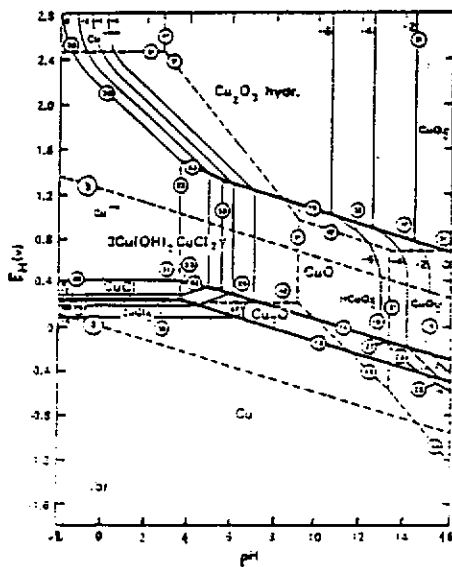


Fig. II.6 (à gauche) : diagramme potentiel-pH, du système Cu-Cl-H₂O pour 355 ppm de chlorures, à 25°C [24;63].

Fig. II.7 (à droite) : circonstances théoriques d'immunité, de passivation et de corrosion du cuivre à 25°C, d'après [24].

On voit sur le diagramme de la Fig. II.7 que le domaine de stabilité du cuivre présente une partie commune avec le domaine de stabilité de l'eau : dans ce domaine le métal ne se corrode pas (domaine d'immunité). Le domaine de *protection* (domaine de passivation) correspond au domaine d'existence des oxydes.

Il faut rappeler que ces diagrammes théoriques ont été établis à partir de données thermodynamiques. De fait, même si la pratique a souvent confirmé leur validité, il faut être prudent dans leur utilisation, notamment lorsque certaines réactions irréversibles exigent une surtension d'électrode. De plus, en toute rigueur ces diagrammes ne sont valables que pour les métaux purs et des solutions idéales.

II.4.3 mécanisme de piqûration - la pile à membrane de LUCEY

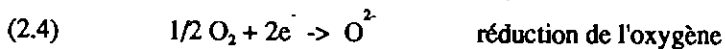
Ce paragraphe a pour but d'introduire certains mécanismes réactionnels d'un phénomène majeur de la corrosion localisée du cuivre : la piqûration de type I. Le développement de ce paragraphe s'appuie essentiellement sur la théorie de la pile à membrane de LUCEY [90], et plus particulièrement sur la publication N° 28 du CEFRACOR (BILLIAU et al. [91]), et sur l'article de MACLEOD [92].

Nous distinguerons les étapes suivantes :

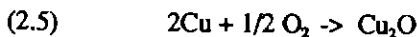
- 1° formation d'une couche d'oxyde cuivreux à la surface du matériau métallique
- 2° conditions habituelles de non piqûration (cas du schéma classique de la Fig. II.1)
- 3° initiation d'une piqûre par création d'une microcavité sous la couche d'oxyde cuivreux, et propagation de la piqûre
- 4° évolution de la piqûre en régime permanent

II.4.3.1 formation d'une couche d'oxyde

Dans les conditions les plus habituelles, le cuivre réagit avec l'oxygène pour former un film ou une couche d'oxyde cuivreux, Cu_2O , selon le processus électrochimique global suivant :



La réaction totale obtenue est :



L'oxyde cuivreux (cuprite) ainsi formé est adhérent au métal et peu poreux. De par sa nature de semi-conducteur type p, il a un effet fondamental sur le mécanisme de la maladie du bronze. Sans vouloir développer les différents modèles de croissance et de cinétique réactionnelle proposés dans la littérature, il est important de rappeler certaines de ses propriétés.

Propriétés de l'oxyde cuivreux :

L'oxyde cuivreux est un composé non stoechiométrique à lacunes cationiques, de formule globale Cu_{2-x}O . Sa croissance est gouvernée par le transport des ions Cu(I) à travers la couche d'oxyde pour former le réseau à la surface externe de l'oxyde (cf Fig. II.8) - étape cinétique la plus lente.

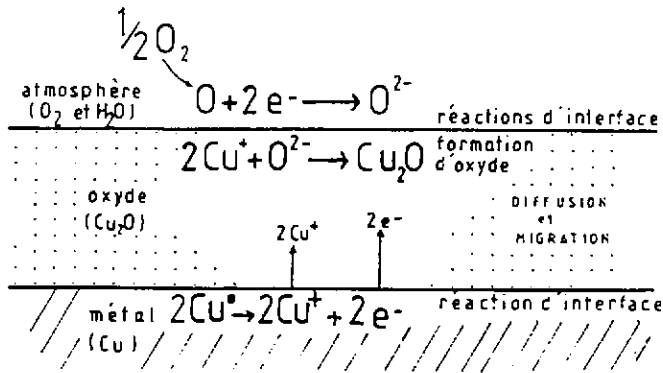


Fig. II.8 : schéma théorique du modèle de réaction du cuivre et de formation d'une pellicule d'oxyde en milieu aéré, d'après [47 p.1810].

A partir d'une certaine épaisseur de l'oxyde, en régime permanent, la couche d'oxyde cuivreux jouera le rôle d'une membrane électrochimique en contact avec deux électrolytes : la cathode (réduction de l'oxygène) est située au niveau de la surface externe de l'oxyde en contact avec l'environnement corrosif, et l'anode (oxydation du cuivre) du côté le plus réducteur (interface métal/oxyde) au contact de l'électrolyte cavitaire. On peut alors considérer que les électrons migrent de l'intérieur de la membrane (anode) vers sa face externe (cathode). Il existe non seulement un gradient de potentiel chimique mais également un gradient de potentiel électrique au sein de la cuprite.

En toute rigueur, la séparation du processus de migration des ions $Cu(I)$ et celui des électrons est arbitraire. Elle ne prend pas en considération la présence des trous électroniques de charges positives, en nombre équivalent à celui des lacunes cationiques de charge négative, afin de respecter l'électroneutralité au sein de la couche d'oxyde.

De plus, il faut noter que les porteurs de charge positive, les trous électroniques, ont une mobilité beaucoup plus grande à température ambiante que les lacunes cationiques. Aussi, il se produit une séparation de charges qui s'oppose à la migration de ces dernières et donc ralentit la croissance de la couche d'oxyde à partir d'une certaine épaisseur de celle-ci (les cations migrant en sens inverse des lacunes, par sauts entre des positions d'énergies minimales dans le réseau d'oxyde). L'épaississement de la couche d'oxyde diminue sa vitesse de formation.

La couche d'oxyde agit donc comme une membrane conductrice, formant une électrode bipolaire. Elle joue aussi le rôle d'une barrière freinant le passage des ions du cuivre dans le milieu électrolytique du sol.

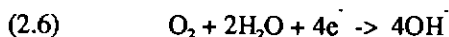
II.4.3.2 conditions habituelles de non piqûration

Avant de développer le mécanisme de piqûration, considérons le cas de la non piqûration du cuivre.

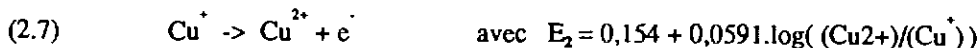
La couche d'oxyde formée atteint, à partir d'une certaine épaisseur, un maximum de non-stoechiométrie à sa surface externe, et *libère* plus aisément à sa surface externe des ions cuivriques dans une région localement alcalinisée.

En effet à la surface externe de l'oxyde, en milieu aqueux et aéré, on a :

- d'une part, alcalinisation locale suite à la réduction de l'oxygène selon :

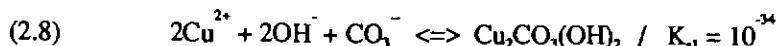


- et, d'autre part, les ions Cu^+ transférés par l'oxyde s'oxydent en Cu^{2+} , selon :



Les ions Cu^{2+} soit passent en solution dans le milieu (sol), soit sont précipités à la surface externe de l'oxyde sous forme de composés hydroxylés (hydroxycarbonates en présence d'ions HCO_3^- ou CO_3^{2-} , hydroxy-sulfates en milieu riches en sulfates). C'est le cas classique correspondant à la Fig. II.1 de la page 25.

En milieu carbonaté (par exemple : en milieu aqueux à pH alcalin et de nature calcifiante), il y a formation d'une couche de type malachite selon :



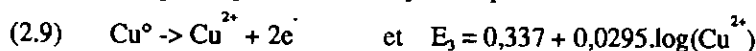
Cette couche peu soluble (produit de solubilité très faible) ajoute une barrière supplémentaire aux échanges électrolyte-métal. Elle peut posséder de remarquables propriétés structurales en ce qui concerne la continuité avec la couche d'oxyde sous-jacente qui elle-même peut croître en relation épitaxique avec le métal. De fait, certains décors (incisions, gravures, ...) d'un vestige archéologique métallique peuvent apparaître malgré la présence des composés de corrosion, comme cela est parfois observé.

II.4.3.3 initiation et propagation d'une piqûre

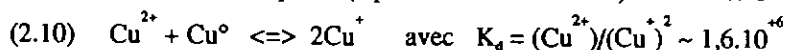
L'initiation d'une piqûre est un phénomène mal connu. Pour des raisons non encore pleinement élucidées, il existe une possibilité de confinement local à la surface du matériau métallique sur lequel va se développer un dépôt d'oxyde cuivreux (si les conditions de stabilité de l'oxyde sont respectées). A l'échelle microscopique, l'accès de l'oxygène est alors limité et à l'intérieur de la microcavité créée, il se produit une désaération par consommation de l'oxygène présent et une augmentation du confinement, avec pour conséquence :

1° Au sein de la microcavité, un gradient de potentiel corrélé à un gradient de concentration en ions Cu^+ s'établit alors entre le métal et la face interne de la couche d'oxyde cuivreux.

1a. Au contact du métal, il y a formation d'ions Cu^+ et Cu^{2+} , et la concentration des espèces est fixée par le potentiel E reliant Cu^0 à Cu^+ et Cu^{2+} . On a $E=E_1=E_2=E_3$ avec E_1 défini par l'équation 2.3, E_2 défini par l'équation 2.7, et E_3 défini par :



Un équilibre entre ces espèces (équilibre de dismutation) s'établit selon :

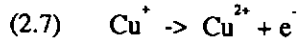


1b. Au contact de la paroi interne de l'oxyde cuivreux, en l'absence du métal, les ions Cu^+ sont disponibles :

• soit pour épaissir la membrane de l'oxyde, par sa face interne, selon la réaction :



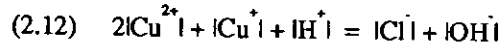
- soit pour s'oxyder en ions Cu^{2+} à un potentiel $E' > E$ selon :



Ceci est schématisé sur la Fig. II.9.

Il en résulte une acidification progressive du milieu cavitaire d'une part (éq. 2.11), et un transfert indirect d'électrons à travers l'oxyde vers sa surface externe d'autre part (éq. 2.7). Cela n'est possible que si il y a respect de l'électroneutralité au sein du milieu cavitaire : aux réactions (2.11) et (2.7) se superpose un transport, à travers l'oxyde, d'espèces électronégatives provenant de l'électrolyte aqueux (eau du sol) vers le milieu cavitaire. Il s'agira essentiellement d'espèces à faibles taux de solvation telles que les chlorures.

1c. Au cours du temps, la membrane de cuprite s'épaissit par sa face interne, et une accumulation de Cl^- se produit au sein de la cavité. L'équation d'électroneutralité au sein du système (en ne prenant pas en compte d'éventuelles espèces complexées telles que CuCl^2) s'écrit :



L'augmentation de la concentration en Cl^- , provenant du milieu extérieur, à l'intérieur du milieu cavitaire est liée à une augmentation des autres concentrations, car :

- $[\text{H}^+]$ est liée à $[\text{Cu}^+]$ par l'équilibre de formation de l'oxyde cuivreux (éq. 2.11 sens 1 : à l'équilibre, $\text{pH} = -1,7 - \log([\text{Cu}^+])$). Et l'ion Cu^+ étant un acide de Brønsted nettement plus fort que l'ion cuivrique, une diminution de pH signifie que la concentration de Cu^+ augmente à l'intérieur de la piqûre.
- $[\text{Cu}^+]$ et $[\text{Cu}^{2+}]$ sont liées au contact du métal par l'équation de dismutation (2.10). Quand $[\text{Cu}^+]$ augmente, $[\text{Cu}^{2+}]$ croît beaucoup plus vite. Le milieu se concentre et le potentiel du métal augmente (cf équations 2.3 et 2.9).
- l'augmentation des charges positives à l'intérieur de la cavité et le transport indirect d'électrons du milieu cavitaire vers l'oxygène à la surface externe, nécessitent, de façon concomitante, le transfert d'espèces chargées électronégativement provenant du milieu (essentiellement des ions Cl^-) afin de respecter la neutralité électrique du milieu cavitaire (éq. 2.12).

Ceci se traduit, à l'intérieur de la piqûre, par un accroissement de l'acidité du milieu cavitaire (augmentation de la concentration en ions H^+ , la concentration en OH^- devenant négligeable) et de la force ionique (augmentation simultanée des concentrations en ions Cl^- , Cu^{2+} , Cu^+ et H^+).

2° Conjointement, à la surface externe de l'oxyde cuivreux, il y a réduction de l'oxygène, alcanisation locale à la surface, et formation de composés hydroxylés du cuivre (II) :

- soit par migration et diffusion d'espèces ou d'ions du cuivre à travers la membrane (échange indirect),
- soit par transformation de la partie supérieure de la membrane de cuprite (échange direct).

Ceci est représenté sur le schéma de la Fig. II.10.

La face externe de la couche d'oxyde, au dessus de la cavité, est la principale zone cathodique de la piqûre sur laquelle se forment des composés hydroxylés du cuivre (II). Ces composés très peu solubles et assez compacts en milieu proche de la neutralité, ralentiront alors les échanges et accentueront la différence d'acidité et de force ionique entre les deux faces de la membrane.

3° La piqûre, même recouverte de sels minéraux assez compacts pour ralentir les échanges, peut alors se propager à l'intérieur de la cavité selon le processus cyclique suivant :

- 1- oxydation, à la partie inférieure de la membrane de cuprite, des ions Cu^+ en Cu^{2+} (éq. 2.7),
- 2- piégeage du système $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ qui sert alors de relai électronique entre le métal et la face interne de l'oxyde. L'augmentation de la concentration de Cu^{2+} par oxydation des ions Cu^+ à l'intérieur de la piqûre va interférer avec l'équilibre existant entre le métal et les ions Cu^+ et Cu^{2+} présents. D'où, au contact du métal Cu^0 , la dissolution du cuivre et la reformation d'ions Cu^+ (éq. de dismutation (2.10) sens 1), pour rétablir les conditions d'équilibre.
- 3- les ions Cu^+ vont soit épaissir la membrane par sa face interne selon l'équation 2.11 sens 1, soit reformer des ions Cu^{2+} selon 1-.

Ce mécanisme est représenté par le diagramme de la Fig. II.11.

Il est important de remarquer que le mécanisme précédent est différent des mécanismes de piqûration *classique* (fer ou alliages base fer, aluminium, ..). La zone cathodique n'entoure pas une zone anodique de plus petite dimension, mais elle se situe au dessus de cette dernière: les composés basiques du cuivre (II) se forment non pas à côté de la piqûre mais au dessus. De plus, la piqûre a tendance à s'élargir sur les bords et sa forme a grossièrement une symétrie de révolution sphérique.

Il est essentiel de bien faire la distinction entre le système $\text{Fe}^0/\text{Fe}^+/\text{Fe}^{2+}$ et le système $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$. En effet, le système $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ est un système original qui se caractérise par la compatibilité de présence des trois degrés d'oxydation du cuivre :

A l'équilibre, au contact du métal, bien que les espèces majoritaires soient Cu^0 et Cu^{2+} , l'espèce Cu^+ est toujours présente (le potentiel normal d'oxydation de Cu^0 en Cu^+ est supérieur à celui de Cu^+ en Cu^{2+}). Dans le cas de la piqûration, la consommation de Cu^+ pour épaissir la membrane de Cu_2O par sa face interne, impose, au niveau du métal, un déplacement de l'équilibre de dismutation (éq. 2.10 sens 1) et permet donc de piéger le système $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ avec pour conséquence le mécanisme cyclique décrit précédemment. Pour le système du fer, la présence de Fe^{3+} est théoriquement incompatible avec celle de Fe^0 en présence de Fe^{2+} .

De plus, l'ion cuivreux Cu^+ est un acide au sens de Brønsted nettement plus fort que l'ion cuivrique Cu^{2+} (alors que c'est l'ion ferrique Fe^{3+} qui est un acide plus fort que l'ion ferreux Fe^{2+}). Ceci signifie que la diminution de pH au sein de la cavité est fonction de l'augmentation de la concentration en ions cuivreux.

D'autre part, la réduction des ions H^+ sur les parois internes de la piqûre, comme cela se produit pour le fer et l'aluminium, n'est pas possible; le potentiel cathodique de réduction des ions H^+ en H_2 est théoriquement trop éloigné du potentiel d'oxydation du cuivre ou de composés du cuivre (I).

Par ailleurs, il est très difficile de préciser et quantifier les réactions présentes. Il semblerait que dans les conditions thermodynamiques très particulières d'un milieu très confiné (cas d'une piqûre), la valeur du K_s

de l'eau à 25°C n'est plus vraie et applicable .
ciles à définir.

Les coefficients d'activité sont donc extrêmement diffi-

En résumé, la force motrice du système est fonction du nombre d'électrons finalement captés par l'oxygène de l'extérieur, soit par oxydation directe de la face externe de l'oxyde cuivreux, soit par échange indirect d'électrons à travers la membrane. Le mécanisme global comprend les étapes suivantes :

- équilibre de dismutation au niveau du métal.
- transports des espèces du cuivre (I) vers la paroi interne de l'oxyde cuivreux et d'espèces du cuivre II vers les parois de la piqûre. Ceci suppose l'existence de gradients de potentiel chimique au sein de la cavité en plus d'un gradient de potentiel électrique. Le niveau de la concentration en Cu^+ est alors limité par la constante de solubilité de l'oxyde cuivreux (éq. 2.11).
- échange d'espèces à travers la membrane. La membrane sert de relais électronique : elle transmet indirectement les électrons de sa face interne à l'oxygène, phénomène compensé par un flux d'espèces électro-négatives en sens inverse (Cl^- du sol, essentiellement) pour assurer l'électronneutralité à l'intérieur de la piqûre. De plus la membrane d'oxyde cuivreux se transforme à sa surface externe (cf Fig. II.10) et se régénère par sa face interne (Fig. II.9); ce n'est pas une barrière figée.
- réaction à la surface externe de l'oxyde (principale zone cathodique) avec l'oxygène de l'électrolyte du milieu extérieur, réaction ralentie en présence de dépôts de composés du cuivre (II).

De nombreuses réactions peuvent alors limiter le mécanisme global soit par leur cinétique lente soit par la limitation des espèces réactives présentes, par exemple : appauvrissement en électrons à la surface interne de l'oxyde, limitation du transfert d'électrons par la membrane, réaction de réduction de l'oxygène à la surface externe de l'oxyde limitée par l'accès de l'oxygène à travers une couche poreuse de dépôt. Selon les conditions qui gouvernent ces échanges, l'évolution de la piqûre en régime permanent sera différente.

II.4.3.4 régime permanent

Entre les milieux extérieur et intérieur de la piqûre, il existe donc une "dissymétrie" se traduisant par une différence de potentiel, une différence d'acidité et une différence de force ionique des électrolytes de part et d'autre de la membrane de cuprite.

Si dans un premier temps on considère l'environnement corrosif comme constant, selon l'importance des différences entre les milieux interne et externe de la piqûre, différentes possibilités d'évolution seront possibles en régime permanent :

- si la "dissymétrie" est faible, il y a expansion de la cavité, dépôt de produits de corrosion de cuivre (II) à la surface externe et fragilisation de la couche d'oxyde (barrière non figée). Deux grandes évolutions sont possibles : évolution géométrique et/ou neutralisation de la piqûre.

- si la "dissymétrie" est importante, on remarque alors la formation de chlorure cuivreux au contact du métal, liée à une acidification importante du milieu cavitaire (pH~3,5). Il en résulte une diffusion de composés du milieu cavitaire vers l'extérieur, suite à une dissolution partielle ou totale de la membrane d'oxyde, dissolution pouvant conduire à une neutralisation partielle ou totale de la piqûre. Si les conditions sont favorables, la piqûre pourra se reformer, le chlorure cuivreux jouant le rôle de réserve d'acidité.

En conclusion, le modèle décrit précédemment est un modèle physico-chimique simplifié d'un phénomène complexe de réactions électrochimiques couplées avec des réactions chimiques en milieux homogène et hétérogène. Il ne permet pas d'explicitier la forme hémisphérique de la cavité, pour ce faire il serait nécessaire de faire intervenir une représentation des densités de charges, de façon à montrer l'importance du facteur de forme qui répond à une répartition du champ électrique bien précise, et en vue d'explicitier les gradients de potentiel au sein de la piqûre. D'autre part, bien que la plupart des auteurs assimilent les cas de piqûration des bronzes à celui du cuivre, nous verrons au chapitre III que la présence de l'étain est à considérer.

II.4.3.5 extension du modèle de la piqûration à des cas de corrosion différents

Bien que les morphologies de corrosion des bronzes archéologiques apparaissent proches de celles du cuivre pur, il est évident que l'étain influence les conditions d'évolution des piqûres en régime permanent. Mais, d'une part, il n'y a pas eu de travaux dans ce domaine et, d'autre part il n'est pas possible de se rattacher à d'autres matériaux cuivreux (alliages Cu-Ni ou Cu-Zn par exemple). L'élément étain devrait modifier le comportement du matériau métallique mais aussi la solution cavitaire. Cela signifie qu'il y a modification de la nature des surfaces des parois cavitaires et donc des conditions physico-chimiques du milieu cavitaire, notamment : modification des gradients de potentiel au sein de la cavité et donc modification du champ électrique, et influence sur les conditions d'évolution du pH (liée au propriété acide de l'ion stannique hydraté).

On observe dans certains cas sous la couche d'oxyde cuivreux, notamment pour des objets provenant de sols arides, une couche de chlorure cuivreux qui recouvre complètement le matériau métallique sain. Le modèle précédent décrivant le rôle du CuCl est insuffisant pour décrire ces manifestations de la corrosion.

Il se peut qu'intervienne un nouveau mécanisme [90] qui, pour expliquer l'élargissement de la cavité sur les bords, introduit l'existence d'un circuit supplémentaire de circulation des électrons, le circuit Z représenté sur la Fig. II.12. Ce transfert de charge électronique se traduit par un courant à travers le matériau métallique par l'intermédiaire de deux nouvelles réactions d'électrodes :

- une réaction cathodique à la surface du métal de la cavité (C2 sur le schéma II.12) qui réduira le degré de dissolution du cuivre prenant place à la base de la piqûre.
- une réaction anodique à la surface du métal sur le pourtour de la cavité, en contact avec l'oxyde et le milieu externe (aire A2 de la Fig. II.12).

Si il se produit une augmentation de l'activité anodique sur les aires A2, suite à une diminution de l'activité à l'intérieur de la piqûre, il en résulte :

- une diminution de la vitesse de dissolution du cuivre à la base de la piqûre avec une éventuelle réduction d'ions Cu(I) en Cu^0 et redépôt de cuivre métallique (cas observés sur des alliages cuivreux archéologiques),
- et une extension rapide de l'attaque localisée à la périphérie de la piqûre initiale.

Ceci permettrait de justifier la formation d'une couche continue de chlorure cuivreux, qui pourrait se développer par un phénomène de tensions interfaciales [94] entre le métal et la couche de cuprite dans des conditions où la stabilité de ces derniers est possible.

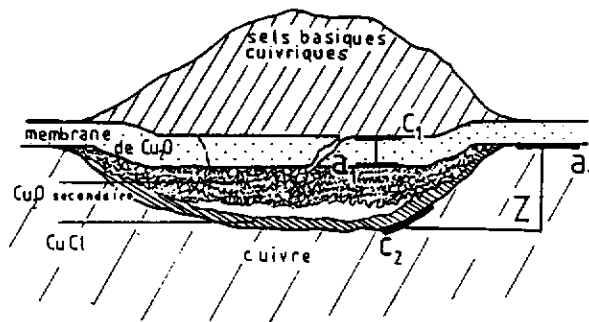


Fig. II.12 : exemple d'une cellule compartimentée illustrant l'action d'une piqûre de corrosion du cuivre, d'après LUCEY [90 p.39].

La compréhension globale du mécanisme de piqûration du cuivre (BILLIAU et al.[91]) est fondamentale pour comprendre les structures et natures de corrosion de bronzes archéologiques qui, comme on le verra au chapitre suivant, présentent pour ces cas de corrosion localisée une réelle similitude. Ceci est également important pour appréhender les problèmes de conservation de ces objets, afin de déterminer, à partir d'un examen attentif de la surface externe, si les chlorures détectés par le "test des chlorures" sont présents en quelques points précis de l'objet ou si ils s'étendent sur le pourtour de l'objet. De plus le critère de présence de CuCl doit être étendu : il apparaît nécessaire de considérer l'ensemble des "chlorures actifs", qu'ils soient sous la forme de CuCl ou non.

II.5 CORROSION DANS UN SOL

La bibliographie de WILLIAMS [67] comprenant 1176 références montre que ce sujet a fait l'objet de nombreux travaux et recherches : recherches fondamentales mais surtout appliquées. Cependant le système sol-interface métallique est encore mal compris et loin d'être modélisé ou même paramétré. De fait, et étant

donnés les actuels axes de recherches classiques d'études de corrosion, peu de données significatives sont exploitables dans le cadre de notre exposé.

Aussi, après avoir rappelé la définition d'un sol et plus précisément une définition du sol au regard de la corrosion, les processus de corrosion dans un sol puis les propriétés des sols en relation avec la corrosion seront brièvement introduits. L'essentiel de cette présentation est tiré de ROMANOFF [68], STAMBOLOV [22 p.30-42], DEFRANOUX [69], PETROCOKINO [70] et HARRIS [71].

Un simple rappel des approches et moyens d'investigations *classiques* sera ensuite donné. Il permettra, au paragraphe suivant, de définir plus précisément le cas et la particularité des corrosions d'alliages Cu-Sn dans un sol archéologique, et par là même de justifier certains choix et limites de notre démarche d'étude.

II.5.1 définition d'un sol

De nombreuses définitions du sol existent. On peut considérer le sol comme la formation superficielle en place résultant d'interactions complexes et dynamiques entre des corps naturels et un environnement climatique (pluviosité, température). Le plus souvent, ces corps naturels peuvent être assimilés à des particules prises dans une matrice de matière colloïdale organique et inorganique. Il n'existe pas deux sols identiquement semblables, et des différences extrêmes peuvent exister entre différents sols [101]. On pourra se référer à BONNEAU et SOUCHIER [102] pour de plus amples données sur la constitution et la caractérisation des sols.

Au regard de la corrosion, le sol est un milieu corrosif d'une grande hétérogénéité et complexité. Dans ce type de milieu, la corrosion d'un métal dépend d'un grand nombre de variables dont les paramètres sont difficiles à caractériser. Le sol est de fait considéré comme un milieu ultramicrohétérogène composé de substances inertes (minéraux insolubles) et de substances corrosives (sels solubles de l'eau du sol) auxquelles viennent s'ajouter dans un certain nombre de cas, la présence de composés organiques et celle d'organismes vivants (bactéries).

Par ailleurs en corrosion, on distingue deux grands types de sol : 1) les sols de type naturel -sol peu ou pas remanié par l'influence humaine-, 2) les sols de type remblai -sol relativement uniforme (sable,...)-. Cette distinction répond aux exigences des conditions modernes d'emploi mais la développer sortirait du cadre de notre sujet. Le cas des sols archéologiques recoupe celui des sols *classiques* mais est d'une plus grande complexité. En effet, outre l'importance des processus sédimentaires et culturels, les facteurs climat et végétation ont joué un rôle prépondérant et ont pu varier au cours du temps - une introduction aux sédiments archéologiques et à leurs spécificités est donnée par COURTY et MISKOVSKY [83], et COURTY [84].

Par conséquent, le sol archéologique de découverte n'est pas et ne correspond pas au sol d'abandon.

II.5.2 processus de corrosion dans les sols

Bien que la corrosion d'un matériau métallique dans les sols puisse varier d'un extrême à l'autre, de complètement immergé à atmosphérique, la corrosion dans un sol est de type aqueux, et le mécanisme de base est électrochimique.

Ceci sous-entend l'existence d'une différence de potentiel entre deux aires du matériau métallique et un électrolyte (l'eau du sol). Dans ces conditions, on a oxydation du métal aux aires anodiques du métal (où le potentiel du métal est le plus bas) et réduction d'espèces oxydantes aux aires cathodiques. A ce stade la théorie électrochimique est simple : la corrosion se traduit par la formation d'ions ou composés métalliques aux aires anodiques. Il circule un courant électrique de l'aire anodique vers l'aire cathodique par l'électrolyte (le circuit étant fermé par le métal).

De fait, outre les facteurs liés au matériau métallique, les processus de corrosion vont dépendre de l'humidité du sol et de sa composition, de la teneur en oxygène et de la conductivité du sol, et des hétérogénéités de répartition au contact du matériau.

Mais de nombreux autres phénomènes se rajoutent à ce mécanisme élémentaire d'oxydo-réduction; phénomènes physico-chimiques essentiellement liés à la formation d'espèces chimiques minérales ou organiques à la surface du métal (phénomènes capacitifs, complexations d'ions métalliques, augmentation de la résistance du circuit électrolyte-matériau métallique, formation de dépôts insolubles, limitation des phénomènes de diffusion, ...). Ainsi d'une manière générale, la corrosion sera affectée par tout ce qui peut intervenir sur la répartition et la densité des aires anodiques et cathodiques, et la densité de courant entre ces aires.

Ces rappels élémentaires de corrosion sont développés dans les références [71 ch.1 et ch.9] et [73].

II.5.3 propriétés des sols en relation avec la corrosion

Bien que les propriétés des sols en relation avec la corrosion soient interactivement liées et interdépendantes, on distingue celles dépendant :

- des caractéristiques physiques du sol,
- des caractéristiques chimiques et plus précisément celles des espèces chimiques solubles,
- de l'environnement biologique.

Le tableau II.2 résume les propriétés des sols apparentées à la corrosion, les paramètres caractéristiques du sol correspondant et quelques exemples du rôle de ces propriétés sur les conditions et évolution de la corrosion (aspect qualitatif).

Dans ce qui suit seules certaines propriétés majeures seront explicitement abordées.

tableau II.2 : propriétés des sols en relation avec la corrosion

propriétés du sol et facteurs de corrosion	paramètres caractéristiques du sol	exemples d'influence sur les conditions et évolutions de la corrosion
<p>Propriétés physiques</p> <ul style="list-style-type: none"> - Aération et perméation aux gaz et à l'eau - Hétérogénéité du milieu au contact de la surface métallique <p>Caractéristiques de l'électrolyte</p> <ul style="list-style-type: none"> - Eau (nature, teneur et variation) - Espèces chimiques solubles (natures et quantités) <p>Environnement biologique</p> <ul style="list-style-type: none"> - bactéries - présence de tannins ou de quinones - présence d'une couche humifère - éventuels être vivants - ... 	<ul style="list-style-type: none"> - profondeur d'enfouissement, température gravité spécifique apparente granulométrie - type de sol composition minéralogique capacité de rétention en eau porosité compacité plasticité, ... - profil du sol - climat température précipitation - humidité dans le sol (eau libre, eau gravitationnelle, eau capillaire) et fluctuations - compositions chimiques en éléments solubles minéraux ou organiques - résistivité électrique - pH et acidité totale - potentiel redox - analyses bactériologiques - type de végétation (flore) 	<ul style="list-style-type: none"> * nature du milieu : aérobie et anaérobie * milieu sec ou saturé en eau * hétérogénéités de concentration à la surface du matériau - piles de concentration d'espèces chimiques, piles d'aération différentielle * contraintes mécaniques à la surface du matériau métallique * influence sur la conductivité et la diffusion d'espèces de l'électrolyte * ... * influence sur la teneur en oxygène et dioxyde de carbone * influence sur l'équilibre calco-carbonique de l'eau * influence sur la stabilité et l'évolution des produits de corrosion * influence sur les mécanismes réactionnels (chimique, électrochimique) * influence sur la vitesse d'attaque du matériau métallique * ... * perturbation du sol au contact du métal * influence sur le mode d'attaque du métal et sur les produits formés * influence sur le caractère rédox du sol * ...

II.5.3.1 propriétés physiques

Les propriétés physiques les plus importantes sont la texture du sol et sa structure. Elles dépendent de la genèse et de l'évolution du sol et des conditions climatiques. Une terminologie communément utilisée, fondée sur les proportions des fractions granulométriques, est à la base de la détermination de la plupart des propriétés physiques d'un sol. A savoir :

- l'aération et la diffusion de l'oxygène,
- la capacité de rétention et de variation des types d'eaux du sol,
- les contraintes mécaniques exercées sur le matériau métallique.

Le tableau II.3 présente qualitativement les différents paramètres physiques influant sur les conditions générales de la corrosion d'un métal ou alliage. On voit qu'il existe une relation inverse entre la teneur en eau et la concentration en oxygène dans le sol. Par exemple, plus le sol est sec, plus le milieu est aérobie et la perméation aux gaz augmente. Les fluctuations sol humide/sol sec ou sol anaérobie/aérobie conduisent à des vitesses de corrosion supérieures à celles obtenues dans un environnement plus stable. Cela influe également sur la formation de cellules d'aération ou de concentration différentielle qui conduit à un phénomène de pile galvanique.

tableau II.3 : Caractéristiques physiques majeures influant sur la corrosion d'un matériau métallique, en fonction de la fraction granulométrique d'un sol.

Granulométrie	Nom de la fraction granulométrique	Aération (porosité)	Drainage	Rétention d'eau	Plasticité
<i>fraction grossière :</i> au dessus de 10cm de 10 à 1 cm de 1 cm à 2 mm	blocs pierres ou cailloux granules	T. B.	T. B.	T. F.	T. F.
<i>fraction fine :</i> de 2 à 0,2 mm de 0,2 à 0,035 mm	sables grossiers sables fins	B.	B.	F.	F.
de 35 µm à 2 µm	poudres ou limons	A. B.	A. B.	M.	M.
< 2 µm	argiles (si sol humide)	négligeable	T. F.	T.G.	T. G.

T. : très / A. : assez / B. : bon / G. : grand / M. : moyen / F. : faible.

Il est important de remarquer que dans les sols de type naturel, la structure du sol est définie par son profil (profil pédologique) : succession d'horizons de texture, de structure, d'origine et de formation diverses, qui évoluent au cours du temps.

II.5.3.2 propriétés chimiques

Parmi les propriétés chimiques du sol influant sur les conditions et évolutions de la corrosion, l'acidité (ou l'alcalinité) et la composition en sels solubles sont les plus importantes.

L'acidité est souvent assimilée au simple pH. La plupart des sols ont un pH compris entre 5 et 8,5. Toutes choses égales par ailleurs, plus un sol est acide et plus il est corrosif. Cependant la simple valeur de pH, mesurée le plus souvent à partir de l'eau extraite du sol, ne traduit pas l'acidité totale du sol et est appréciablement affectée par de nombreux autres facteurs. Elle reste difficilement corrélable à une détermination réelle de l'agressivité des sols.

L'eau dans les sols (eau libre, gravitationnelle et capillaire) est indispensable pour assurer le transport des espèces et du courant. Mais ce sont les sels solubles présents dans l'eau du sol, l'électrolyte, qui sont considérés comme le facteur essentiel de l'agressivité d'un sol et des phénomènes de corrosion. Le rôle des sels solubles est double; ils peuvent accélérer la corrosion selon leur quantité et nature (cas des sols arides à fortes concentrations en sels), mais également favoriser la formation de composés insolubles protecteurs limitant les échanges entre l'électrolyte et la surface du matériau (cas des sols calcaires). Leur mode d'action sur les processus de corrosion est donc complexe et ambivalent. Leurs concentrations ont une influence directe sur la résistivité moyenne du sol. Enfin, on distingue certains ions à caractère agressif marqué tels les ions Cl^- et d'autres à caractère protecteur (HPO_4^{--} , ou Ca^{++} et Mg^{++} en milieu non acide).

Par ailleurs, les activités biologiques, climatiques ou même anthropiques peuvent influencer considérablement sur la nature et les teneurs en sels solubles présents.

II.5.3.3 l'environnement biologique

L'environnement biologique participe indirectement ou directement à la corrosion :

- indirectement : car il influe sur les propriétés physiques (aération, texture, transformation pédologique, ...), chimiques et physico-chimiques des sols (acidité, conductivité, ...).
- directement : par la présence de composés organiques au sein de l'électrolyte agissant comme inhibiteurs de corrosion (certains tannins ou quinones) ou par l'action de certaines bactéries aérobies ou anaérobies induisant une corrosion bactérienne.

Bien que très important, cet aspect n'a pas été considéré au cours de cette étude et ne sera pas développé ici. L'influence des bactéries sur les processus de corrosion des alliages archéologiques Cu-Sn n'apparaît pas comme un phénomène majeur par rapport à l'ensemble des problèmes soulevés. Les propriétés des composés organiques sur les processus de corrosion dans un sol sont par ailleurs mal connues. Quant au rôle et à l'influence des microorganismes, essentiellement bactéries, on pourra se reporter à GUILLAUME et al. [74]; TATNALL [75] ou TILLER [76].

II.5.4 méthodes d'études de la corrosion dans un sol

II.5.4.1 présentation générale

Les propriétés des sols présentées aux paragraphes précédents rendent compte de leurs caractéristiques globales. Ces observations sont basées sur les propriétés physiques et chimiques plutôt que sur l'origine géologique ou la situation géographique. Mais la caractérisation du sol ne permet pas de définir le système sol-matériau métallique, ni les hétérogénéités locales, ni la réelle influence du sol au contact du matériau, ni les évolutions du milieu et des altérations. Le comportement d'un métal ou d'un alliage n'est guère prévisible a priori : il n'est pas encore entièrement compris.

La finalité des études classiques en corrosion est, rappelons-le, de limiter la corrosion des métaux ou alliages en service dans un milieu considéré, soit par sélection du matériau le plus approprié, soit par protection (protection par revêtement ou protection électrochimique). Les durées de mise en service sont généralement comprises entre quelques années et 20 ou 30 ans.

Ainsi la grande majorité des études répondent à ces objectifs, par exemple : détermination de la vitesse de corrosion du métal [77;78], classification de la corrosivité de matériaux utilisés en remblai [78], évaluation de l'efficacité des anodes sacrificielles [79], ... (ou cf [67]).

II.5.4.2 méthodes classiques d'études de la corrosion d'un matériau métallique dans un sol

Les démarches d'étude visent à rendre compte de l'agressivité du sol et de la susceptibilité du matériau à la corrosion (la corrosivité), soit dans des conditions où ce dernier est pris *isolément*, soit dans des conditions où il est en contact avec d'autres métaux ou alliages (corrosion galvanique).

Les critères de caractérisation d'un sol diffèrent selon le type de sol (sol type remblai ou sol peu remanié). Ils consistent généralement à déterminer le pH, la résistivité et la teneur en sels solubles de l'eau extraite du sol auxquels peuvent s'en ajouter d'autres (détermination du potentiel d'oxydo-réduction, mesure de la teneur en matières organiques, ...) [80 p. 112-118].

Le rôle joué par l'électrolyte, eau du sol plus ou moins additionnée de sels, est considéré comme essentiel. Aussi, la résistivité est considérée comme un facteur physique premier et fondamental dans les problèmes de corrosion. Sa mesure est une des méthodes la plus largement utilisée. Toutes choses égales par ailleurs, plus la résistivité est élevée moins le sol est agressif. Une corrélation généralement admise entre la valeur de la résistivité et la corrosivité du sol est la suivante :

Résistivité (Ohm.cm)	Agressivité du sol
$r < 1.000$	très forte
$1.000 < r < 3.000$	forte
$3.000 < r < 10.000$	moyenne
$10.000 < r < 20.000$	faible
$20.000 < r$	très faible à négligeable

Les résistivités des sols sont fonction du type de sol, mais dépendent également de la pluviosité, de la température, de la profondeur d'enfouissement [70 p.M156-4].

Les méthodes de caractérisation de la corrosion des matériaux métalliques sont principalement de deux ordres :

- mesures in situ (sites tests ou de mise en service) de la perte de masse et des densités et profondeurs d'attaques localisées.
- mesures électrochimiques (courbes de polarisation, mesure de la résistance de polarisation, ...) in situ ou en laboratoire (cellules tests).

Elles visent essentiellement à déterminer la vitesse de corrosion des matériaux étudiés dans les milieux concernés, et leur aptitude à résister à la corrosion localisée.

II.5.4.3 limites des approches classiques

Le très grand nombre et la diversité des facteurs et paramètres du sol (tels qu'ils apparaissent définis) et du matériau métallique, associés à la disparité des conditions d'utilisation, rendent difficiles voire impossible une description et une quantification précise des phénomènes de corrosion dans un sol. La détermination d'un critère d'agressivité du sol, la *corrosivité : vitesse de corrosion d'un matériau métallique dans un environnement donné*, a alors été introduite pour répondre aux problèmes concrets de corrosion. Ce critère, non quantifiable, ne permet d'envisager que l'aptitude d'un matériau métallique à résister à la corrosion. Bien des habitudes en corrosion sont issues d'études sur métaux "nus" ou métaux passivables. La *corrosivité potentielle* est alors confondue avec la *corrosivité réelle* [81]. Mais dès qu'il intervient un dépôt de corrosion (cas réel), la *corrosivité réelle* ne dépend plus non seulement du pH, des espèces présentes et de la température mais également de la transition entre polarisation d'activation et de diffusion, des forces ioniques et des pouvoirs tampons locaux, en relation avec la nature du dépôt, lui-même contrôlé par toute une succession d'équilibres de solubilités dans un milieu microhétérogène [81 p.300].

Aussi, la détermination de la vitesse de corrosion à partir de mesures "à court-terme" n'apparaît pas être un paramètre pertinent pour l'étude de la corrosion des bronzes archéologiques.

De la même façon, la détermination du sol à partir de critères de caractérisation "classique" (cf paragraphes précédents) est valable dans le cas de milieux homogènes (cas des solutions purement aqueuses, par exemple l'eau extraite du sol), mais n'est peu ou pas adaptée à la complexité des sols et encore moins à celle des sols archéologiques. Les données obtenues sont caractéristiques de grandeurs moyennes du milieu. Elles définissent les caractéristiques globales du sol à un instant précis ou pour une durée limitée, et non pas l'environnement corrosif au contact du matériau métallique. Elles ne rendent pas compte d'une caractéristique importante du sol : son hétérogénéité au niveau microscopique.

De plus, on considère que les éléments corrosifs du sol sont les sels solubles. Or ceci est vrai dans le cas d'une corrosion purement aqueuse, mais est insuffisant pour rendre compte de l'influence de certains composés naturels [82] peu solubles (aluminosilicates notamment), qui en contact avec le métal ou l'alliage peuvent former des gels et dans le cas des corrosions archéologiques, des dépôts insolubles (couches de corrosion) amorphes, comme on le verra au chapitre III.

De fait les démarches et méthodes classiques d'études sont adaptées pour répondre aux problèmes modernes de corrosion, mais sont limitées à ces seuls objectifs.

II.5.5 corrosion dans les sols et vitesse de corrosion

II.5.5.1 cas de la corrosion des bronzes archéologiques enfouis

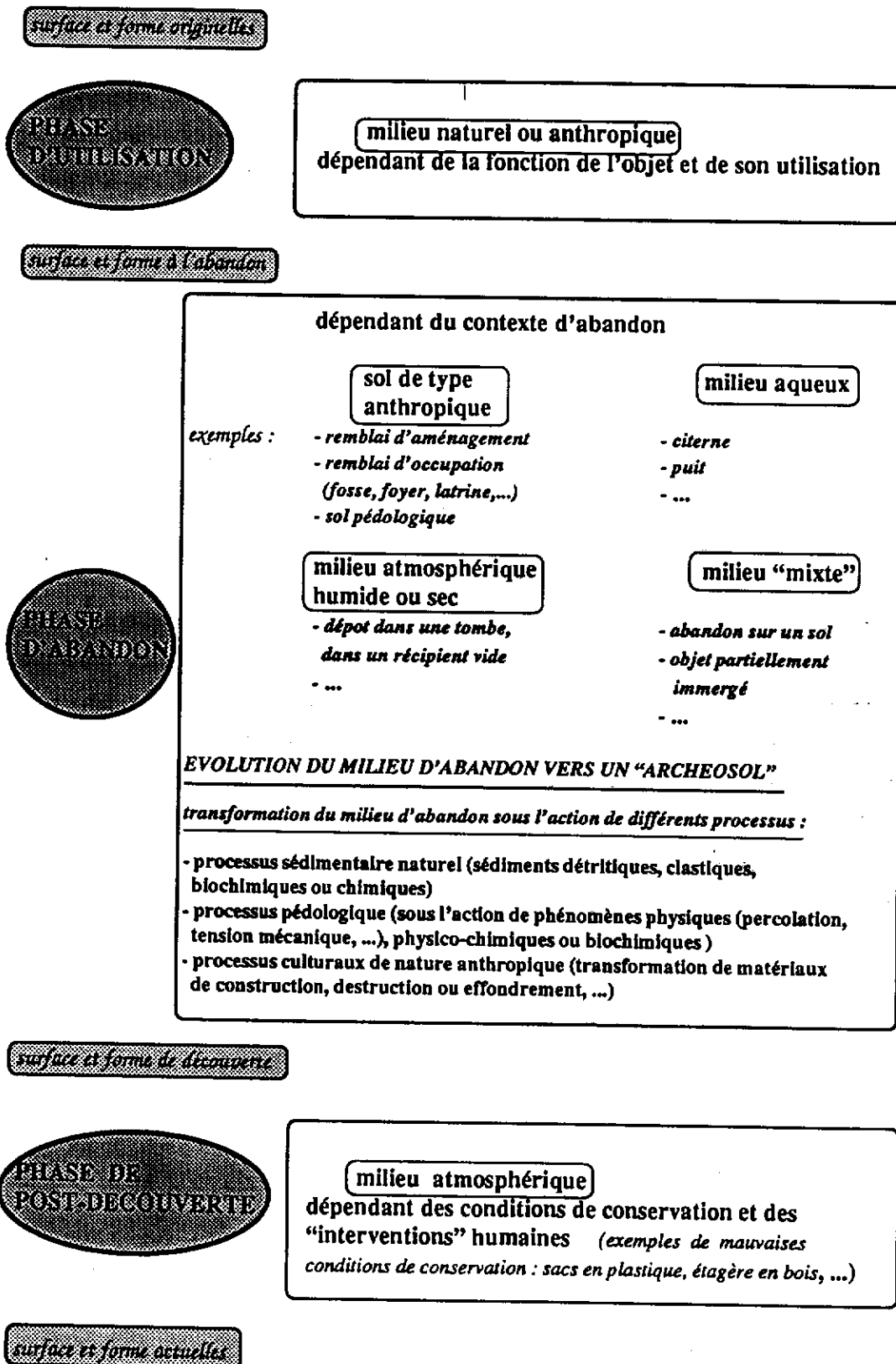
La corrosion des vestiges métalliques archéologiques trouvés dans un sol résulte le plus souvent d'une combinaison de processus naturels en relation avec des processus culturels de nature anthropique. Cependant, il faut avoir conscience de la multiplicité des milieux corrosifs auxquels a pu être exposé l'objet durant les différentes phases de son existence. Le tableau II.4 rappelle succinctement les différents types d'environnement de l'objet au cours de son histoire.

La multiplicité des milieux corrosifs, à laquelle a pu être confronté un vestige au cours de son histoire, est grande (cf tableau II.4) et n'est pas connue. De fait, de nombreux points de connaissances semblent inaccessibles. Aussi, a priori, la complexité des phénomènes mis en jeu au cours du temps et la multiplicité des paramètres en sont accrues d'autant par rapport à un sol *classique*. Le milieu d'enfouissement et la surface ont évolué au cours du temps - depuis l'abandon de l'objet jusqu'à la mise au jour (et parfois après). On admet, avec un certain réalisme, que la partie "saine" (alliage non corrodé) d'un vestige archéologique présente les mêmes caractéristiques qu'au moment de son abandon. De plus, l'état d'avancement de la corrosion et la nature de ces matériaux archéologiques sont généralement très différents de ceux des matériaux modernes étudiés.

Au moment de la mise au jour d'un bronze archéologique, on peut considérer, en première approximation, qu'un état stationnaire est atteint entre le matériau métallique et le milieu d'enfouissement. Les corrosions de ces matériaux peuvent être assimilées à des "états fossilisés" de degré d'avancement divers. L'étude de ce système d'inertie chimique établie est une approche rarement abordée en corrosion où le paramètre temps est critique.

La différence avec les études de corrosion *moderne* existe et est importante. Ainsi vouloir interpréter, selon une optique classique la corrosion d'un matériau archéologique en relation avec les caractéristiques du sol archéologique de découverte n'a pas de signification. Et ceci apparaîtra clairement au paragraphe suivant.

tableau II.4 : exemples de types d'environnement corrosif en fonction des phases d'existence de l'objet archéologique.



Cela remet en cause certaines démarches d'études de corrosion de bronzes archéologiques. Ainsi, dans un article de TYLECOTE [85] sur "les effets des conditions du sol sur la corrosion à long terme de bronzes et de cuivres enfouis", l'étude des vestiges métalliques archéologiques est implicitement rapportée aux cas des matériaux métalliques modernes, sans aucune réflexion sur les spécificités des premiers. L'auteur admet implicitement que le sol de découverte n'a pas ou peu évolué et qu'il est représentatif du sol à l'abandon de l'objet. Il établit l'effet des conditions chimiques dans les sols sur la corrosion à long terme des cuivres et bronzes archéologiques, à partir de la confrontation d'une vingtaine d'objets hétéroclites et de la caractérisation globale des treize sols archéologiques correspondants (sols parfois *remaniés* depuis la mise au jour du ou des vestiges). Il en déduit, résultat connu par ailleurs, que les sols acides sont agressifs à l'exception des tourbes (probablement à cause de l'action des polyphénols), alors que les sols alcalins le sont peu ou pas.

II.5.5.2 vitesse de corrosion des bronzes - conclusion

Très peu d'études de corrosion sur les alliages Cu-Sn ont été réalisées. Il s'agit essentiellement de travaux portant sur des alliages base cuivre en milieu atmosphérique ou marin, où les bronzes apparaissent comme des éléments de comparaison souvent anecdotiques. Les bronzes sont des matériaux réputés peu corrodables. De plus, leur faible utilisation dans l'industrie a renforcé le peu d'intérêt apporté à l'étude de leur comportement à la corrosion - et a fortiori dans un sol !.

Les données bibliographiques informent principalement sur la vitesse de corrosion de certaines nuances de bronzes. Le tableau suivant (tableau II.5) donne quelques résultats obtenus par des mesures de perte de poids d'éprouvettes isolées, dans différents types de milieux corrosifs naturels. Le cuivre, pour lequel de nombreuses références existent, est présenté à titre de comparaison. Les vitesses moyennes de corrosion du tableau II.5 sont exprimées en $\mu\text{m}/\text{an}$ pour faciliter la comparaison de métaux de différentes densités. Elles peuvent être aisément converties en g/m^2 à partir de la masse spécifique des matériaux, et en intensité moyenne de corrosion ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) à partir de la loi de Faraday en supposant, en première approximation, que le nombre moyen d'électrons intervenant au cours du processus d'oxydation peut être calculé en prenant un électron pour le cuivre et deux pour l'étain.

Des données du tableau II.5, on remarque que :

- les vitesses moyennes de corrosion varient selon la nature de l'environnement,
- pour un milieu donné, elles sont généralement du même ordre de grandeur quelle que soit la nuance de l'alliage Cu-Sn,
- elles sont voisines de celles du cuivre pour l'ensemble des environnements naturels.

Pour l'environnement "sol", ce dernier point est corroboré par GILBERT [idem 71 p.4:43]. La plupart des alliages base cuivre, et parmi ceux-ci les bronzes, ont des pertes de masse qui sont au maximum deux à trois fois celles du cuivre. De même, leurs profondeurs d'attaque localisée ne sont au maximum que deux à trois fois supérieures à celles du cuivre. Les sols les plus agressifs sont les sols très acides, les cendres, et les sols à fortes teneurs en sels solubles et très aérés (cas des sols arides).

tableau II.5 : vitesse moyenne de corrosion ($\mu\text{m/an}$) de différentes nuances d'alliages Cu-Sn et de cuivre, en fonction des principaux environnements corrosifs naturels.

Matériau (%massique)	durée (an)	Milieu atmosphérique			Milieu aqueux		Sol	Réf.
		Ur. / In. (1)	rural	côtier	marin (2)	eau douce		
92Cu-8Sn	-	1.4 à 1.9	0.15 à 0.8	0.7 à 2				[49 p.103]
91.9Cu-8Sn-0.1P	20	2 à 2.5	0.05 à 0.5	0.7 à 2.3				[23 p.8-10]
88Cu-11.3Sn-0.5Pb-0.2P	-				50			[23 p.104]
85Cu-9.1Sn-3.6Pb-2.3Zn	-				49			<i>idem</i>
95Cu-4.5Sn-0.4P	16		0.6*	1.5	8.7 (5.6)*	1.1		[87]
85Cu-5Sn-5Zn-5Pb	16		0.6*	1.4	6.5 (1.9)*	0.6		<i>idem</i>
88Cu-6Sn-3Zn-2Pb-1Ni	16		0.6*	1.1	8.3 (2.2)*	0.6		<i>idem</i>
87Cu-9Sn-3Zn-1Ni	16		0.7*	1.3	8.6 (2.2)*	0.5		<i>idem</i>
99.9Cu	16		0.4*	1.2	9.5 (2.1)*	1.6		<i>idem</i>
(±) 92Cu-5.5Sn-1Pb	170				8 (±)**			[42]
82.5Cu-5.1Sn-5.5Pb-6.1Zn	0.5					38**		[88]
Cu	-				3.8 (2.5)*			[71 p.2:57]
Cu-10Sn-2Zn	-				2.5			<i>idem</i>
bronze au phosphore	-				2.5			<i>idem</i>
Cu et alliages de Cu	20	1.1 à 3.8	0.05 à 0.8	0.4 à 2.5				[71 p.4:42]
Cu	14						(3) 0.5 à 2.5	[71 p.4:43]
Cu	14						(4) 2.5 à 13	<i>idem</i>
Cu	14						(5) 16 à 35.5	<i>idem</i>

(1) Ur. / In. : urbain ou industriel / (2) milieu marin : échantillons en immersion totale / (3) sols peu agressifs / (4) sols moyennement agressifs / (5) sols très agressifs.

(*) échantillons partiellement immergés durant leur période d'exposition (cycle de marée).

** échantillon plongée dans un circuit d'eau douce d'une vitesse de 0,1m/s.

* milieu atmosphérique semi-rural et semi-urbain.

** déterminée d'après l'épaisseur moyenne des altérations après 170 ans d'immersion.

Ceci signifie que les alliages Cu-Sn sont des matériaux résistant bien à la corrosion dans de nombreux milieux naturels, chose connue par ailleurs, et qui ont apparemment des vitesses moyennes de corrosion du même ordre de grandeur que celle du cuivre. Pour des essais de "longue" durée (5 à 20 ans), ces dernières semblent davantage dépendre de la nature de l'environnement agressif que des caractéristiques de l'alliage.

Cependant, les vitesses moyennes de corrosion ne sont pas constantes au cours du temps (sauf pour les milieux les plus agressifs). Elles varient selon la durée des tests et tendent à décroître en fonction du temps. Elles sont globalement de type logarithmique ou éventuellement parabolique. Ceci se remarque aisément, pour l'ensemble des milieux naturels, à partir des exemples présentés (Fig. II.13, II.14 et II.15).

La Fig. II.13 donne la profondeur moyenne de corrosion du cuivre désoxydé en fonction du temps pour quatre types de sols-tests d'après ROMANOFF [68 p.83]. Les sols 56 ($\text{pH}=7,1/\rho=406 \Omega \cdot \text{cm}$), 62 ($\text{pH}=4,5/\rho=6920 \Omega \cdot \text{cm}$), 63 ($\text{pH}=6,9/\rho=84 \Omega \cdot \text{cm}$) et 64 ($\text{pH}=7,5/\rho=62 \Omega \cdot \text{cm}$) sont respectivement des environnements caractéristiques de sols faiblement aérés, bien aérés et à faibles teneurs en éléments solubles, riches en sulfures, et alcalins à teneurs élevées en sels solubles. Les deux derniers sont des sols de très forte corrosivité. Ce phénomène de non linéarité des vitesses de corrosion au cours du temps apparaît également vrai pour le cuivre en milieu atmosphérique, comme le soulignent les observations de GRAEDEL [56] sur l'épaisseur de patines du cuivre dans la région de New-York (Fig. II.14).

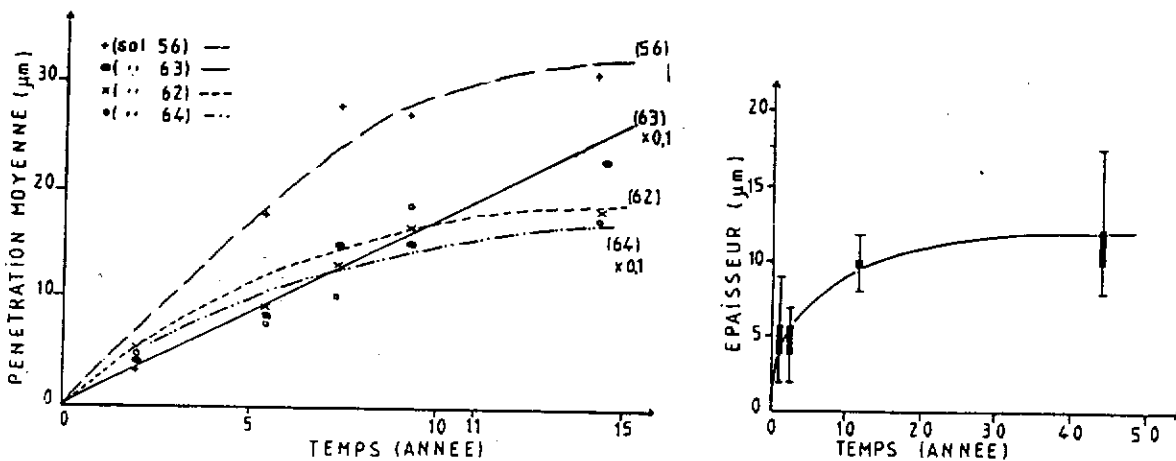


Fig. II.13 (à gauche) : profondeur moyenne de corrosion du cuivre désoxydé dans différents types de sols, d'après ROMANOFF [68].

Fig. II.14 (à droite) : d'après GRAEDEL [56 p.742], épaisseur de la patine du cuivre en fonction du temps, dans la région métropolitaine de New-York.

Les essais effectués par SOUTHWELL *et al.* [87] soulignent également cet effet limitant la corrosion; les résultats présentés à la Fig. II.15 correspondent aux comportements du cuivre et de différentes nuances d'alliages Cu-Sn dans différents environnements aqueux ou atmosphérique naturels, pour des périodes de 16 ans d'exposition.

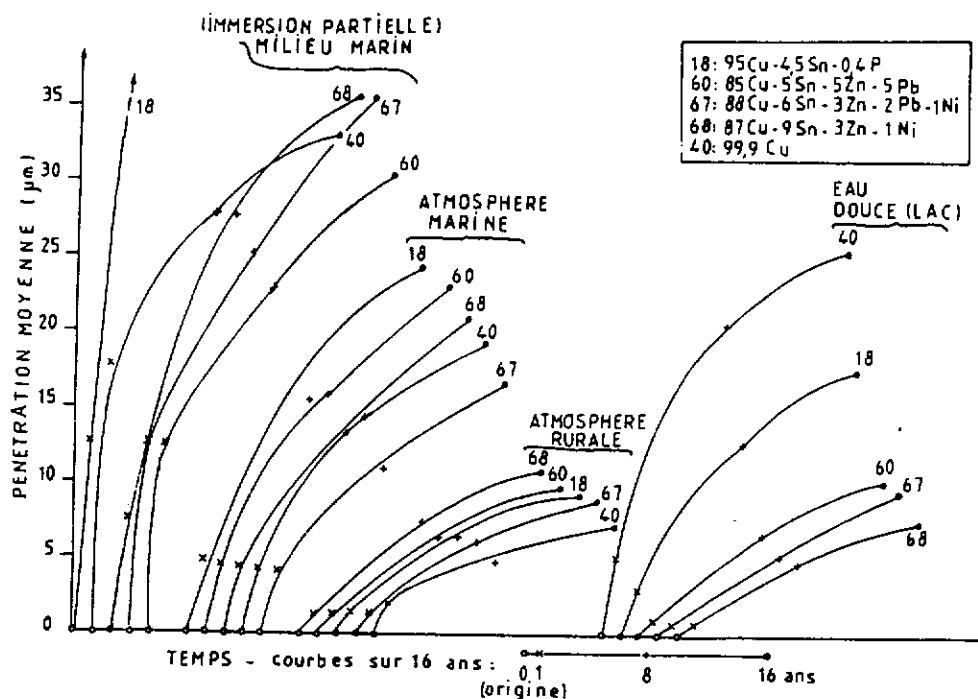


Fig. II.15 : profondeur moyenne de corrosion (μm) en fonction du temps (année) pour le Cu et différentes nuances de bronzes dans différents sites-tests, d'après SOUTHWELL et al. [87].

Il est intéressant de confronter ces données au cas des bronzes archéologiques enfouis, car, d'après la littérature (cf paragraphe 2.1 et 2.3), et comme on le verra au chapitre III, les épaisseurs moyennes des produits de corrosion d'un grand nombre de vestiges archéologiques oscillent entre 10 à 250 μm , pour toutes époques historiques confondues. Bien qu'il existe une éventuelle possibilité de perte de produits de corrosion dans le sol, on peut alors en déduire que la vitesse moyenne de corrosion des bronzes devient quasi-nulle après une période de plusieurs décennies pour les milieux naturels pas trop agressifs, et donc pour de nombreux types de sol.

Il résulte de l'étude bibliographique un fait très important. L'épaisseur des couches de corrosion ne peut pas être un critère d'ancienneté de l'objet métallique. Autrement dit nous venons de démontrer implicitement que les assertions "patine épaisse implique objet ancien" et "patine peu épaisse implique objet douteux" sont fausses. Par ailleurs, ceci implique un certain nombre de conséquences sur la lecture et l'interprétation des corrosions; conséquences qui seront discutées au chapitre V.

Cependant, l'épaisseur moyenne des corrosions est bien sûr fonction du milieu et de son évolution, de la surface métallique, du matériau métallique (composition, microstructure) mais aussi de la nature des produits de corrosion formés et de leur coefficient d'expansion (cf tableau II.1). Aussi cela nous oblige-t-il à raisonner, non plus à partir de certains critères classiques en corrosion, mais en fonction des propriétés des bronzes vis à vis de leur comportement à la corrosion; notamment, dissocier les altérations résultant d'une corrosion généralisée uniforme de celles résultant d'une corrosion localisée ou catastrophique.

En effet, les alliages cuivreux sont des métaux passivables dans de nombreux sols; c'est à dire des matériaux sur lesquels peuvent se former une ou plusieurs couches protectrices par corrosion généralisée uniforme (couche barrière - couche de patine [47 p. 1848] de couleur bleue, grise, brune ou verte sombre).

La corrosion peut alors évoluer par destruction ou transformation locale de cette surface corrodée : corrosion localisée *ponctuelle* (piqûre, bubon, ...) ou *étendue* (croûte verte, crevasse, fissure, ...).

Si les couches protectrices n'ont pu se former ou si elles ne sont plus stables -milieu trop agressif (cas de sol désertique)-, on observe alors une corrosion importante du métal (*corrosion catastrophique*) pouvant aller jusqu'à sa complète minéralisation.

On voit donc qu'il existe deux grands types de manifestations de la corrosion autour desquels vont s'articuler l'ensemble des cas observés. C'est à partir de ce cadre général de compréhension que l'étude des bronzes archéologiques du chapitre III a été menée. Il permet de dépasser celui usuellement employé - *patine noble-patine vile* [9] - en s'affranchissant des abus de langage induits par le terme de *patine*, pour ne s'attacher qu'à la réalité de la matière.

CHAPITRE III

CARACTERISATION des PRODUITS DE CORROSION des BRONZES ARCHEOLOGIQUES : MICROSTRUCTURE et COMPOSITION

Il s'agit de la caractérisation tant de l'aspect externe (la surface altérée visible) que de l'aspect interne des altérations (en coupe), en relation avec le substrat métallique non altéré. L'objectif poursuivi n'est pas simplement de caractériser les produits de corrosion, il est aussi de comprendre et mettre en évidence les mécanismes généraux de formation de ces altérations; ceci dans le double but de relier la morphologie externe des altérations à leur structure et composition interne et de dégager les processus communs de corrosion des bronzes.

Cette étude a été réalisée à partir d'une sélection d'objets en bronze de composition connue. Tous ces objets proviennent d'un même site archéologique et se rattachent à une même période historique : le Fort -Harrouard (Eure-et-Loir) et l'Age du Bronze. Les vestiges étudiés proviennent de fouilles anciennes n'ayant pas fait l'objet de relevés systématiques; le contexte archéologique de découverte de chaque objet n'étant pas connu avec précision, nous ne l'avons pas pris en considération.

Après avoir défini le corpus d'objets et le site archéologique (§ III.1), nous présenterons les méthodes d'investigation employées (§ III.2), à savoir :

- la microanalyse X sur microscope électronique à balayage (MEB),
- l'analyse en composantes principales (ACP) appliquée aux résultats de microanalyse X, méthode statistique descriptive qui permet une description qualitative de données multivariées. Elle sera appliquée par la suite aux troisième et quatrième parties de ce chapitre.

Ensuite, nous aborderons l'étude des surfaces externes altérées (§ III.3). Nous avons plus particulièrement axé notre recherche sur la caractérisation des produits de corrosion (pdc) des surfaces altérées résultant d'une corrosion généralisée uniforme (cas des "belles patines"). Deux points ont été plus particulièrement développés à partir des résultats par microanalyse X sur MEB : l'étude des relations entre la composition élémentaire des surfaces protectrices et leur aspect d'une part, entre la composition élémentaire de ces surfaces et celle des alliages non altérés d'autre part . Nous avons privilégié ici l'aspect descriptif, du fait du manque de travaux de base dans la littérature.

Puis (§ III.4), à partir des résultats et données acquis au § III.3, quatre objets ont été sectionnés en vue de l'étude des composés de corrosion internes : caractérisation microstructurale par microscopie optique et électronique et caractérisation de composition par microanalyse X sur MEB.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre (§ III.5) relie les différentes morphologies des surfaces externes observées à leur aspect interne. Les résultats obtenus nous serviront à poser les bases d'un mécanisme général de corrosion des bronzes, mécanisme qui sera développé par la suite au chapitre V.

Fig III.1 : présentation du corpus.

CORROSION Fort-Harrouard (M.A.N.)

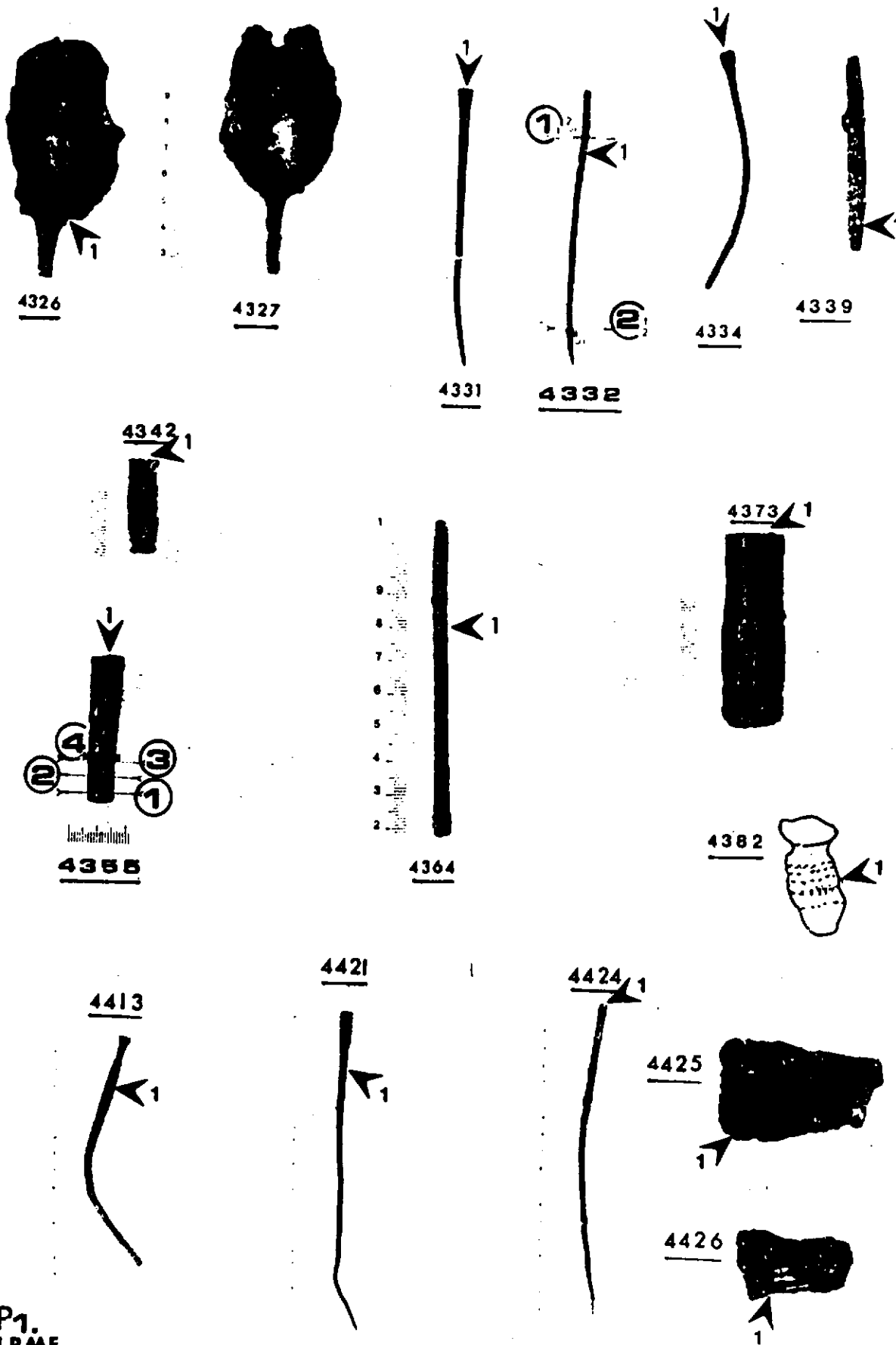


Fig III.1 : présentation du corpus (suite).

CORROSION Fort-Harrouard (M.A.N.)



4423



4427



4431



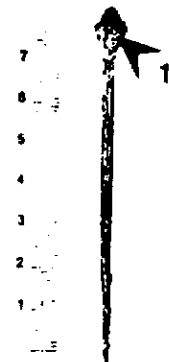
4434



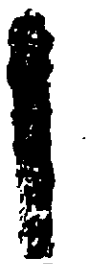
9608



9604



9613



9616



9620

12034



12036

tableau III.1 : présentation des objets étudiés (cf figure III.1)

N° Musée ou de locus	N° Labo.	dénomination	âge *	dimensions (cm)****	profon. (cm)**	mise au jour***	réf. [95]
66968	4326	rasoir	BF I	L = 9,3 / l = 4,7		1921	pl.8,11
66969	4327	rasoir	BF I	L = 9,7 / l = 4,4		1921	pl.8,10
66973	4331	épingle à tête	BM-BF I	L = 16,9 / D = 1,0		1921	pl.8,14
66974	4332	épingle	BM-BF I	L = 16,9 / D = 0,5		1921	pl.8,13
66976	4334	épingle à tête	BF IIIa	L = 8,7 / D = 0,6		1921	pl.8,5
66981	4339	épingle à bélière	BM-BF I	L = 7,2 / D = 0,7		1921	pl.8,6
68675	4342	tête d'épingle	BF I	L = 2,9 / D = 0,7		1922	pl.5,2 ?
B 60	4355	ciseau	BM-BF	L = 5,2 / l = 1,2	60		pl.22,52
B 16	4364	ciseau double	BF I	L = 9,5 / l = 0,5	180	1927	pl.17,27
FH 27c	4373	lame d'épée (fragment)	BM	L = 6,8 / l = 2,4	140		pl.98,47
B 134	4382	tête d'épingle	BF I	L = 3,7 / l = 1,6	135		pl.31,8
B 179	4413	épingle à tête	BF I	L = 13,5 / D = 0,8	95		pl.40,17
B 397	4421	épingle à tête	BF I	L = 26,0 / D = 1,1	50		pl.67,31
B 416	4423	pointe de lance	BM-BF I	L = 16,4 / l = 2,7	58		pl.68,38
B 416	4424	épingle	BM-BF I	L = 18,0 / D = 0,6	58		pl.68,39
B 416	4425	lame de poignard (fragment)	BM-BF I	L = 4,8 / l = 3,0	58		pl.68,35
B 416	4426	hache à talon (fragment)	BM III-BF I	L = 3,5 / l = 2,0	58		pl.68,36
B 416	4427	marteau à douille	BM-BF I	L = 8,3 / l = 2,7	58		pl.68,37
B 489	4431	épingle à bélière	BF IIIa	L = 9,8 / D = 0,5	28		pl.76,3
B 489	4434	poignon	BM-BF I	L = 8,9 / D = 0,5	28		pl.76,4
B 549	9604	barre-lingot	BF I	L = 7,9 / l = 0,8	40		pl.87,15
FH 46-48	9608	anneau	BF IIIa	D = 1,9 / d = 0,4	90		-
B 562	9613	épingle à tête conique	BM	L = 8,6 / D = 0,9	110		pl.90,33
B 506bis	9616	barre-lingot	BF I	L = 6,6 / D = 1,1	30		pl.80,22
B 506	9620	épingle à tête enroulée	BM	L = 8,0 / d = 0,5	30		pl.80,2
B 188	12034.a	épingle	BM-BF I	L = 20,8 / D = 0,6	80	1926	pl.42,2
B 188	12034.b	poignon	BF IIIa	L = 9,5 / D = 0,5	80	1926	pl.40,1
B 188	12034.c	poignon-ciselet	BM-BF I	L = 8,9 / D = 0,4	80	1926	pl.40,3
B 329	12036	épingle (fragment)	BM-BF I	L = 6,1 / D = 0,2	27		-

* AGE (CHRONOLOGIE) : BM (bronze moyen) / BM III (fin du bronze moyen (-1350 à -1250)) / BF (bronze final) / BF I (bronze final I (-1250 à -1050)) / BF II (bronze final II (-1050 à -850)) / BF IIIa (bronze final IIIa (-850 à -850)).

** PROFONDEUR d'ENFOUISSEMENT à la mise au jour, d'après l'abbé PHILIPPE (cf [95]).

*** ANNEE de MISE au JOUR.

**** DIMENSIONS : L = longueur / l = largeur ou épaisseur / D = diamètre maximum (pour les épingles diamètre à la tête) / d = petit diamètre.

III.1 PRESENTATION DU CORPUS ET DU SITE ARCHEOLOGIQUE

III.1.1 présentation du corpus et stratégie d'échantillonnage

On a sélectionné au Musée des Antiquités Nationales (MAN) de Saint-Germain-en-Laye vingt-neuf objets provenant du site archéologique du Fort-Harrouard (Eure-et-Loir). Leur composition élémentaire avait déjà été analysée au Laboratoire de Recherche des Musées de France et fait actuellement l'objet d'un travail de recherche [111].

Rappelons que ce choix a été effectué en considérant certains facteurs (ou paramètres) comme des "variables" et d'autres comme des "constantes" :

- "variables" :

- la teneur en étain de l'alliage de base (Sn varie de 4% à 23% massique),
- l'aspect externe de la surface (produits de corrosion très peu à fortement développés).

- "constantes" :

- la durée d'enfouissement (3050 ± 300 ans),
- le milieu d'enfouissement (un seul site, celui du Fort-Harrouard),
- la forme générale des objets (géométrie longiligne et objets de taille < 20 cm).

Le corpus est présenté à la Fig. III.1. Il s'agit essentiellement d'outils, d'armes et de parures : poinçons, ciseaux, barres, fragments de hache et d'épée, pointe de lance, épingles, rasoirs, ... A chaque objet est associé un numéro à quatre ou cinq chiffres (numéro d'échantillon du laboratoire) qui servira de code d'identification.

Ces objets, mis au jour au début du siècle et entre les deux-guerres par l'abbé PHILIPPE, datent de l'âge du bronze moyen à final IIIa (de 1350 à 850 av. J.C.), et ont été conservés depuis dans les réserves du M.A.N. Ils ne présentaient pas de corrosion "active". Mis à part une exception, ils n'ont subi aucun traitement de restauration. Une croûte terreuse adhérente à la surface recouvrait encore par endroit un certain nombre d'entre eux. Les spécificités de chaque objet sélectionné (type d'objet, chronologie, profondeur d'enfouissement à la découverte, dimensions, numéro d'inventaire) sont données dans le tableau III.1 .

III.1.2 présentation du site de Fort-Harrouard

La présentation du site et les données qui s'y rapportent sont essentiellement tirées de l'ouvrage de MOHEN et BAILLOUD [95].

Le site de Fort-Harrouard est situé à environ 100 km à l'ouest de Paris, dans la commune de Sorrel-Moussel (Eure-et-Loir). Occupé essentiellement du néolithique moyen au second âge du fer, avec une interruption entre la fin de l'âge du bronze final IIIa et le début du second âge du fer, c'est un site majeur de l'âge

du bronze en Europe Occidentale. Il se caractérise par un habitat de plein-air situé sur un éperon barré (cf Fig. III.2), entouré dès le néolithique par un rempart (talus) de craie.

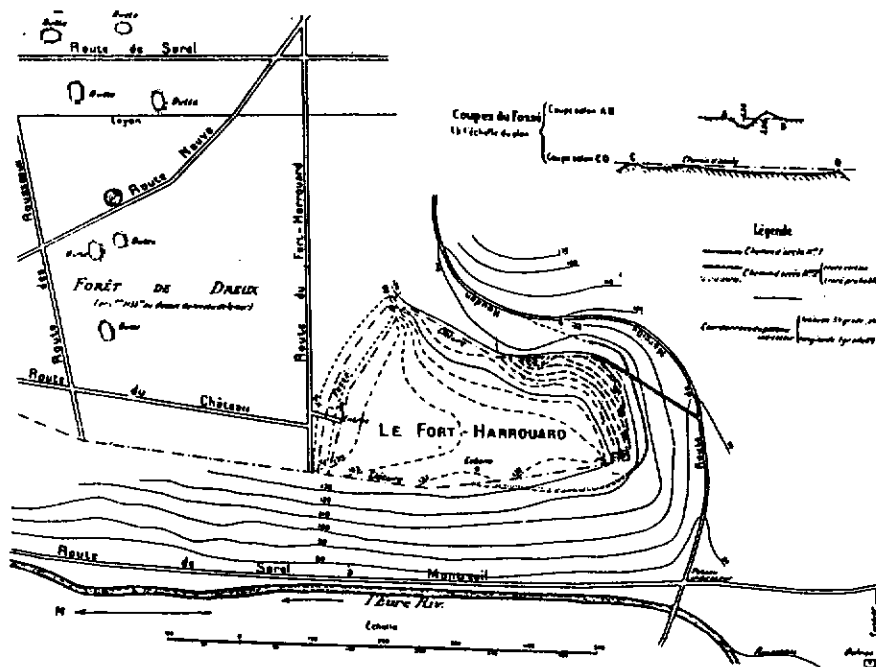


Fig. III.2 : plan du site de Fort-Harrouard, d'après [95 p.12].

Durant l'âge du bronze moyen et final une importante activité métallurgique est attestée sur le site. Elle se traduit par la présence de nombreux vestiges : structures vitrifiées en argile, tuyères, creusets, scories, moules, outils divers en métal ou non, "barres-lingots" et très nombreux vestiges métalliques (plus de 1500). La répartition de ces vestiges indique l'existence d'un artisanat local réparti en plusieurs petites unités essentiellement regroupées à la périphérie interne du site fortifié. Sans affirmer que les objets étudiés dans ce mémoire sont tous de fabrication locale, on peut cependant préciser qu'ils se rattachent à une production artisanale spécialisée et abondante, et donc à une métallurgie "définie". Ceci est d'ailleurs en partie vérifié par l'homogénéité relative des compositions des vestiges métalliques du site, selon les époques et les groupes typologiques (analyses effectuées au LRMF, thèse en cours [111]).

Durant la période d'occupation du site (à l'âge du bronze moyen et final), le climat, d'humide et tempéré, devient progressivement plus sec et un peu plus froid à partir de -1100 environ. La période de climat humide se traduit sur le site par un aménagement du sol (remblais, drains) au niveau des zones d'occupation près des talus périphériques, afin de limiter le lessivage du sol, d'assainir les zones d'occupation et de diminuer la déclivité du terrain. Ceci n'est pas sans incidence sur les conditions de corrosion des objets sélectionnés, qui pour une bonne part proviennent de ces zones.

III.1.3 présentation du contexte d'enfouissement

Le contexte d'enfouissement de chaque objet n'est pas connu avec précision. Il faut également rappeler que le milieu d'enfouissement de l'objet à sa découverte n'est absolument pas identique à celui de son abandon.

A Fort-Harrouard [96], le sol archéologique actuel peut être décrit globalement par une succession d'horizons représentée à la Fig. III.3, avec :

- un horizon humifère A_o, relativement peu épais (10 à 20 cm au maximum).
- un horizon arable A, lié à la dégradation des unités stratigraphiques les plus récentes. Il est caractérisé par une fraction fine importante (essentiellement du sable fin quartzeux), un pH de 5,5 à 6, et par une quantité importante de calcium échangeable et de matière organique.
- un horizon B complexe dans lequel on peut distinguer deux grands sous-horizons B₁ et B₂ : le premier B₁ est très riche en cendres siliceuses surcimentées de pH proche de 8, le second B₂ comprend de nombreux fragments de sols de pH compris entre 7,2 et 7,5. D'une manière générale, le niveau B se caractérise par une plus grande proportion de carbonates que dans A. Il contient peu de matières organiques et les activités microbiennes et biologiques semblent peu importantes. Le processus de transformation de B est essentiellement de nature mécanique.
- enfin on distingue au niveau du paléosol des couches de loess et des couches d'argiles résultant de la décomposition de la roche-mère calcaire (craie).

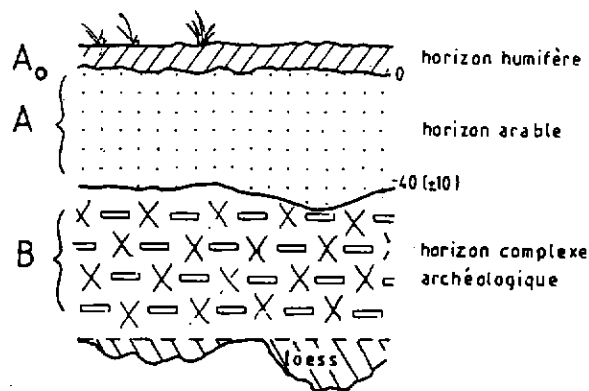


Fig. III.3 : profil pédologique général du site de Fort-Harrouard (zones sud et sud-est), d'après COURTY [96].

Les niveaux d'occupation et les aménagements internes de l'Age du Bronze se trouvent le plus souvent dans un sédiment noir et cendré correspondant à l'horizon B, d'une épaisseur de l'ordre de 50 cm à 1 mètre et de fraction fine relativement homogène. C'est dans ce type de sol que la plupart des objets du corpus ont été découverts entre les deux guerres. Ces objets sont associés à des unités d'occupation (silos, fosses, trous de poteaux, structure d'argile, ...) dont les relevés archéologiques ne permettent pas de préciser l'emplacement ou même le contexte d'enfouissement.

Il est à noter que le site n'est, apparemment, jamais devenu un terrain forestier. Il a dû servir de zone de pâturage, pendant un certain temps, jusqu'à la fin du siècle dernier où le site a partiellement été cultivé. Il en résulte une faible perturbation anthropique du site depuis son abandon à la fin de l'âge du fer jusqu'à nos jours.

III.2 METHODES D'INVESTIGATION

III.2.1 caractérisation des surfaces corrodées apparentes

La caractérisation des aspects externes des objets a pour but de préciser les morphologies des altérations et leurs compositions. Pour ce faire, différentes techniques d'observation et d'analyse ont été employées. Les types d'appareillages utilisés ont été donnés dans le tableau I.3.

Les techniques d'observation utilisées pour l'étude des aspects externes de la corrosion ont été:

- l'examen visuel et la loupe binoculaire, pour l'ensemble des objets du corpus,
- la microscopie électronique à balayage (MEB), pour 16 objets.

L'analyse des produits de corrosion a été réalisée par diffraction de rayons X (cliché Debye-Scherrer, raie Ka du cuivre, 35 kV, 10 mA) et par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1}). Concernant cette dernière technique, les résultats n'ont pu être exploités et ne seront donc pas présentés ici.

Les échantillons analysés par ces techniques ont été prélevés mécaniquement ; leur volume est de l'ordre de quelques centièmes de mm^3 .

Pour 16 objets, la composition élémentaire globale des zones de corrosion généralisée uniforme a été déterminée par microanalyse X sur MEB (20 keV, 0,1 nA, détecteur Si(Li), programme ZAF de ORTEC (System 5000), analyse sans étalon).

Les objets sont introduits sans préparation dans la chambre du microscope.

On a effectué au moins deux analyses par échantillon, portant sur des surfaces non nettoyées distantes de quelques cm, exemptes de "concrétions", de superficie de l'ordre du dixième de mm^2 .

Le diamètre d'émission X du volume analysé correspondant, pour une énergie de faisceau d'électrons de 20 keV, est alors de l'ordre de quelques μm et varie selon les éléments analysés mais il est toujours inférieur à l'épaisseur des couches externes de corrosion.

III.2.2 caractérisation interne des couches de corrosion

A partir des données obtenues sur les aspects externes des corrosions, quatre échantillons types ont été sélectionnés. Il s'agit des épingles n° 4332 et n° 4431, du "ciseau" n° 4355 et de la barre n° 9604. Ces objets sont relativement peu altérés. Nous les présenterons plus en détail au § III.4.1.

Ces objets ont été sectionnés par microtronçonnage à la scie diamantée. Les objets avaient été au préalable enrobés avec une résine métallographique au niveau des découpes afin d'éviter l'éclatement des produits de corrosion au moment du tronçonnage. Ils sont perpendiculaires et parallèles à la longueur de chaque objet.

Ensuite, les prélèvements ont été enrobés dans une résine puis polis au papier de verre (grade 200, 400, 1000) et à la pâte diamantée (6 μm , 2 μm , 0.25 μm). Les coupes métallographiques obtenues ont été observées par microscopie optique et électronique. La démarche d'observation a été de définir des zones d'étude de corrosion généralisée et localisée sur chacune des coupes, dans le but de caractériser les microstructures de corrosion et leur composition. La technique d'analyse employée est la microanalyse X sur MEB, selon les mêmes conditions d'analyses que pour § III.2.1.2, les coupes étant au préalable graphitées.

Afin de pouvoir traiter statistiquement les résultats obtenus, nous avons choisi de concentrer les analyses sur un petit nombre de coupes d'échantillons significatifs, plutôt que d'analyser un grand nombre d'objets en quelques points. Il s'agit d'une démarche opposée à celle qui a été généralement utilisée lors d'études antérieures.

III.2.3 méthodes d'étude des matériaux métalliques

Pour chaque objet, la composition de l'alliage a été déterminée par spectrométrie d'émission UV avec une source d'excitation à plasma d'argon. Un rasoir (n° 4327) trop corrodé n'a pu être analysé. Les objets ont été prélevés par forage du métal sain (points 1 indiqués sur la Fig. III.1). La poudre obtenue, de l'ordre de 10 mg, est ensuite dissoute par partie aliquote dans de l'eau régale puis analysée selon un protocole classique.

La microstructure des quatre objets sélectionnés au paragraphe III.4 a été déterminée par microscopie avant et après attaque chimique des coupes métallographiques au perchlorure de fer alcoolique (20 cc de FeCl_3 , 2 cc HCl concentré, 96 cc alcool éthylique).

La dureté des alliages a été mesurée par la méthode de dureté Vickers en 3 points de chaque coupe sous une charge de 200 gf, pour une durée de pénétration de 15 secondes à chaque empreinte.

III.2.4 Remarques sur la microanalyse X sur MEB

La microanalyse X permet de déterminer la composition élémentaire des produits de corrosion, pour les éléments chimiques de $Z > 10$. Les résultats analytiques obtenus sont donc fonction des limites de la technique d'analyse.

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un système à sélection d'énergie des rayons X formé d'un détecteur Si(Li) couplée à un microscope électronique à balayage. Les concentrations ont été mesurées par un programme d'analyse quantitative sans étalonnage préalable, selon un modèle de calcul "ZAF". Cependant, la présence d'éléments légers ($Z < 10$) non détectés est la cause d'une erreur sur la détermination des concentrations, erreur que l'on peut estimer à 10 % - 20 % relatifs. Du fait de l'absence d'étalon, nous n'avons pas pu effectuer de correction. Par ailleurs, les résultats obtenus sont des résultats normalisés à 100% sur l'ensemble des éléments recherchés. Les concentrations obtenues par cette technique ne sont donc pas des concentrations absolues.

De fait, l'exploitation des résultats n'a de sens que si l'on utilise les rapports de concentration (ou d'intensités) des éléments analysés, comme nous le verrons par la suite.

A cela s'ajoute le fait qu'un produit de corrosion est la résultante de nombreuses interactions entre le milieu corrosif et l'alliage. Dans notre cas ces deux systèmes sont loin d'être homogènes et de composition uniforme. Aussi, il ne faut pas voir dans chaque résultat d'analyse une valeur absolue de la composition des produits de corrosion ; cela n'aurait pas de sens. Nous nous sommes attachés, à partir d'une population d'analyses ayant un sens statistique, à mettre en évidence des classes de composition pouvant résulter des différents phénomènes de formation et d'évolution des produits de corrosion.

III.2.5 l'analyse en composantes principales (approche géométrique de PEARSON)

Afin d'exploiter les données d'analyses par microanalyse X sur MEB, nous avons utilisé une méthode de description de données numériques multivariées : l'analyse en composantes principales selon l'approche géométrique de PEARSON (analyse en composantes principales "à la française" -FPCA-). Dans ce paragraphe nous nous référons plus particulièrement à [97] et à [112].

Le but de cette méthode d'analyse est de donner une meilleure représentation de p variables numériques X_i (par exemple, p éléments chimiques) mesurées sur n observations (par exemple, n points d'analyses).

Cette méthode descriptive permet de définir de nouvelles variables qui résument au mieux les variables numériques X_1, \dots, X_p . Les nouvelles variables obtenues ($Y_1, \dots, Y_1, \dots, Y_p$) sont alors appelées composantes principales.

Rappelons brièvement que l'analyse en composantes principales selon l'approche géométrique de PEARSON vise à déterminer un ensemble de p droites D afin de minimiser la dispersion d'un nuage N de n points d'observation dans un espace à p dimensions.

Chacun des n points d'analyse appartient à un espace à p dimensions et chaque observation, par exemple un point d'analyse i , est définie par $x(i)=(x_1(i), x_2(i), \dots, x_p(i))$ ($x_1(i), \dots, x_p(i)$ sont les valeurs des % massiques des éléments chimiques analysés X_1, \dots, X_p). L'ensemble des données d'analyse définit donc un tableau de p colonnes et n lignes. La population, l'ensemble des données numériques multivariées, doit cependant être définie avec précision et on doit veiller à l'homogénéité des conditions de sélection des observations : il faut que la population ait un sens. Dans notre cas, ceci signifie que les variables (les éléments chimiques considérés lors de la microanalyse X sur MEB) doivent se rapprocher d'une loi de type loi normale ; on sélectionnera les observations (les points d'analyses actifs) qui permettent d'obtenir cette loi de probabilité continue, les observations atypiques étant alors considérées comme passives.

La première droite $D1$ (le premier axe principal) est définie par la minimalisation de tous les carrés des distances euclidiennes des points par rapport à cette droite. Cette droite $D1$ est l'axe support de la première composante principale Y_1 et passe au mieux au milieu du nuage N des n points d'analyses.

On appelle plus communément la dispersion du nuage N de points par rapport à g le centre de gravité du nuage de points : l'inertie du nuage $I(N,g)$. La droite $D1$ passe par le centre de gravité du nuage g .

Dans la pratique, on travaille sur des variables centrées réduites X^* définies pour le point i par:

$$X_k^*(i) = \frac{x_k(i) - X_k}{s}$$

avec : X_k = moyenne de la variable X_k
 s = écart-type de la variable X_k
 $x_k(i)$ = valeur de la variable X_k pour l'observation i

de façon à prendre comme origine le barycentre du nuage ($g = O$) et à rendre les données plus homogènes.

Le point d'analyse i (l'observation i) est alors défini par $X^*(i) = (X_1^*(i), \dots, X_k^*(i), \dots, X_p^*(i))$.

On peut alors montrer que l'inertie totale du nuage N , $I(N, O)$, est alors égale au nombre p de variables (trace de la matrice des corrélations des variables X_1, \dots, X_p).

La représentation du premier axe principal $D1$ dans l'espace à p dimensions est donnée à la Fig. III.4.

On peut montrer que la direction de $D1$ est donnée par le vecteur $U1 = (U_{11}, \dots, U_{1k}, \dots, U_{1p})$ (premier axe factoriel du nuage N). $U1$ est le vecteur propre normé de la matrice des corrélations entre les p variables X_k , associé à la plus grande valeur propre λ_1 .

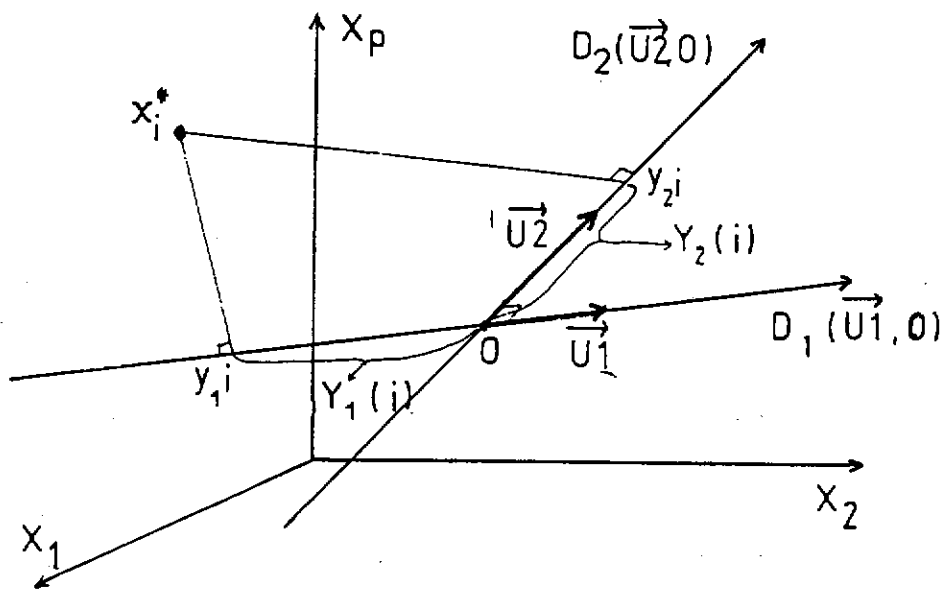


Fig. III.4 : représentation des deux premiers axes principaux et des axes factoriels dans l'espace des p variables X , d'après [97].

On définit ensuite les autres axes principaux $D2, \dots, Dh, \dots, Dp$ par rapport à $D1$. Chaque axe Dh passe par l'origine O et est engendré par le h -ième vecteur propre normé U_h de la matrice des corrélations associé à la h -ième plus grande valeur propre λ_h . Les axes D sont orthogonaux entre eux.

La première composante principale Y_1 , qui est une nouvelle variable centrée en O, est définie pour chaque individu i par $Y_1(i) =$ longueur algébrique du segment $[O, y_{1i}]$, soit :

$$Y_1(i) = \langle X^*(i), U_1 \rangle = \sum_{h=1}^p U_{1h} \cdot X^*_h(i)$$

De la même manière, on définit les autres composantes principales Y_2, \dots, Y_p .

Le point d'analyse i (l'observation i) est alors défini dans le nouvel espace centré en O et d'axes D1, D2, ..., Dp par : $Y(i) = (Y_1(i), \dots, Y_2(i), \dots, Y_p(i))$.

Les propriétés des composantes principales (les nouvelles variables) sont :

- $Y_h = 0$, la moyenne est nulle (chaque composante principale est une variable centrée),
- Variance $(Y_h) = \lambda_h$,
- la corrélation de deux composantes principales est nulle,
- la corrélation entre une ancienne variable X_j et une nouvelle variable Y_h est :

$$\text{cor}(X_j, Y_h) = (\lambda_h)^{-1/2} \cdot U_{hj}$$

De plus, on peut démontrer que la qualité globale de la h -ième composante principale pour résumer les données (inertie expliquée par l'axe Dh) est donnée par le rapport λ_h / p ; et la part non-expliquée (inertie résiduelle du nuage N de points) est égale à $(1 - (\lambda_h / p))$.

De même, la part d'inertie du nuage de points expliquée par le plan de deux axes principaux, par exemple les deux premiers Y_1 et Y_2 , est $(\lambda_1 + \lambda_2) / p$; ceci signifie que les n données sont représentées à $[(\lambda_1 + \lambda_2) / p] \%$ par les deux premières composantes principales, par $[(\lambda_1 + \lambda_2) / p] \%$ pour la première et troisième composante principale, ...

On peut ensuite ajouter en points supplémentaires des points atypiques ou ajouter des variables "passives" afin d'éviter qu'à eux seuls ils construisent le repère.

L'explication des axes principaux par les individus (les points d'analyses) se détermine ensuite par la contribution absolue qui est définie comme étant la contribution d'un individu par rapport à l'inertie expliquée de chaque axe. De même, l'explication des individus au moyen des axes principaux sera déterminée par la contribution relative : la contribution apportée par chaque axe principal à un point d'analyse.

L'application de cette méthode de statistique descriptive sera explicitée en détail pour les résultats de microanalyse X des surfaces résultant d'une corrosion généralisée apparente (§ III.3.3), mais par la suite, au § III.4, seuls les principaux résultats seront présentés.

III.3 CARACTERISATION DES SURFACES CORRODEES EXTERNES : RESULTATS

Il est nécessaire de rappeler que l'examen des surfaces est souvent l'unique moyen de compréhension d'un vestige métallique. Cette caractérisation est alors primordiale tant pour la lecture de l'objet que pour sa conservation. Nous avons aussi développé cette approche, rarement abordée dans la littérature, car il est important de codifier les aspects externes et de dépasser la simple caractérisation descriptive du genre : bronze très corrodé, bronze en bon état, patine verte ... qui ne permet en rien de définir le degré d'altération ou la stabilité du matériau à conserver.

Dans un premier temps, les différentes morphologies des surfaces corrodées apparentes seront brièvement présentées. Puis, dans un deuxième temps, seule l'étude des surfaces résultant d'une corrosion généralisée uniforme sera développée; l'étude des zones de corrosion localisée sera abordée ultérieurement dans la partie "caractérisation des produits de corrosion internes" au § III.4.

Enfin, les résultats et données obtenus sur les couches externes seront discutés et interprétés (§III.3.3). Un nouveau modèle pour les structures d'altération des bronzes sera discuté par la suite, nous verrons qu'il se caractérise par un phénomène d'appauvrissement en élément cuivre au sein de ces couches externes résultant d'une corrosion généralisée uniforme.

III.3.1 aspects externes - présentation

Les observations macroscopiques (Figs. A.1 à A.7) des surfaces altérées des objets du corpus permettent clairement de distinguer, sur un même objet, deux types d'altérations : celles qui présentent un aspect homogène et celles que l'on peut caractériser par la présence de dépôts parfois foisonnants. Notre description s'appuie essentiellement sur une caractérisation visuelle ; nous privilégierons notamment la couleur dominante, critère subjectif mais pratique pour une première approche.

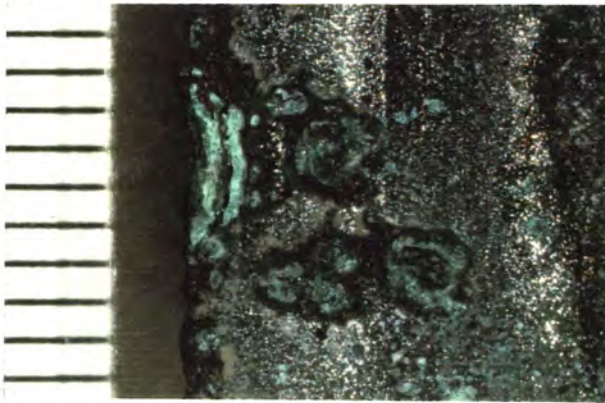
Dans le premier cas (aspect homogène : Figs. A.1, A.4 et A.5), les altérations présentent un aspect macroscopiquement homogène. Elles sont de couleur bleu-vert, vert-gris, grise, et d'éclat clair à sombre ou gris quasi-métallique, de brillant à mat, et de texture lisse à parfois rugueuse. Ce cas est celui *des belles patines*; nous l'assimilerons dans un premier temps à une structure de corrosion résultant d'une corrosion généralisée uniforme. Ces surfaces "respectent" la forme de l'objet à l'abandon; leur limite externe correspond à la limite de la surface à l'abandon. En effet :

- un certain nombre d'informations archéologiques d'avant l'enfouissement sont présentes à la surface (traces de polissage, de ciselage, d'usures, ...).

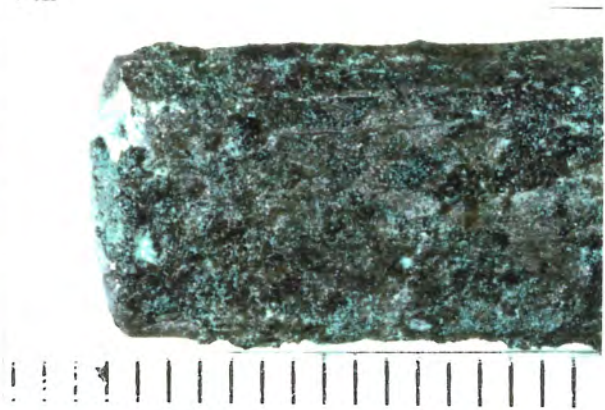
- le processus de corrosion ne s'accompagne pas d'un accroissement apparent du volume de l'objet.

PLANCHE A - Figs. A.1 à A.7 : aspects externes des bronzes étudiés - macrophotographie.

A1



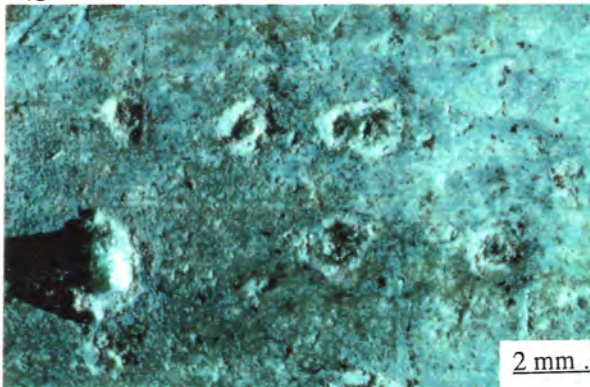
A2



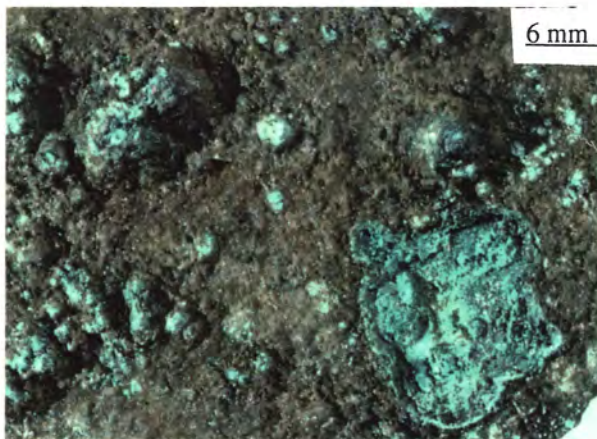
A3

A4

A5



A6



A7

de gauche à droite et de haut en bas.
 A.1 (4373) A.2 (4435) et A.3 (4426) :
 surface à éclat quasi-métallique ("étamé"), struc-
 ture de corrosion lamellaire sur une arête et
 patelles (A.1), plages vertes (A.2) et croûtes
 terreuses (A.3).

A.4 (4431), A.5 (9604) et A.6 (4424) :
 piqûres (A.4) et surface gris sombre, patelle
 (A.5) et surface bleutée, bubon (A.6) et
 croûte terreuse.

A.7 (4327) : crevasse et plage terreuse

Par ailleurs, ce type d'altération peut se manifester par une couche externe, verte à brune, le plus souvent rugueuse, peu épaisse et relativement homogène. Les couches externes vertes, peu épaisses, correspondent le plus souvent à un dépôt de produits de corrosion qui repose sur une couche de couleur parfois rouge à brune. Ces couches vertes sont peu fréquentes pour le groupe d'objets étudiés (cas des rasoirs n° 4326 et n° 4327). Elles correspondent en général au schéma classique des altérations donné dans la littérature et représenté à la Fig. II.1 page 25. Nous n'y reviendrons pas.

Dans le second cas, dépôts parfois foisonnants, on observe des irrégularités locales de surface :

- soit *ponctuelles* de formes ovoïdes : piqûres (Figs. A.4 et A.5), patelles (Figs A.1 et A.5), bubons (Fig. A.6),
- soit sur des aires plus étendues : fissures (Fig. A.3), plages vertes ou brunes (Figs A.2 et A.7), croûtes (Figs. A.3 et A.6), crevasses (Fig. A.7).

Ces couches externes, souvent volumineuses, sont dans la plupart des cas similaires à celles observées sur le cuivre. Nous les assimilons à des structures résultant d'une corrosion localisée. La limite de la surface à l'abandon a été déplacée ou détruite; ceci sera explicité ultérieurement.

Cette présentation des altérations est qualitative. Ainsi certains objets ne présentent pas de couche externe de corrosion généralisée uniforme, d'autres au contraire peuvent en présenter plusieurs adjacentes (par exemple, l'épingle n° 4332 a une surface altérée lisse de couleur bleu-vert à la partie supérieure et vert-gris à la pointe). De plus, ces surfaces (*les belles patines*) ne sont parfois présentes que sur une toute petite étendue de la surface totale de l'objet, le reste de la surface étant la résultante de nombreuses attaques *localisées étendues* comme on a pu l'observer sur les Figs. précédentes.

Bien que la forme des objets soit similaire, de type longiligne, il existe cependant des différences de géométrie d'un objet à l'autre (présence ou absence de décors, d'arêtes, d'extrémités à faible section) qui se traduisent sur les altérations par :

- une densité d'attaques localisées accrue au niveau des pointes d'épingles ou d'arêtes de décors, et au niveau des parties des objets déformées ou tordues,
- des morphologies de corrosion particulières pour des objets dont le rapport surface/épaisseur est très grand (douilles de pointes de lance ou de hache, bord de lame d'épée ou de rasoir, ...); les morphologies de corrosion sont alors souvent de type lamellaires ou en feuillets (Fig. A.1).

Les dernières observations révèlent la contribution vraisemblablement importante des phénomènes électrochimiques ("effet de pointe" prédominant,...). Ces résultats illustrent également l'importance des couches de corrosion généralisée uniforme dont la rupture est favorisée par la présence d'hétérogénéités en surface : hétérogénéités essentiellement liées à un gradient de nature microstructurale de l'alliage (gradient de déformation, de composition (ségrégation), ou de défauts autres), ou à une microgéométrie défavorable à la formation ou à la stabilité de ces couches de surface protectrices, adhérentes et continues.

III.3.2 caractérisation et analyses élémentaires des produits de corrosion sur les surfaces corrodées d'aspect homogène

Ces altérations correspondent dans la littérature aux cas des *belles patines* précédemment définies. Leurs surfaces sont de nature macroscopiquement homogène et elles sont protectrices.

On distingue quatre principaux types d'aspect de surface. L'aspect de ces surfaces est essentiellement défini à partir de leur couleur dominante. Ce sont :

- les couches bleutées,
- les couches à dominante gris sombre,
- les surfaces gris clair à éclat quasi-métallique (aspect *argenté* ou *étamé*),
- les couches à dominante vert sombre à gris-vert.

Les résultats d'analyses des groupements fonctionnels et de la composition élémentaire de ces surfaces seront tout d'abord présentés selon une démarche originale; le but n'était pas de caractériser les pdc mais le rôle des différents éléments chimiques constitutifs. Les compositions élémentaires seront ensuite exploitées par la statistique descriptive. On montrera qu'il existe des regroupements entre la composition élémentaire et l'aspect des couches externes, à savoir essentiellement la couleur dominante des surfaces, qui permettront de préciser l'influence relative des différents éléments analysés dans les processus de corrosion. On étudiera les relations entre la composition élémentaire de ces couches protectrices externes et celle du matériau métallique sain.

Les résultats d'analyses par diffraction X de pdc prélevés mécaniquement sur des couches bleutées ou gris sombre, ne révèlent que peu d'informations (raies souvent larges ou difficilement identifiables, parfois absence totale de raies). Ils ne seront pas présentés.

Les couches externes sont constituées essentiellement de composés amorphes, bien que l'on ait observé la présence de cassitérite (SnO_2 , naturel) et d'oxyde stannique hydraté sur quelques clichés. Ces résultats ne sont pas incohérents avec les résultats de composition par microanalyse X donnés au paragraphe suivant. Il est en effet connu (§ II.2) que les composés de corrosion de l'étain sont généralement de nature amorphe. Il est par contre plus surprenant de n'avoir pas pu identifier de produits de corrosion du cuivre tels que ceux mentionnés couramment dans la littérature (ex. malachite ou cuprite).

Les résultats d'analyse élémentaire par microanalyse X sur MEB, sur 16 objets présentant ces morphologies de corrosion externe, sont donnés au tableau III.2.

On rappelle que ces analyses ont été effectuées sur les surfaces externes des objets sans prélèvement de matière, l'épaisseur de matière analysée étant de l'ordre de quelques μm . Les pourcentages massiques obtenus (tableau III.2) sont des valeurs normalisées. Les valeurs des éléments S et As sont peu précises en présence de Pb, les déconvolutions des raies $\text{K}\alpha$ du S et $\text{M}\beta$ du Pb, et des raies $\text{K}\alpha$ de As et $\text{L}\alpha$ du Pb n'ayant pu être menées à bien.

tableau III.2 : composition élémentaire, en % massique, des surfaces externes résultant d'une corrosion généralisée uniforme - microanalyse X sur MEB (détecteur Si/Li, mesures sans étalon)

* X est un paramètre de qualité de mesure qui donne les points utilisés pour l'ACP (x et +).

* La colonne CuSn donne le rapport $Rs = \%Cu/\%Sn$ des premiers μm de la surface apparente.

* La colonne SnM donne la concentration absolue de l'étain dans l'alliage sain.

No	MoLABO	Si	P	S	Cl	Fe	Ni	Cu	Ac	Sn	Pb	CuSn	X	COULEUR	CuM	SnM
A1	4331	4.5	4.2	0.4	1.9	1.5	1.7	26.	1.1	58.		0.45	x	vert sbre sati.	87.0	11.3
A2	4331	5.4	4.5	0.5	2.3	1.9	1.5	22.	1.4	61.		0.36	x	-	87.0	11.3
A3	4331	4.0	5.2	0.7	1.3	2.0	1.5	31.	1.0	53.		0.58	x	-	87.0	11.3
A4	4331	5.5	3.2	0.5	1.8	1.6	1.3	50.	0.7	36.		1.39	+	-	87.0	11.3
A5	4331	11.2	6.8	0.7	1.9	3.7	1.1	25.	0.9	49.		0.51	x	-	87.0	11.3
A6	4331	5.2	5.9	0.4	1.3	2.4	1.4	23.	1.2	59.		0.39	x	-	87.0	11.3
B1	4332	9.7	4.9		1.9	1.6	1.5	20.	1.2	59.		0.34	x	vert sbre sati.	88.4	10.1
B2	4332	16.9	7.4		4.1	3.6	0.9	18.	0.5	49.		0.37	+	-	88.4	10.1
B3	4332	7.4	3.2		2.4	1.3	0.1	26.	1.0	59.		0.44	x	-	88.4	10.1
B4	4332	6.4	4.6		2.1	1.9	0.7	21.	1.0	62.		0.34	x	-	88.4	10.1
C1	4339	6.7	3.6			1.5	0.2	31.		50.	2.	0.62	o	gris sombre	87.2	12.1
C2	4339	4.9	2.9			3.0	0.5	36.		52.	0.	0.69	o	-	87.2	12.1
C3	4339	14.4	1.5			1.8		18.		33.	25.	0.55	o	-	87.2	12.1
D1	4355	2.9	1.9	2.2	1.9	1.2	1.5	42.	3.2	43.		0.98	x	gris métallique	76.0	19.3
D2	4355	3.8	0.8	1.2	1.5	1.6	1.5	47.	2.2	40.		1.18	x	-	76.0	19.3
E1	4364	6.9	6.7	0.7	1.7	1.6	0.9	22.	1.0	58.		0.38	x	gris sombre	87.1	11.3
E2	4364	6.2	6.3	0.8	1.6	1.2	1.1	21.	0.7	61.		0.34	x	-	87.1	11.3
E3	4364	5.0	7.6	0.5	1.2	1.8	0.7	23.	0.6	60.		0.38	x	-	87.1	11.3
F1	4373	4.6	3.2	0.8	1.2	0.8	0.5	23.	0.3	66.		0.35	x	gris sombre	86.9	12.4
F2	4373	7.2	2.3	0.5	0.3	1.1	0.6	32.	0.4	55.		0.58	x	-	86.9	12.4
F3	4373	5.6	3.4	0.6	0.7	0.6	0.4	29.	0.3	59.		0.49	x	-	86.9	12.4
F4	4373	8.0	1.9	0.5	1.2	1.4	0.7	32.	0.9	54.		0.59	x	-	86.9	12.4
G1	4424	10.3	6.5	1.1	6.1	3.6	0.7	39.	0.8	32.		1.22	+	gris-vert sbre	90.4	7.3
G2	4424	10.1	6.2		2.5	3.1	0.9	37.	1.5	39.		0.95	x	-	90.4	7.3
H1	4431	3.0	2.7	0.6	1.6	1.0	1.6	26.	1.6	62.		0.42	x	gris-vert sbre	75.4	13.1
H2	4431	2.3	3.3	0.5	1.2	0.9	1.6	40.	0.9	49.		0.82	x	-	75.4	13.1
I1	4426	1.4	0.5	0.4	0.8	0.3	0.4	58.	0.3	37.		1.57	x	gris métallique	75.0	22.3
I2	4426	1.9	0.1	0.7	1.1	0.5	0.4	34.	1.4	60.		0.57	+	-	75.0	22.3
I3	4426	1.0	0.4	0.4	1.4	0.4	0.7	64.	0.5	31.		2.06	+	-	75.0	22.3
I4	4426	1.0	0.3	0.4	0.5	0.2	0.3	58.	1.0	39.		1.49	x	-	75.0	22.3
I5	4426	1.8	0.5	0.2	0.6	0.9	0.4	49.	1.1	45.		1.09	x	-	75.0	22.3
I6	4426	1.1	0.2	0.3	0.9	0.2	0.5	57.	1.1	39.		1.46	x	-	75.0	22.3
J1	4434	7.5	5.4		4.2	1.0	0.0	20.		56.	6.	0.36	o	bleu-vert satin	75.7	8.1
J2	4434	6.7	5.6		5.1	1.0	0.0	19.		50.	12.	0.38	o	-	75.7	8.1
J3	4434	10.2	5.4	0.6	3.4	1.6	0.1	21.		54.	4.	0.39	+	-	75.7	8.1
J4	4434	6.7	6.1	0.3	3.2	1.1	0.2	25.	1.1	56.	0.	0.45	x	-	75.7	8.1
K1	9604	5.6	14.5	0.6	5.5	0.8	0.7	38.	0.7	34.		1.12	+	bleu	94.5	4.8
K2	9604	4.2	14.9	0.2	5.1	0.8	0.9	38.	0.6	35.		1.09	+	-	94.5	4.8
L1	9608	2.9	1.4	1.3	1.1	0.2	0.2	46.	1.6	45.		1.02	x	gris métallique	91.2	6.2
L2	9608	3.0	1.1	1.2	1.2	0.2	0.3	48.	1.4	44.		1.09	x	-	91.2	6.2
L3	9608	2.9	1.4					49.		47.		1.04	o	-	91.2	6.2
L4	9608	3.3	1.3					46.		50.		0.92	o	-	91.2	6.2
L5	9608	3.5	1.2					51.		45.		1.13	o	-	91.2	6.2
L6	9608	3.7	1.7					43.		52.		0.83	o	-	91.2	6.2
M1	9613	9.5	4.7	0.8	4.7	1.6		22.	0.9	56.		0.39	o	bleu-vert	90.2	9.4
M2	9613	7.8	5.2	0.8	4.4	1.2		21.	0.6	59.		0.36	o	-	90.2	9.4
M3	9613	6.3	4.4	1.1	4.4	1.3	0.1	23.	1.3	58.		0.40	x	-	90.2	9.4
M4	9613	9.2	7.6	1.1	2.6	1.1	0.2	28.	0.4	50.		0.56	x	-	90.2	9.4
N1	9616	1.4	0.4	0.0	0.5	1.2	0.7	53.	0.5	43.		1.23	x	gris sombre	80.7	18.2
N2	9616	1.6	0.8	0.1	0.8	1.2	0.8	51.	0.6	43.		1.19	x	-	80.7	18.2
N3	9616	2.0	1.7	0.3	1.9	1.4	0.6	45.	0.3	47.		0.96	x	-	80.7	18.2
N4	9616	2.4	1.0	0.3	1.2	1.2	0.6	46.	0.6	47.		0.98	x	-	80.7	18.2
N5	9616	2.2	0.7	0.1	0.6	2.5	0.6	47.	0.5	46.		1.02	x	-	80.7	18.2
O1	12034c	9.4	7.4	0.6	3.4	3.3	1.2	32.	1.2	41.		0.78	x	bleu-vert	91.7	6.5
O2	12034c	10.2	6.7	1.5	3.2	2.3	1.2	32.	1.4	42.		0.76	x	-	91.7	6.5
O3	12034c	10.8	6.4	0.7	3.1	3.0	1.3	35.	1.7	39.		0.90	x	-	91.7	6.5
O4	12034c	4.7	9.0	0.7	3.2	2.4	1.5	31.	0.9	46.		0.67	x	-	91.7	6.5
O5	12034c	10.4	6.7	1.7	4.1	6.2	1.1	31.	0.4	38.		0.82	+	-	91.7	6.5
P1	12036	4.5	2.7		1.4	0.6	1.7	22.	1.2	65.		0.34	x	bleu	86.7	12.8
P2	12036	10.6	3.2	0.3	1.1	0.8	1.0	23.	1.0	59.		0.39	x	-	86.7	12.8

Les résultats du tableau III.2 montrent que :

- pour chaque objet, la composition est relativement homogène, les seules variations importantes observées concernant les éléments Si, P, Fe ou Cl.
- les teneurs en Sn sont toutes très importantes quel que soit le type de surface analysée ; les rapports des teneurs massiques Cu/Sn varient en moyenne entre 0,3 et 2,0. Les éléments Fe, Ni et As sont également présents, mais en quantité moindre. Par ailleurs on constate que la teneur en plomb peut atteindre des valeurs élevées en surface.
- les surfaces contiennent des teneurs importantes en élément Si, P et aussi en élément Cl ; en plus grande quantité pour les couches de couleur à dominante bleue ou vert sombre, et en plus faible quantité pour les surfaces grises à éclat quasi-métallique. La présence de ces éléments chimiques au sein de ces produits de corrosion est la conséquence d'un apport de ces éléments par le sol. Elle est liée à l'effet du sol sur la corrosion, comme on le montrera ci-après.
- il n'apparaît pas de relation(s) simple(s) entre les compositions élémentaires et les types d'aspect des surfaces (aspect essentiellement défini à partir de la couleur dominante).

III.3.3 exploitation des données de microanalyse X (composition élémentaire des surfaces externes résultant d'une corrosion généralisée uniforme)

Une exploitation plus poussée des données d'analyses par une méthode de description qualitative des ensembles nombreux, la statistique descriptive, permet de préciser les relations entre les variables (les éléments chimiques) et les observations (les "points" d'analyses par microanalyse X sur MEB).

Tout d'abord, la description élémentaire des variables (les éléments chimiques) sera faite afin de déterminer leurs interrelations. On considérera dans un premier temps le tableau de données formé par les 40 points d'analyses marqués d'un 'x' au tableau III.2 et par les éléments chimiques Si, P, Cl, Fe, Cu, Sn, Ni, As et S. Puis, dans une deuxième étape on considérera le tableau de données constitué par les mêmes points d'analyses 'x' et par les variables Si/Sn, P/Sn, Cl/Sn, Fe/Sn, Cu/Sn, Ni/Sn et As/Sn. Deux groupes de variables seront ainsi mis en évidence : le groupe de variables correspondant aux éléments chimiques du métal et celui des variables correspondant aux éléments chimiques provenant du sol.

On montrera ensuite à l'aide de l'analyse en composantes principales (cf § III.2.5) que ce sont les variables de ce dernier groupe qui permettent de caractériser au mieux l'aspect de ces surfaces corrodées.

L'interprétation et la discussion de ces résultats seront présentées par la suite au § III.3.4.

III.3.3.1 relations entre les variables

a) Afin de déterminer les relations qui lient les éléments chimiques, le tableau III.3 présente quelques données statistiques élémentaires et la matrice des corrélations entre les variables.

On rappelle que le coefficient de corrélation linéaire entre deux variables numériques X et Y est la quantité :

$$r = \frac{\text{COV}(X,Y)}{s_X \cdot s_Y} \quad \text{avec :} \quad \begin{array}{l} \text{COV}(X,Y) = \text{covariance du couple } X,Y \\ s = \text{écart-type} \end{array}$$

On remarque alors que :

- 1° toutes les variables ne sont pas corrélées positivement entre elles (quand elles sont corrélées).
- 2° les variables Si, P, Cl et Fe sont relativement bien intercorrélées. Elles sont toutes anticorrélées (corrélation négative) à Cu.
- 3° Sn n'est corrélé qu'à Cu (anticorrélation) et dans une moindre mesure à Cl.
- 4° les autres corrélations importantes sont S - As, et As - Ni.

On peut résumer cette première analyse en disant qu'il existe deux groupes de variables [Si, P, Cl, Fe] et [As, Ni] qui sont respectivement anticorrélés et non corrélés à Cu. Les corrélations de Cu et Sn, et de As et S sont dues à la méthode de mesure par microanalyse X ; Cu et Sn sont les éléments majeurs de ces produits d'altération et sont donc liés par la normalisation des concentrations à 100%, As et S peuvent être éventuellement liés par un artefact de la méthode de calcul étant donné que l'élément Pb n'a pas été systématiquement mesuré.

De plus, on remarque que Sn n'est pas corrélé à l'ensemble des variables différentes de Cu : Sn peut être considéré comme une variable "neutre" et indépendante des autres (ceci correspond à une réalité physico-chimique qui sera explicitée plus loin).

b) En toute rigueur, les données d'analyse obtenues par microanalyse X (détecteur Si/Li, sans étalon) n'ont un sens que si on étudie des rapports de concentration (ou d'intensité des raies) et non pas les concentrations elles-mêmes. Aussi en fonction de l'analyse précédente, on prendra comme élément dénominateur, l'élément Sn : c'est à dire que l'on étudiera, par exemple, non plus le Si par rapport à P mais le rapport Si/Sn (noté SISN) en fonction du rapport P/Sn (noté PSN). Les valeurs des éléments chimiques analysés sont donc normalisées par rapport à l'étain : la teneur en étain est alors égale à 1 pour chaque point d'analyse de surface.

Ainsi dans un deuxième temps, à partir de la population de données définies par les mêmes points marqué d'un 'x' du tableau III.2 et par les variables ayant un sens : SISN, PSN, CLSN, FESN, CUSN, NISN, et ASSN (correspondant respectivement à Si/Sn, P/Sn, Cl/Sn, Fe/Sn, Cu/Sn, Ni/Sn, et As/Sn), on montre comme précédemment à partir du tableau III.4, que :

- 1° les variables SISN, PSN, CLSN, et FESN sont intercorrélées et ne sont pas corrélées à CUSN (mis à part une faible corrélation PSN - CUSN).
- 2° la variable CUSN est corrélée à aucune autre variable.
- 3° les variables NISN et ASSN sont bien intercorrélées.
- 4° enfin, comme corrélation importante il reste NISN et FESN.

tableau III.3 : résumé des données de statistiques élémentaires (points "actifs" : 'x' du tab. III.2)

VARIABLE	MOYENNE	VARIANCE	ECART-TYPE	MINIMUM	MAXIMUM
SI	5,315	9,569	3,0934	1	11,2
P	3,693	6,471	2,5438	0,2	9
CL	1,685	0,8911	0,9440	0,3	4,4
FE	1,45	0,7574	0,8703	0,2	3,7
CU	34,425	144,148	12,0062	20	58
SN	50,925	75,456	8,6865	37	66
NI	0,8825	0,2605	0,5103	0,1	1,7
AS	1,04	0,3137	0,5601	0,3	3,2
S (34 points)	0,6429	0,2008	0,4481	0	2,2

Matrice des CORRELATIONS :

	SI	P	CL	FE	CU	SN	NI	AS	S(34 points)
SI	1								
P	0,700	1							
CL	0,554	0,668	1						
FE	0,581	0,636	0,492	1					
CU	-0,657	-0,714	-0,456	-0,340	1				
SN	0,220	0,282	0,040	-0,099	-0,831	1			
NI	0,140	0,297	0,120	0,407	-0,307	0,131	1		
AS	0,087	0,007	0,318	0,131	0,004	-0,205	0,420	1	
S(34 points)	0,227	0,199	0,385	0,002	-0,146	-0,095	0,142	0,672	1

-oOo-

tableau III.4 : résumé des données de statistiques élémentaires (points "actifs" : 'x' du tab. III.2), variables normalisées par rapport à Sn.

VARIABLE	MOYENNE	VARIANCE	ECART-TYPE	MINIMUM	MAXIMUM
SISN	0,1051	4,588E-3	0,0677	0,0256	0,2769
PSN	0,0721	2,893E-3	0,0538	5,128E-3	0,1956
CLSN	0,0339	4,245E-4	0,0206	5,455E-3	0,0829
FESN	0,0296	4,276E-4	0,0207	4,444E-3	0,0805
CUSN	0,7302	0,1327	0,3643	0,3385	1,5676
NISN	0,0176	1,051E-4	0,0102	1,695E-3	0,0375
ASSN	0,0214	1,893E-4	0,0138	4,545E-3	0,0744

matrice des CORRELATIONS :

	SISN	PSN	CLSN	FESN	CUSN	NISN	ASSN
SISN	1						
PSN	0,757	1					
CLSN	0,665	0,738	1				
FESN	0,695	0,688	0,628	1			
CUSN	-0,325	-0,441	-0,119	-0,053	1		
NISN	0,240	0,345	0,300	0,522	-0,021	1	
ASSN	0,206	0,075	0,404	0,266	0,289	0,510	1

-oOo-

Cette méthode d'analyse permet de séparer les éléments chimiques du sol d'une part, et ceux de l'alliage d'autre part, en deux groupes. Ce résultat sera vérifié et développé au paragraphe suivant par l'analyse en composantes principales (ACP).

III.3.3.2 analyse en composantes principales - relation entre la composition élémentaire des surfaces externes résultant d'une corrosion généralisée uniforme et leur aspect (couleur)

Il s'agit de décrire le tableau de données où les lignes représentent les 40 points d'analyse 'x' du tableau III.2 et où les colonnes sont définies par les 7 variables numériques SISN, CLSN, PSN, CUSN, FESN, NISN et ASSN. L'objectif est de préciser les relations entre les éléments chimiques analysés, et de mettre en évidence les relations entre la composition des surfaces résultant d'une corrosion généralisée uniforme et leur couleur.

L'emploi de l'analyse en composantes principales (approche géométrique de PEARSON) permet de définir une nouvelle représentation des 40 points d'analyses, non plus à partir des variables numériques SISN, CLSN, PSN, CUSN, FESN, NISN et ASSN, mais à partir de 7 nouvelles variables numériques, les composantes principales, dont les propriétés ont été rappelées au § III.2 .5 .

Dans un premier temps explicitons comment est calculée la première composante principale Y_1 ...

Pour chaque point d'analyse i (point 'x' du tableau III.2) la première composante principale est définie comme étant le produit scalaire du point i et du vecteur U_1 . On rappelle que le vecteur U_1 est le vecteur propre normé de la matrice des corrélations entre les variables SISN, PSN, CLSN, FESN, CUSN, NISN et ASSN, associé à la première valeur propre λ_1 . Le vecteur U_1 engendre le premier axe principal D_1 , axe qui passe au mieux au milieu du nuage des 40 points d'analyses 'x'.

Les vecteurs propres normés de la matrice des corrélations associés aux plus grandes valeurs propres sont donnés dans le tableau III.5 suivant.

On voit ainsi que la première composante principale Y_1 peut s'écrire pour un point i :

$$Y_1(i) = 0,455.SISN^*(i) + 0,469.PSN^*(i) + 0,451.CLSN^*(i) + 0,456.FESN^*(i) - 0,150.CUSN^*(i) + 0,303.NISN^*(i) + 0,217.ASSN^*(i)$$

avec $SISN^*$, PSN^* , ... les variables centrées-réduites des variables SISN, PSN,

Les autres composantes principales sont déterminées de la même façon.

	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_6	λ_7	
valeurs propres	3,5071	1,5613	0,7601	0,5625	0,3224	0,1661	0,1206	
	U1	U2	U3	U4	U5	U6	U7	VARIABLES
vecteurs propres	0,4546	-0,1829	-0,2227	0,0467	0,6699	0,4200	0,2879	Si/Sn (SISN)
	0,4694	-0,2670	-0,0256	-0,0462	-0,3378	0,3687	-0,6750	P/Sn (PSN)
	0,4510	0,0350	-0,3571	0,3171	-0,5542	-0,1482	0,4880	Cl/Sn (CLSN)
	0,4562	0,0752	-0,0822	-0,5549	0,1816	-0,6516	-0,1182	Fe/Sn (FESN)
	-0,1500	0,6038	-0,5584	-0,4007	-0,0944	0,3593	-0,0511	Cu/Sn (CUSN)
	0,3033	0,3811	0,7068	-0,2613	-0,1571	0,2933	0,2901	Ni/Sn (NISN)
	0,2168	0,6153	0,0631	0,5987	0,2518	-0,1613	-0,3502	As/Sn (ASSN)
% variance	50,10	22,30	10,86	8,04	4,61	2,37	1,72	
% cumulé	50,10	72,40	83,26	91,30	95,91	98,28	100,00	

tableau III.5 : valeurs et vecteurs propres de la matrice des corrélations du tableau III.4 (FPCA)

Dans un deuxième temps, examinons la part d'inertie du nuage des 40 points 'x' expliquée par l'axe principal D1, puis par les autres axes principaux ...

La part d'inertie expliquée par D1 est mesurée par le rapport λ_1 / p . D'après les valeurs du tableau III.5, la valeur propre λ_1 vaut 3,507 et l'inertie expliquée par le premier axe principal vaut donc ici $3,5071/7 = 0,501$; on peut donc dire que la première composante principale Y_1 explique 50 % de la variance totale de la dispersion du nuage des 40 points d'analyse, ou que Y_1 résume à elle seule 50 % des données.

De même, les deux premiers axes principaux (le premier plan principal) expliquent 72 % de l'inertie totale (dispersion du nuage autour de son centre de gravité), ou encore que les deux premières composantes principales résument 72% des données :

$$[(\lambda_1 + \lambda_2)/p].100 = ((3,5071 + 1,5613)/7).100 = 72 \%$$

Expliquons maintenant la signification des axes principaux les plus importants (les trois premiers) et, voyons comment interpréter les principales composantes principales en fonction de leurs corrélations avec les variables SISN, PSN, ..., ASSN et du positionnement des individus (les points d'analyses) ...

Les représentations des variables initiales dans les premiers plans principaux (Figs. III.5a et III.5b) illustrent clairement les relations entre les variables et mettent en évidence trois groupes de variables relativement indépendants entre eux : [SISN, CLSN, PSN, FESN] d'une part, [NISN, ASSN] d'autre part et enfin [CUSN].

On voit que le premier axe principal D1 (axe support de la première composante principale Y_1) traduit l'importance globale de chaque variable; par exemple, la variable CUSN intervient très peu dans la première composante principale ($\text{cor}[CUSN^*, Y_1] = (r_1)^{11}$. $U_{15} = -0,281$), à la différence des variables SISN, PSN, CLSN et FESN. On observe aussi que l'élément fer présent à la surface, sous une forme chimique non connue, est étroitement lié aux éléments du sol et peut être considéré comme provenant principalement de celui-ci.

Fig. III.5a (en haut) et Fig. III.5b (en bas) : analyse en composantes principales des résultats de microanalyse X sur MEB des aspects externes - corrosion généralisée uniforme ("belles patines") - 1 représentation des variables dans les deux premiers plans principaux.

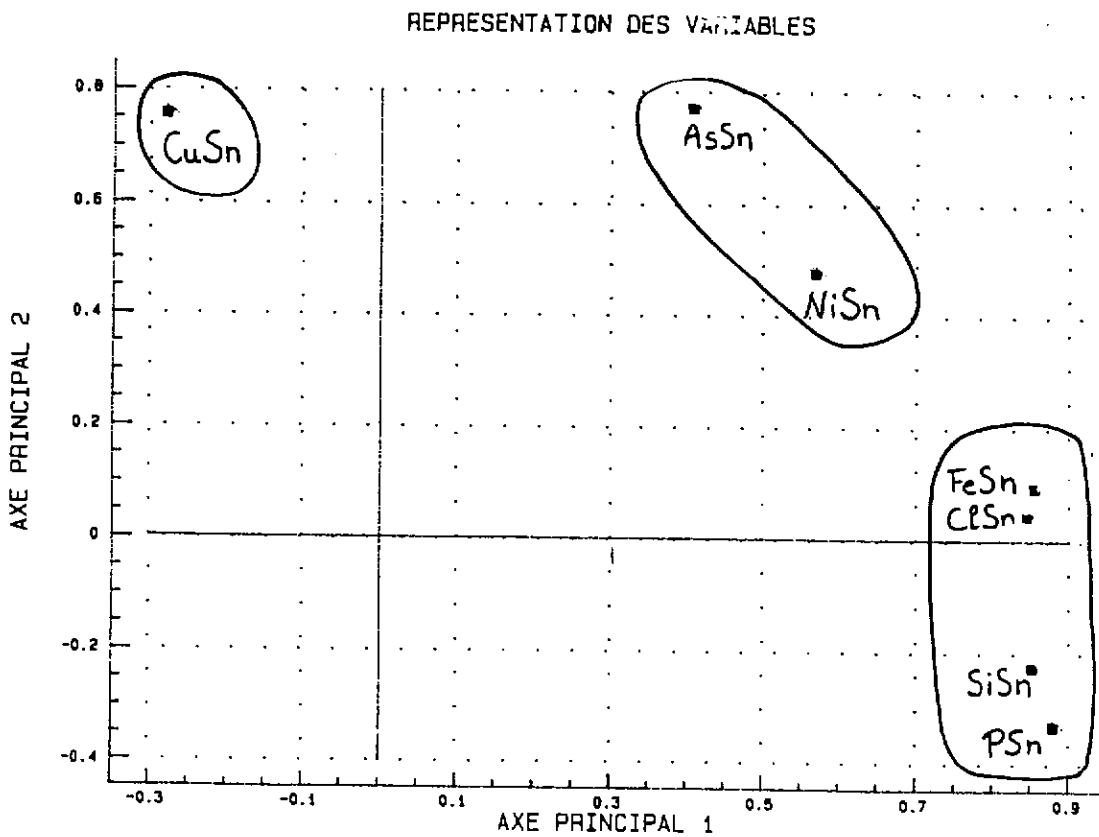
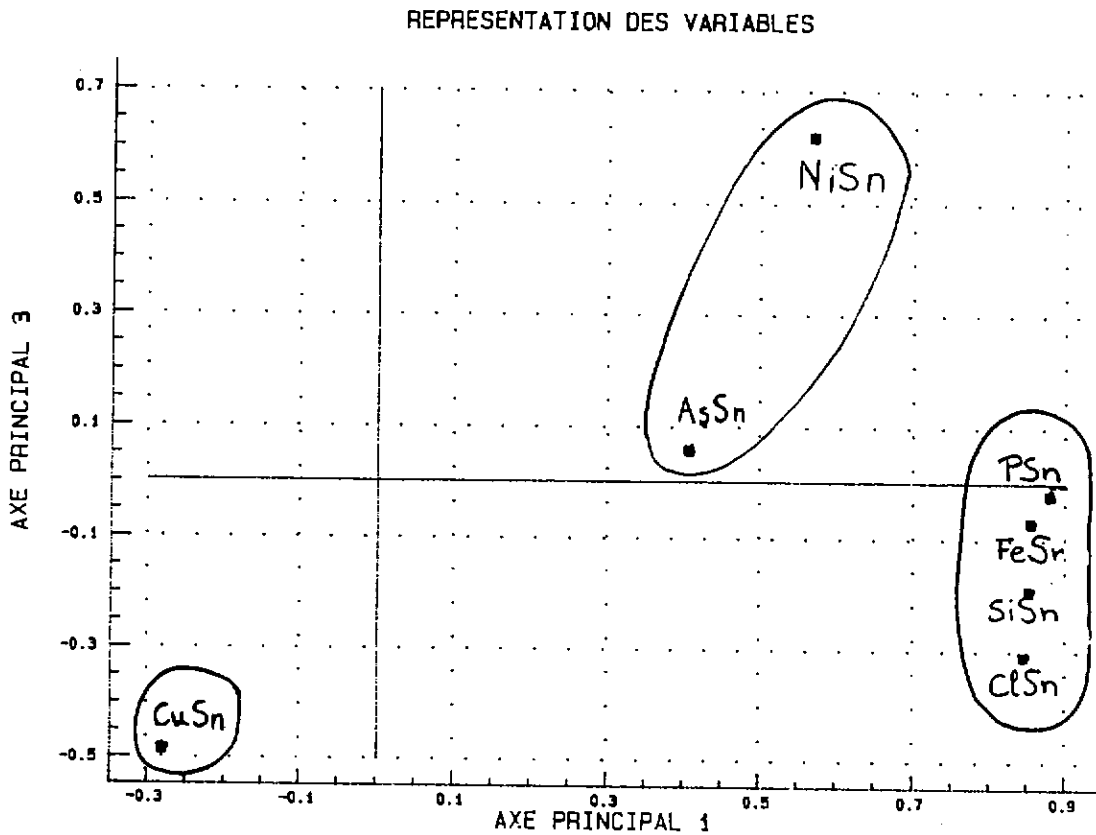
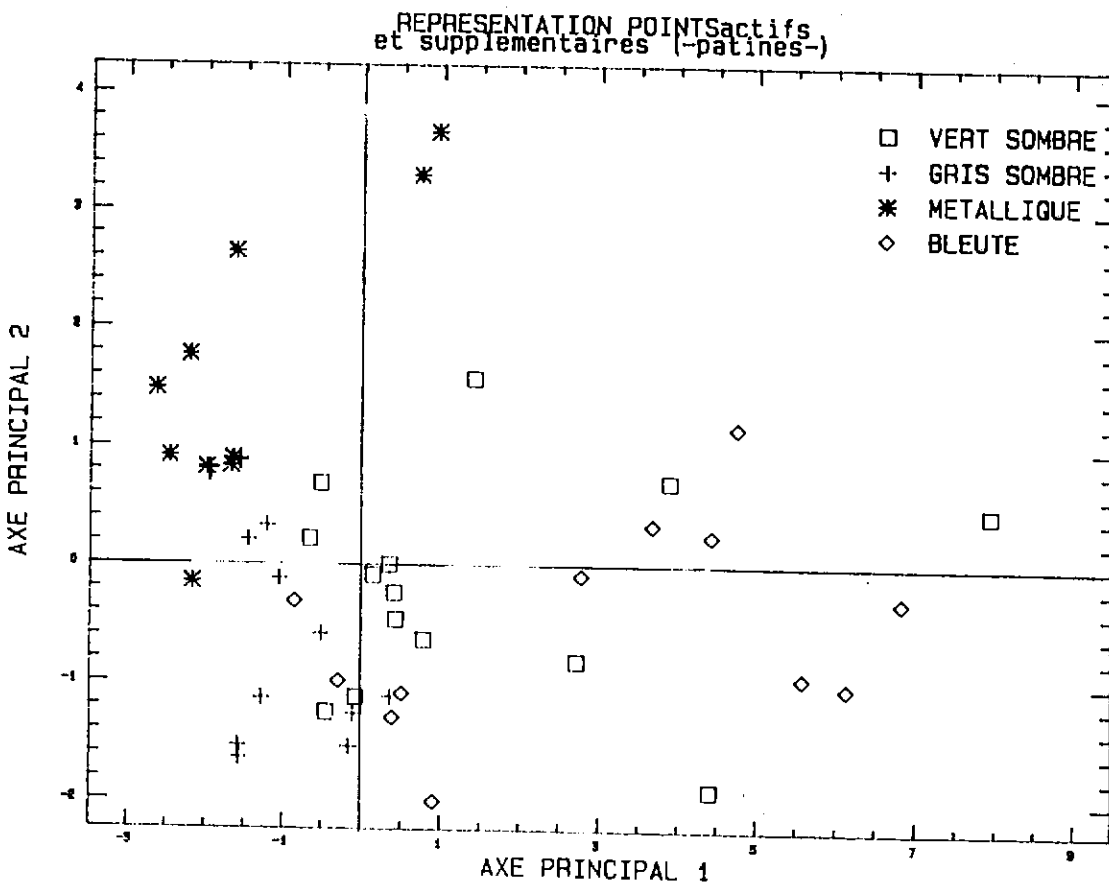
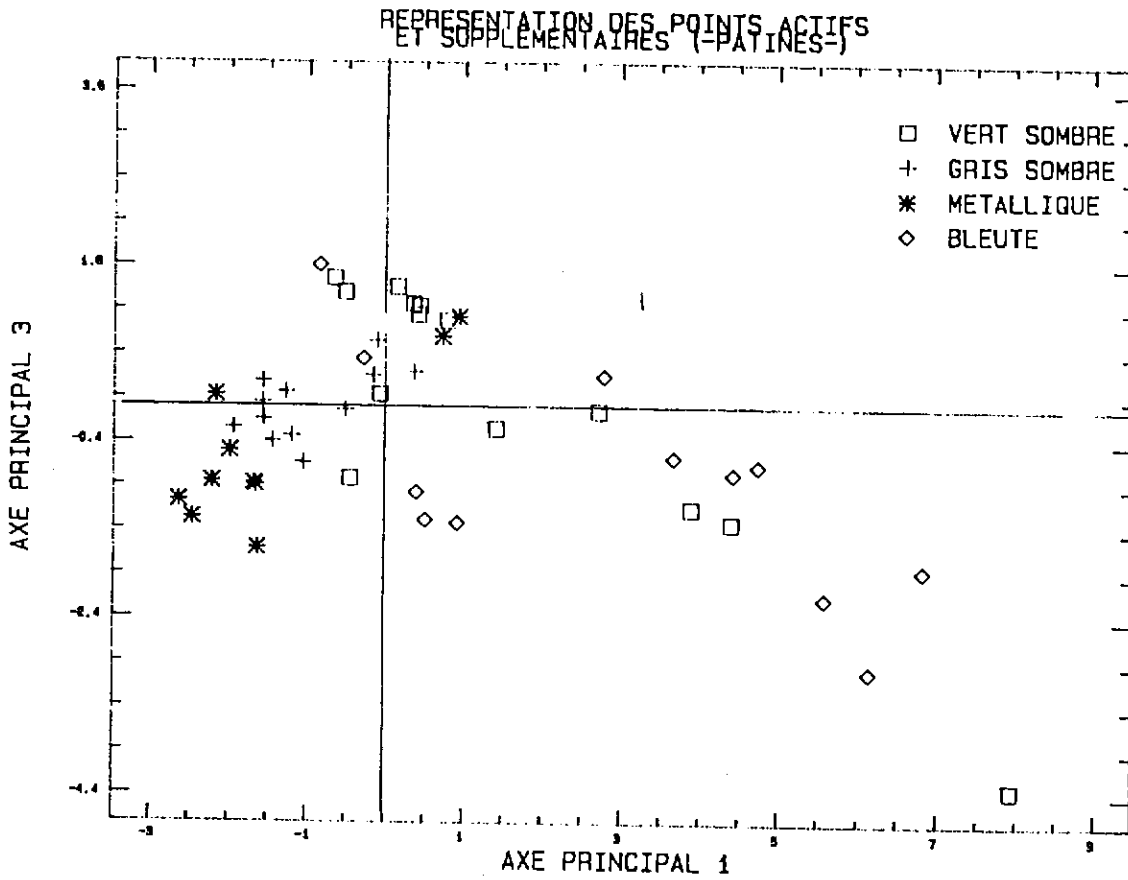


Fig. III.6a (en haut) et Fig. III.6b (en bas) : analyse en composantes principales des résultats de microanalyse X sur MEB des aspects externes - corrosion généralisée uniforme ("belles patines")- / représentation des points d'analyse de la surface externe (actifs 'x' et passifs '+' du tableau III.2) dans les deux premiers plans principaux., en fonction de leur couleur dominante.

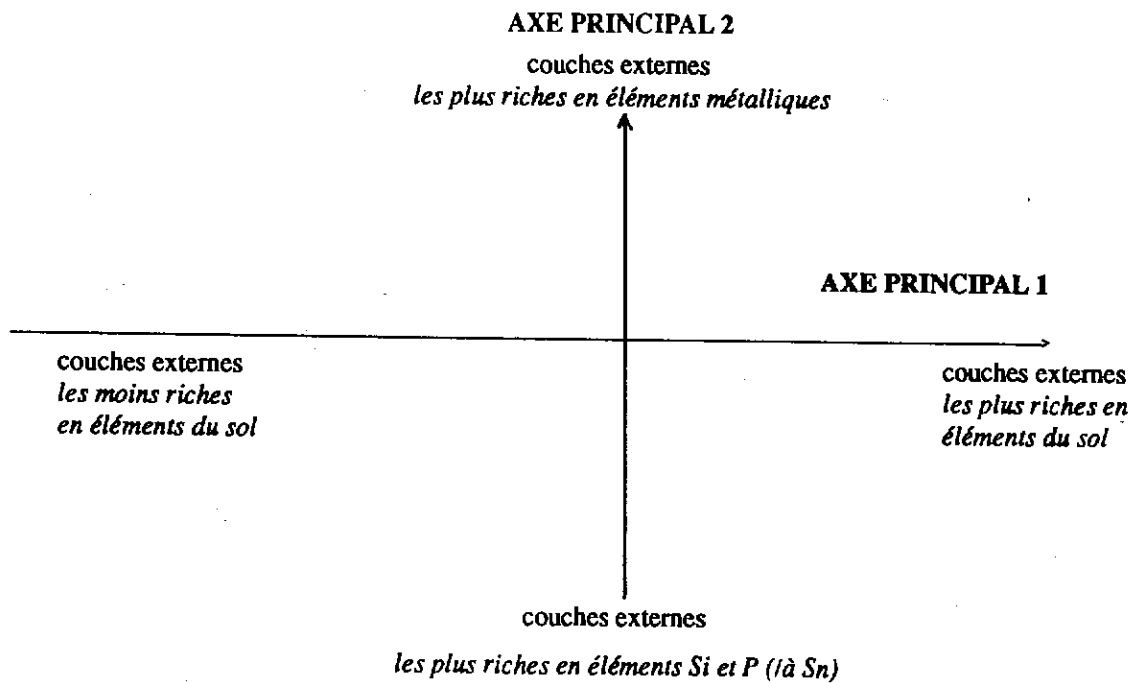


Y_1 peut donc s'interpréter comme un facteur permettant de classer les couches d'altération externes résultant d'une corrosion généralisée uniforme selon l'importance de la présence en éléments du sol qui les composent (Fig. III.5a). Plus un point i d'analyse aura des teneurs élevées en Si, P, Cl et Fe plus la valeur de ce point sur le premier axe principal, $Y_1(i)$ sera importante.

Le deuxième axe principal Y_2 sépare les deux groupes de variables CUSN-NISN-ASSN (corrélées positivement) et PSN-SISN (corrélations négatives), et classe essentiellement les couches d'altération les plus riches en éléments métalliques jusqu'à celles présentant des teneurs importantes en éléments silicium et phosphore du sol.

Le troisième axe principal Y_3 (cf Fig. III.5b) sépare les variables ASSN-NISN (corrélation positive) des autres (corrélations négatives). Ce troisième axe traduit la différence de comportement entre l'élément cuivre et ces deux éléments métalliques lors des processus de formation et de mise en place de ces surfaces corrodées.

La méthode nous fournit automatiquement une représentation des compositions élémentaires des premiers micromètres des couches externes selon les principaux axes. Par exemple, pour les deux premiers axes principaux cette représentation se traduit par :



Les représentations des points actifs ('x') et supplémentaires ("+" : A4, B2, G1, I2, I3, K1, K2, O5) dans les premiers plans principaux (Figs. III.6a et III.6b) mettent en évidence l'existence de groupes de points liés à la couleur dominante des surfaces analysées.

Ainsi, on peut aisément distinguer le groupe des surfaces corrodées bleutées de celui des couches de corrosion d'aspect quasi-métallique.

Ces groupes d'aspect de surface sont essentiellement caractérisés par leur corrélation plus ou moins marquée avec les variables caractéristiques du sol :

- les couches à dominante bleutée (bleu-bleu vert) sont les surfaces corrodées dont les teneurs en éléments du sol sont les plus importantes (variables SISN-PSN-CLSN et FESN),
- à l'opposé, les couches d'aspect métallique ("étamé") sont les surfaces altérées dont les teneurs en éléments du milieu corrosif sont les plus faibles.
- les surfaces à dominante vert sombre à gris vert sont situées entre les deux groupes précédents.

Ce dernier point souligne la limite de la méthode de classification de ces surfaces en fonction de leur couleur : de nombreuses surfaces sont en effet de couleur intermédiaire entre le bleu et le vert. Cette représentation dans un nouvel espace ne permet de définir qu'une empreinte plus ou moins marquée du milieu corrosif sur la composition élémentaire des premiers micromètres des surfaces altérées.

En conclusion, bien que la précision des résultats d'analyse du tableau III.2 et le petit nombre d'objets considérés (16) ne permettent pas de généraliser ces résultats, on peut résumer cette analyse en composantes principales par les points suivants :

1° la représentation des points d'analyses par ACP permet de classer les types de surface selon leur composition élémentaire. Ils sont essentiellement caractérisés par la présence d'éléments du sol, en teneurs plus ou moins grandes ; l'élément cuivre n'apparaît pas être un élément caractéristique de ces surfaces.

2° on est donc amené à distinguer les éléments chimiques du sol de ceux de l'alliage. Et, parmi les éléments du sol, le rôle des composés chimiques du silicium et du phosphore apparaît différent de celui du chlore et du fer. L'exploitation de ces résultats sera faite au paragraphe III.3.4.

D'autre part, même si une représentation simple des variables chimiques et des points d'analyses est possible, on montre d'une part que les variables utilisées pour caractériser l'aspect d'une patine ne sont pas toutes pertinentes et, d'autre part, qu'il n'existe pas de relation simple entre le critère couleur des surfaces corrodées et la composition chimique élémentaire pour les éléments de numéro atomique $Z > 10$.

III.3.3.3 relation entre la composition de l'alliage et la composition et l'aspect des couches externes résultant d'une corrosion généralisée uniforme

composition élémentaires des matériaux métalliques

Les résultats des analyses élémentaires de l'alliage sain effectuées par spectrométrie d'émission dans l'ultra-violet (tableau III.6) montrent que l'élément étain est un élément d'addition de teneurs comprises entre 4% et 14% pour la majorité des bronzes. Seuls trois objets présentent plus de 14% d'étain (4355, 4426, 9616).

Les teneurs en plomb sont inférieures à 0,3% sauf pour 5 objets qui présentent des valeurs supérieures à 1% (objets n° 4334, 4355, 4426, 4434, 9608 - objets du Bronze Final en alliage ternaire Cu-Sn-Pb).

Les éléments Fe, Ni, et As sont présents sous forme d'impuretés ne dépassant pas 1%. Ils peuvent être considérés comme des éléments mineurs et non ajoutés intentionnellement. L'élément Ni a été plus particulièrement considéré au cours de notre étude; en effet, il sert de *traceur* pour mieux illustrer et comprendre les processus de corrosion. C'est une caractéristique de nos échantillons.

Les autres éléments sont présents sous forme de traces et leur teneur est en moyenne inférieure à 150 ppm.

NoLabo	Objet	Sn	Pb	Zn	Ni	As	Fe	Ag	Sb	Co	Cu
4326	RASOIR	9.9	0.09	0.003	0.70	0.29	0.03	0.12	0.14	0.030	X
4331	EPINGLE (A)	11.3	0.11	0.090	0.85	0.32	0.06	0.10	0.13	0.046	X
4332	EPINGLE (B)	10.1	0.10	0.006	0.68	0.23	0.23	0.09	0.11	0.064	X
4334	EPINGLE	9.0	5.30	0.002	0.19	0.24	0.03	0.22	0.24	0.022	X
4339	EPINGLE A BELIERE(C)	12.1	0.01	0.006	0.43	0.09	0.06	0.06	0.01	0.023	X
4342	TETE D'EPINGLE	9.7	0.03	0.009	0.88	0.34	0.07	0.07	0.10	0.083	X
4355	CISEAU (D) ✕	19.3	1.90	0.104	0.56	0.76	0.50	0.24	0.52	0.151	X
4364	CISEAU (E)	11.3	0.10	0.012	0.76	0.23	0.27	0.09	0.11	0.045	X
4373	FRAGMENT D'EPÉE (F)	12.4	0.02	0.002	0.38	0.15	0.06	0.04	0.02	0.037	X
4382	TETE D'EPINGLE	11.2	0.19	0.040	0.56	0.23	0.12	0.12	0.02	0.057	X
4413	EPINGLE	10.5	0.07	0.020	0.66	0.33	0.17	0.01	0.08	0.056	X
4421	EPINGLE	13.8	0.03	0.005	0.60	0.48	0.11	0.03	0.16	0.039	X
4423	POINTE DE LANCE	12.9	0.21	0.017	0.22	0.20	0.11	0.07	0.08	0.028	X
4424	EPINGLE (G)	7.3	0.04	0.001	0.55	0.22	0.91	0.02	0.06	0.064	X
4425	LAME DE POIGNARD	7.7	0.06	0.009	0.23	0.13	0.13	0.03	0.06	0.029	X
4426	HACHE A TALON (I) ✕	22.3	1.30	0.000	0.23	0.43	0.17	0.03	0.14	0.012	X
4427	MARTEAU	12.8	0.24	0.007	0.56	0.34	0.09	0.04	0.02	0.043	X
4431	EPINGLE (H)	13.1	0.28	0.067	1.00	0.31	0.03	0.02	0.14	0.055	X
4434	POINCON (J)	8.1	15.70	0.001	0.13	0.12	0.01	0.08	0.19	0.018	X
9604	BARRE (K)	4.8	0.09	0.043	0.34	0.13	0.01	0.02	0.07	0.008	X
9608	ANNEAU (L)	6.2	1.67	0.016	0.04	0.00	0.03	0.10	0.72	0.003	X
9613	EPINGLE A TETE (M)	9.4	0.15	0.001	0.05	0.12	0.04	0.01	0.01	0.024	X
9616	BARRE (N) ✕	18.2	0.18	0.008	0.33	0.19	0.16	0.06	0.11	0.022	X
9620	EPINGLE A TETE	12.9	0.01	0.017	0.62	0.20	0.51	0.01	0.04	0.020	X
12034a	EPINGLE	12.8	0.04	0.002	0.44	0.22	0.12	0.03	0.06	0.026	X
12034b	POINCON	7.8	0.18	0.047	0.07	0.05	0.52	0.10	0.18	0.031	X
12034c	ALÈNE (O)	6.5	0.08	0.012	0.49	0.25	0.36	0.49	0.07	0.058	X
12036	EPINGLE (P)	12.3	0.08	0.002	0.54	0.22	0.05	0.03	0.10	0.003	X

tableau III.6 : composition élémentaire en % massique des bronzes du corpus d'étude, déterminée par spectrométrie d'émission dans l'ultra violet à plasma d'argon - le cuivre marqué X (élément de base de ces alliages) n'a pas été dosé, sa teneur sera calculée par la différence à 100 de la somme de celles des autres éléments).

influence d'une corrosion généralisée uniforme sur l'aspect des couches externes

Il n'apparaît pas de relation directe entre la composition de l'alliage des bronzes et les types d'aspect externe de leur surface corrodée uniforme (*belle patine*), en effet :

- pour des objets dont les aspects de surface sont similaires, les compositions élémentaires de leur matériau métallique sain sont parfois différentes - par exemple : n° 4426 (aspect "étamé") 22,3% Sn et n° 9608 (aspect "étamé") 6,2% Sn - ,
- et, pour des objets ayant une même composition d'alliage (ou équivalente), la corrosion peut présenter plusieurs types d'aspects de surface - par exemple : n° 4331 (vert sombre) et n° 4364 (gris sombre) - .

L'aspect des couches externes (les belles patines) n'est pas fonction de la composition de l'alliage de base.

influence d'une corrosion généralisée uniforme sur la composition des couches externes

Bien que les résultats (tableau III.2) par microanalyse X sur MEB soient peu précis pour des teneurs massiques inférieures à 0,5%, un certain nombre de résultats peuvent être déduits de la comparaison des teneurs en éléments métalliques des couches externes de surface avec celles de l'alliage de base (tableau III.6). On rappelle que les analyses de surface ont été faites sur des surfaces non "propres" de 16 objets placés directement dans la chambre d'analyse du MEB, et que les analyses de l'alliage ont été effectuées par spectrométrie d'émission UV après prélèvement de l'alliage sain.

Considérons l'élément d'addition, l'étain .

On appellera R_s le rapport [%Cu / %Sn] des surfaces corrodées (colonne CuSn du tableau III.2 page 71).

On avait vu précédemment que les concentrations en Sn à la surface étaient très importantes : dans les couches externes, le rapport des % massiques Cu/Sn varie entre 2,1 et 0,3, alors que dans l'alliage il est de 21 à 3,6. Ceci traduit un enrichissement relatif en Sn (ou un appauvrissement relatif en Cu) important dans les couches externes de corrosion.

On a également vu que l'élément Sn n'était pas corrélé aux autres éléments chimiques (sauf à Cu pour des raisons liées à la méthode d'analyse) et qu'il en était de même pour l'élément cuivre normalisé par rapport à l'étain (la variable CUSN).

Ceci semble signifier que les teneurs en cuivre et en étain, au sein des surfaces externes résultant d'une corrosion généralisée uniforme, ne sont pas dépendantes de la nature des surfaces externes observées.

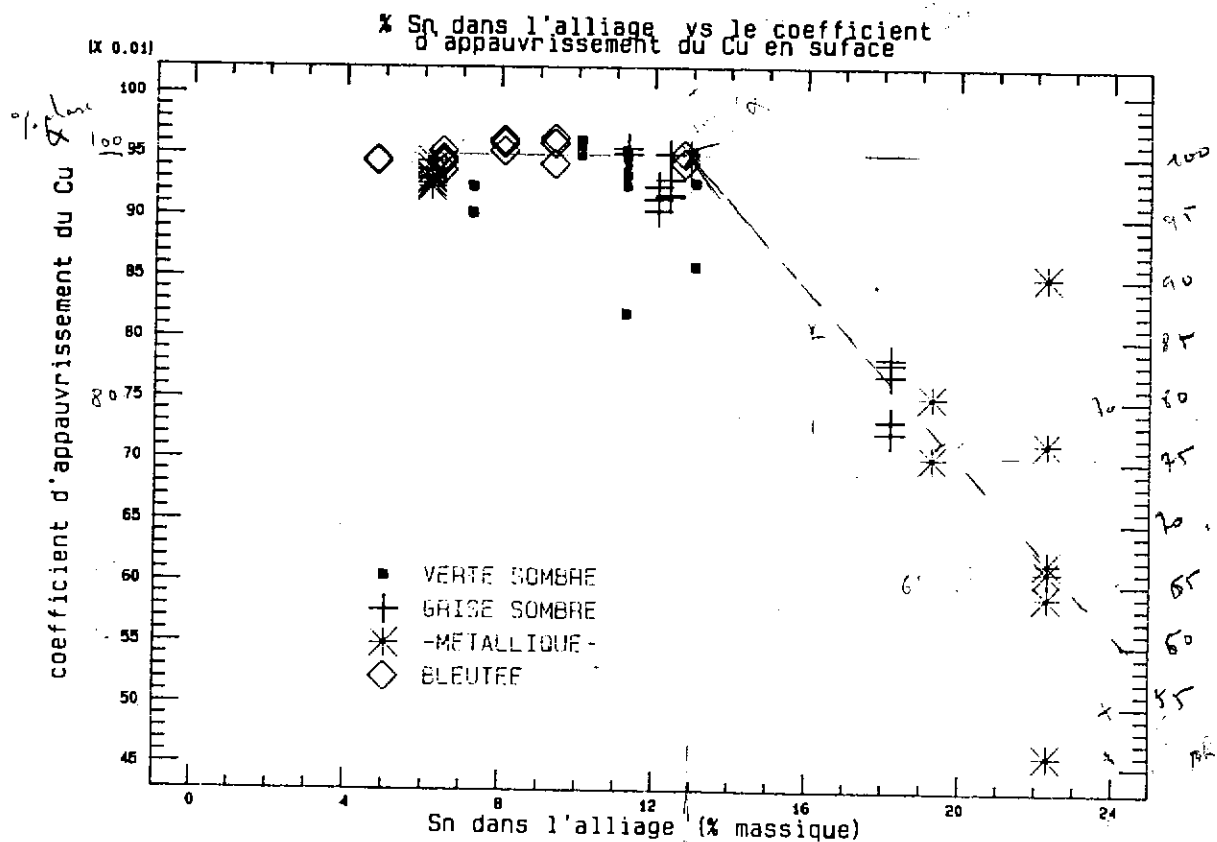
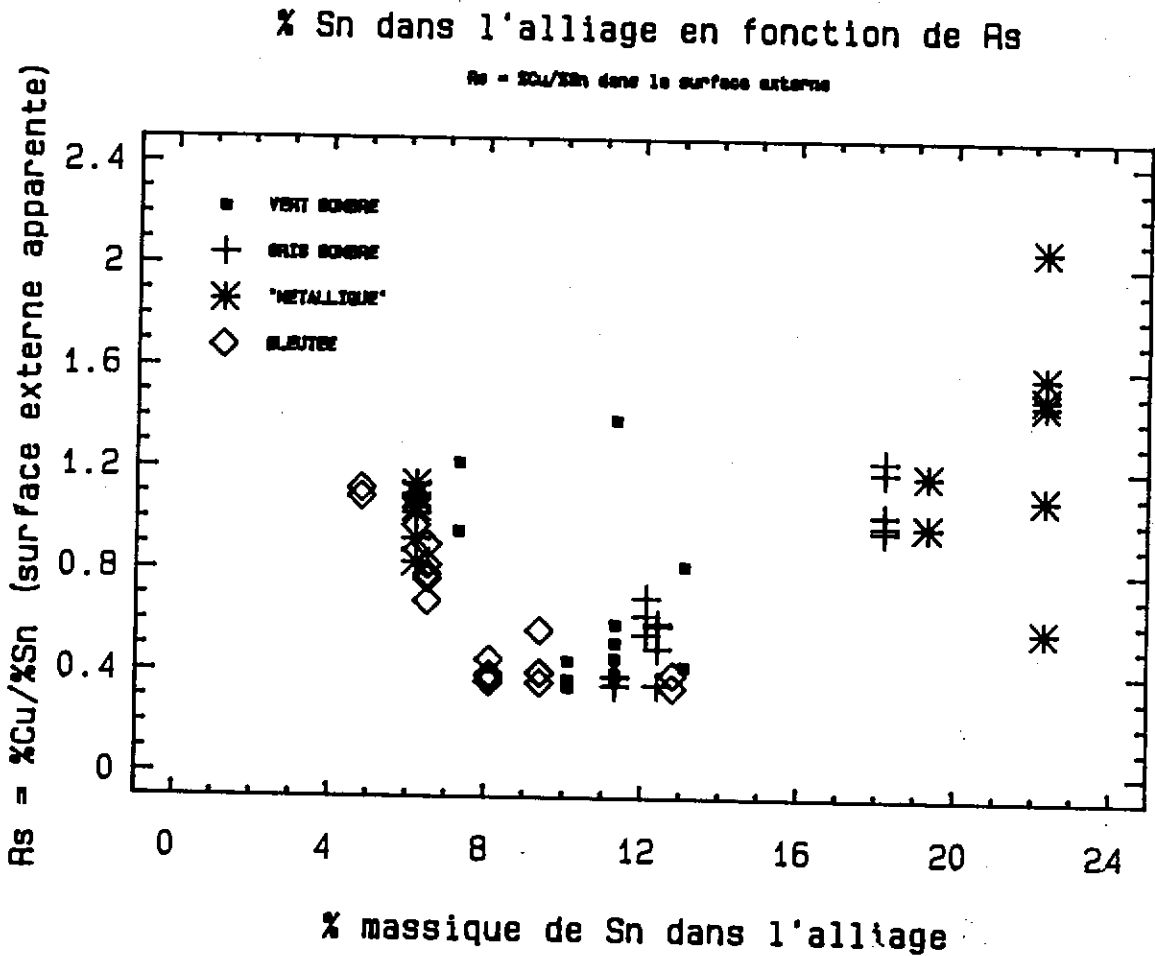
Pour le montrer, portons le rapport R_s des teneurs Cu/Sn en fonction du pourcentage d'étain dans l'alliage et en représentant chaque point d'analyse du tableau III.2 en fonction de son type de surface. Le diagramme obtenu est donné à la Fig. III.7.

On constate que le rapport R_s n'est pas fonction du type d'aspect de ces surfaces; R_s varie globalement de 2 à 0,3 quel que soit l'aspect de la surface.

Par ailleurs, le diagramme de la Fig. III.7, R_s en fonction du %Sn dans l'alliage, révèle trois domaines distincts significatifs compte tenu de la dispersion des mesures. Pour les bronzes dont la teneur en étain dans l'alliage est inférieure à 8% massique, le rapport R_s est compris entre 0,6 et 1,3. Il varie en moyenne entre 0,3 et 0,6 pour des teneurs en Sn de 8 à 14%. Enfin, il est compris entre 0,9 et 2,1 pour des teneurs en étain supérieures à 18% (sauf en un point pour un objet assez fortement altéré).

Fig. III.7 (en haut) : rapport R_s (%Cu/%Sn des surfaces corrodées - "belle patine") en fonction du pourcentage d'étain dans l'alliage de base.

Fig. III.8 (en bas) : coefficient d'appauvrissement du cuivre (équation 3.1) au sein des surfaces externes résultant d'une "corrosion généralisée uniforme" ("belle patine"), en fonction de la teneur en étain dans l'alliage de base. (cette figure sera exploitée ultérieurement au § III.3.4)



Ces résultats, comme on le verra plus en détail au paragraphe III.3.4, peuvent s'expliquer par un éventuel effet des différentes phases métallurgiques présentes dans l'alliage sur le potentiel de corrosion de l'alliage dans le milieu sol.

Il en résulte que le rapport des teneurs étain sur cuivre au sein des surfaces externes est en relation avec la teneur en étain dans l'alliage de base et n'est pas en relation avec la composition des surfaces externes. Ce résultat rejoint l'analyse en composantes principales qui indiquait que l'élément cuivre n'était pas un élément caractéristique propre à classer ces surfaces.

Il est intéressant de comparer ces valeurs de R_s des objets du Fort-Harrouard à d'autres bronzes provenant de contextes et d'époques différents. Le tableau III.7 présente différentes valeurs de R_s calculées à partir de données disponibles dans la littérature. On observe un phénomène similaire d'enrichissement relatif en Sn (ou d'appauvrissement en Cu) dans les couches d'altération externes, qui semble varier selon l'environnement corrosif de l'objet, indépendamment de la durée d'enfouissement :

- pour les objets provenant de sols en climat tempéré, le rapport R_s est du même ordre de grandeur que les résultats obtenus sur les bronzes du Fort-Harrouard.
- pour des objets provenant de milieu marin, les rapports R_s sont plus importants quelle que soit la teneur en étain de l'alliage : l'enrichissement relatif en étain (ou l'appauvrissement en cuivre) au sein des couches altérées est alors plus important que dans les sols tempérés.

tableau III.7 : différentes valeurs de R_s (%Cu/%Sn à la surface corrodée) à partir de données bibliographiques.

objet (age)	milieu corrosif	%Cu/%Sn (corrosion)	%Sn (alliage)	type d'altération	référence
épée (- 1000)	sol sableux	2,5	8,71	couches sombre et brune claire corrosion interne riche en Sn couches internes sous la "surface originelle"	[89]
goutelotte (1er siècle)	sol (?)	0,14	22,2 (Pb : 13,6%)		[35] p.121
tige (Iran, -2000)	sol aride	0,8 et 1,2	9,6		[50] p.55
haches (age du bronze)	sol tempéré	0,55 et 0,64	10 à 15	couches externes uniformes	(3) in [53]
haches (age du bronze)	sol tempéré	0,55	11,4	surfaces externes	[54] p.21
miroir (+1000,+1300)	sol (tombe)	0,4 ± 0,2	10,7 (Pb : 7,0%)	surfaces grise et verte sombre	[55]
attaches de bronze	marin	0,2	5,7 (Pb : 0,6%)	couches corrodées internes	[42]
statue A de RIACE	marin-sableux	0,2 à 1	12,4 (Pb : 0,12%)	patine noire (beta et gamma)	[41] p.150,155

Considérons les éléments mineurs, Ni, As et Fe.

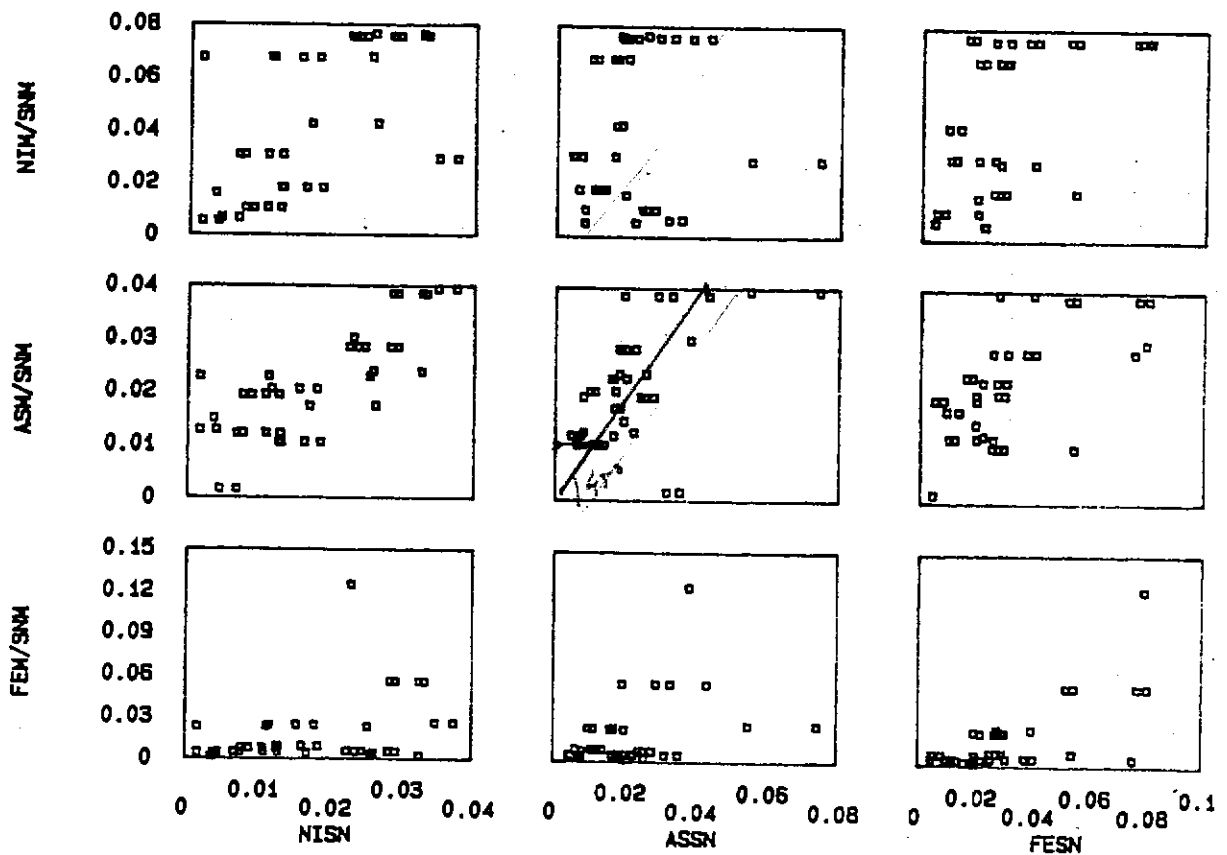
Si on compare les rapports Ni/Sn, As/Sn et Fe/Sn des surfaces corrodées avec ceux de l'alliage de base correspondant, on remarque, à partir de la matrice de corrélations (tableau III.8) et des graphiques des liaisons intervariables (Fig. III.9) que :

- le rapport Cu/Sn en surface ne dépend pas des rapports en Ni/Sn, As/Sn et Fe/Sn dans l'alliage,
- le rapport As/Sn des couches de surfaces a des valeurs similaires à celui de l'alliage,

tableau III.8 : matrice des corrélations entre les rapports Ni/Sn , As/Sn et Fe/Sn ($NiSnM$, $AsSnM$, $FeSnM$) de l'alliage de base -tableau III.6-, et les rapports Cu/Sn , Ni/Sn , As/Sn et Fe/Sn ($CUSN$, $NISN$, $ASSN$, $FESN$) des surfaces externes résultant d'une corrosion "généralisée uniforme" -points d'analyses 'x' et '+' du tableau III.2 (colonne X)-.

	CUSN	NISN	ASSN	FESN
$NiSnM$	-0,385	0,636	0,033	0,524
$AsSnM$	-0,011	0,784	0,483	0,589
$FeSnM$	0,085	0,316	0,311	0,703

Fig. III.9 : représentation des rapports Ni/Sn , As/Sn , Fe/Sn de l'alliage de base en fonction des mêmes rapports dans les premiers μm de la surface apparente, pour chacun des points d'analyses 'x' et '+' du tableau III.2.



- le rapport Ni/Sn dans les couches externes est corrélé au rapport Ni/Sn dans l'alliage mais également à celui de As/Sn dans le métal. Il apparaît que le rapport Ni/Sn en surface est plus faible que dans l'alliage de base, traduisant un appauvrissement en Ni à la surface par rapport à Sn,
- la corrélation des rapports Fe/Sn à la surface et dans l'alliage, bien qu'importante, n'est pas probante au regard des diagrammes binaires de la Fig. III.9. On remarque que le rapport Fe/Sn en surface est globalement supérieur à celui au sein de l'alliage : on en déduit qu'il existe un enrichissement relatif en Fe en surface. Le fer présent en surface sous une forme chimique non identifiée proviendrait alors en grande partie du milieu corrosif. Ceci rejoint l'analyse en composantes principales où on avait vu que la variable FESN se rattachait au groupe des éléments du sol.

Enfin, une analyse similaire par rapport au cuivre montre que les concentrations en Ni, As et Fe en surface sont proportionnellement plus élevées que celles dans le métal sain.

Ces résultats rejoignent ceux obtenus par GEILMANN [89] par analyse chimique sur un récipient en bronze de l'époque gallo-romaine. Il n'y a pas eu de perte de As et Sb par dissolution dans le milieu corrosif; leurs rapports à Sn sont les mêmes que dans le métal sain. De même, il y a un appauvrissement important en Cu, Pb, Ni et Co au sein des couches d'altération externes.

III.3.4 Interprétation et discussion des résultats

Les surfaces résultant d'une corrosion généralisée uniforme se définissent par :

- 1° une **morphologie** qui respecte macroscopiquement la limite de la surface de l'objet à l'abandon. Ceci est vérifié par la présence de "témoins archéologiques" à la surface : traces de polissage ou de ciselures observables à la loupe binoculaire ou au microscope électronique à balayage.
- 2° un **aspect homogène** de couleur dominante verte, bleutée ou grise pour les objets, et d'éclat mat à gris quasi-métallique (aspect "étamé").
- 3° une **nature chimique complexe comprenant des éléments du sol** (Si, P, et Cl notamment) et des éléments métalliques sous forme de composés chimiques mal identifiés mais de type amorphe (éventuelle présence de phosphate, de composés silicatés et d'oxyde d'étain hydraté). Les quantités en Si, P et Cl ne sont pas fonction de la teneur en cuivre au sein des produits de corrosion externes.
- 4° une **composition élémentaire marquée par la présence de très fortes teneurs relatives en élément Sn par rapport à l'alliage de base.**

Suite à ce dernier point et en fonction des résultats du § III.3.3, on voit que ces surfaces corrodées ne sont pas des altérations essentiellement composées de produits de corrosion du cuivre. Nous mettons en évidence un phénomène d'altération, différent de celui généralement admis, qui se caractérise par :

1° des teneurs élevées en élément du sol au sein des couches externes, signifiant qu'il y a eu un apport de composés chimiques du milieu corrosif

2° une augmentation par rapport au cuivre des teneurs en éléments métalliques As, Ni et Sn, traduisant soit un appauvrissement en cuivre ou soit un enrichissement en As, Ni et Sn dans les couches externes par rapport à l'alliage de base.

3° un respect de la limite de la surface d'abandon de l'objet sans excroissance ou dépôt de produits de corrosion vers l'extérieur, révélant qu'il s'agit d'un cas de corrosion interne.

De ces trois points et sachant que les produits de corrosion ont une masse volumique plus faible que l'alliage (leur coefficient d'expansion est > 1 (cf tableau II.1)), nous déduisons que le phénomène majeur et caractéristique de la formation de ces couches externes est la dissolution préférentielle du cuivre ou de composés du cuivre dans le milieu sol.

Il en résulte que les teneurs relatives en étain au sein des couches externes sont donc la conséquence d'une dissolution préférentielle du cuivre. De même, l'appauvrissement important en élément cuivre ne dépend ni des teneurs en éléments métalliques Cu, As, Ni et Fe dans l'alliage, ni de l'aspect externe des surfaces corrodées. Le plomb, élément non miscible dans l'alliage, ne semble pas modifier d'une façon importante le rapport étain sur cuivre en surface, même si la concentration en Pb est supérieure à quelques pourcents (cas des objets n° 4334, 4355, 4426 et 4434).

En ce qui concerne l'appauvrissement en cuivre au sein de ce type de couche externe, si nous admettons en première approximation que la teneur en étain est la même que dans l'alliage, la quantité de cuivre dissous dans le milieu peut être estimé en calculant le coefficient d'appauvrissement du cuivre dans les couches externes de surface :

(3.1)

$$\text{coefficient d'appauvrissement du cuivre dans l'altération} = 1 - \frac{(\%Cu_{\text{surface}} \times \%Sn_{\text{alliage}})}{(\%Cu_{\text{alliage}} \times \%Sn_{\text{surface}})}$$

(relatif à Sn)

Les % en Cu_{surface} et Sn_{surface} sont donnés par les résultats de microanalyse X sur MEB du tableau III.2. La teneur en cuivre dans l'alliage est obtenue par la différence à 100 de la somme de toutes les teneurs des autres éléments chimiques analysés.

Nous obtenons alors (Fig. III. page 83) un coefficient d'appauvrissement en élément cuivre au sein des couches externes d'altération qui varie entre :

- 0,85 et 0,96 pour les alliages de teneur en Sn < 13%,
- 0,45 et 0,85 pour les alliages de teneur en Sn comprise entre 16 et 23%.

Donc, la quantité de cuivre dissous dans le sol est indépendante de la teneur en étain de l'alliage de base quand cette dernière est inférieure à 13 %. Ceci signifie que la distinction entre les deux groupes de la Fig. III.7 page 83 était arbitraire; le phénomène de dissolution du cuivre, et donc la quantité de cuivre présente à la surface, découlent d'un même phénomène.

Le troisième groupe, alliage à forte teneur en étain et de structure biphasé, est caractérisé par de plus faibles valeurs du coefficient d'appauvrissement. Les valeurs de R_s sont donc moins importantes que celles du deuxième groupe et du même ordre de grandeur que celles du premier groupe.

La variabilité des états microstructuraux pourrait s'accorder avec la forte dispersion du rapport R_s des bronzes du deuxième domaine de la Fig. III.7. En effet, d'un point de vue microstructural, les alliages Cu-Sn se caractérisent par une solution solide terminale (la phase alpha) qui est limitée à 7% pour un bronze coulé en sable, et qui s'étend à 15% pour les alliages recuits comme on le voit Fig. III.10. Le domaine de la seconde phase (eutectoïde alpha-delta) est compris entre 7% et 32% pour les bruts de coulée au sable et entre 15% et 32% pour les alliages recuits. La proportion de seconde phase est d'autant plus importante au sein de l'alliage que les teneurs en Sn au sein de l'alliage sont proches de la composition de la phase delta. Dans l'intervalle compris entre 7% et 15% d'étain, la fraction volumique de la seconde phase dépend des vitesses de refroidissement pour un état brut de coulée, et des conditions de recuit le cas échéant. Ces valeurs de 7% et 15% d'étain dans l'alliage délimitent trois domaines qui sont sensiblement les mêmes que ceux de la Fig. III.7.

De plus, la limite de 13% à 15% d'étain dans l'alliage correspond à la limite de solubilité de l'étain dans le cuivre. La différence des coefficients d'appauvrissement pour les bronzes de teneur en Sn > 13%, par rapport au groupe d'objets de %Sn < 13% dans l'alliage, serait à rattacher à leurs différences de microstructure dans l'alliage. Ceci signifierait que le phénomène de dissolution du cuivre dans le sol est essentiellement dû à la présence de la phase alpha dans l'alliage de base.

D'autre part, le processus de formation de ces couches externes pouvant se produire pendant un temps relativement court (cf II.5.5), l'équilibre avec le milieu corrosif peut être atteint rapidement. La valeur maximale du coefficient d'appauvrissement en cuivre vaut 0,96. La dispersion des %Cu/%Sn en surface pourrait résulter d'un état d'avancement plus ou moins marqué du phénomène d'appauvrissement en cuivre à différents endroits de la surface de chaque objet sans que son aspect général de surface en soit perturbé. Les variations de l'appauvrissement en cuivre en surface pourrait résulter des conditions locales d'équilibre entre l'alliage et le sol.

On avait vu (Fig. III.8 page 83) que le coefficient d'appauvrissement en cuivre est indépendant de la couleur dominante de la couche de surface. Les aspects externes étant fonction de la quantité en composés du sol présent dans les couches d'altération, on en déduit que l'apport en composés du sol ne "compense" pas totalement la quantité de cuivre dissous dans le sol et que cet apport est fonction de la nature de l'environnement local. Le mécanisme de formation de ces couches d'altération ne peut pas se ramener à une simple notion d'échange du cuivre par des composés du sol.

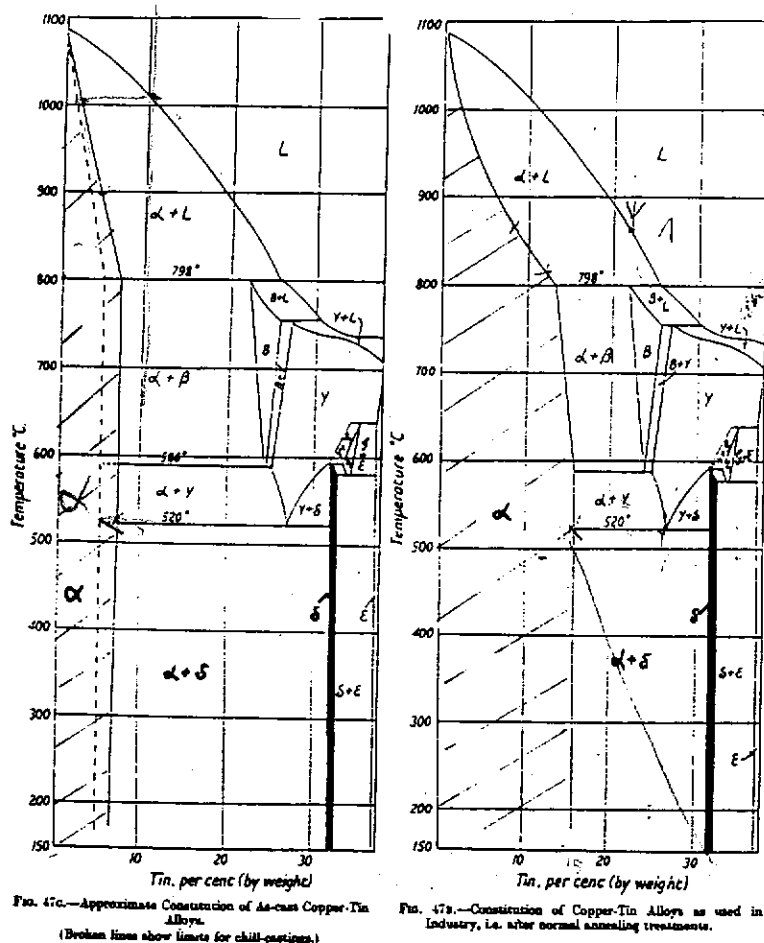


Fig. III.10: diagramme de phase Cu-Sn, d'après HANSON et PELL-WALPOLE [98].

En conclusion, le mécanisme de formation des couches externes de surface riches en élément étain semble dépendre de la superposition de deux phénomènes distincts :

1° un phénomène de dissolution du cuivre dans le milieu corrosif :

- qui se traduit par un appauvrissement en cuivre et un enrichissement relatif en éléments de l'alliage qui ne sont pas (cas de Sn et As) ou peu (cas de Ni) affectés par le phénomène de dissolution;
- qui est essentiellement rattaché à la proportion de phase alpha présente dans l'alliage de base;
- et dont l'amplitude dépend de l'environnement corrosif local et probablement aussi de la nature physico-chimique des couches externes, indépendamment des éléments du sol qui constituent ces couches (par exemple, on peut avoir beaucoup de Si et peu de P ou Cl, ou inversement).

2° un phénomène d'enrichissement en composés du sol dans les couches externes

- fonction de l'environnement corrosif local,
- variable selon chaque élément ou composé chimique du sol en des proportions qui ne sont généralement pas similaires à celles du sol ou de l'eau extraite du sol [68],[102]. Par exemple la proportion d'élément phosphore par rapport à l'élément silicium est plus importante dans les couches externes que dans le sol.
- et dont la quantité globale influe sur la coloration externe des surfaces.

Enfin, il n'est pas inutile de rappeler que l'on ne peut pas déterminer la composition de l'alliage sain à partir de la composition des couches de corrosion. Il n'y a pas de relation univoque entre la composition des couches externes résultant d'une corrosion généralisée uniforme et la composition de l'alliage.

III.4 CARACTERISATION DES PRODUITS ET STRUCTURES INTERNES DE CORROSION : RESULTATS

Nous allons maintenant étudier les structures internes des composés de corrosion, à partir de sections d'objets tronçonnés. Ces structures internes peuvent s'interpréter en termes de "couches de corrosion", de formes et de compositions diverses. Il s'agit donc de caractériser leurs microstructures, depuis la surface apparente jusqu'à l'alliage non altéré, et notamment :

- définir épaisseur(s) et composition(s) élémentaire(s);
- préciser les relations entre produits de corrosion et alliage non altéré (comportement des espèces chimiques de l'alliage, rôle des espèces chimiques du milieu, ...)
- proposer les structures types et les processus généraux de corrosion.

Par ailleurs, il existe de nombreuses similitudes, d'un objet à l'autre, pour chaque cas d'altération observé. Les résultats seront présentés en fonction de la nature microstructurale des alliages : bronze monphasé ou bronze biphasé.

D'après l'étude des surfaces qui précède, il est apparu que les objets pouvaient être classés en quatre types. Pour la suite, nous avons sélectionné quatre objets appartenant à chacun d'entre eux, en fonction des critères suivants :

- composition (%Sn dans l'alliage variant de 4% à 22%),
- couleur de la surface externe ayant subi une corrosion généralisée uniforme (quatre types de couleur : vert sombre, gris sombre, *quasi-métallique*, bleutée).

On présentera tout d'abord (§ III.4.1 page 91) les échantillons sélectionnés et on caractérisera leurs microstructures métallographiques.

Les deuxième et troisième paragraphes (§ III.4.2 page 97 et § III.4.3 page 128) porteront sur la caractérisation des structures et des compositions élémentaires des couches de corrosion. On considérera les structures internes des bronzes monphasés puis celles des biphasés, en étudiant successivement les différentes "couches" de pdc et leurs interrelations. Il sera alors possible de définir les concepts de base (§ III.5 page 140) nécessaires à l'établissement d'un modèle de corrosion qui sera développé au chapitre V.

III.4.1 présentation des objets étudiés et examens métallographiques

III.4.1.1 présentation des échantillons

Il s'agit des épingles n° 4332 et 4431, du "ciseau" n° 4355 et de la barre n° 9604 représentés sur la Fig. III.1. Ces objets sont sacrificiels (au sens muséologique du terme), longilignes et de petites dimensions (<17cm), et ne présentant pas d'excroissances importantes de produits de corrosion en surface.

D'un point de vue pratique, ils ne posent pas de problème de conservation-restauration; ce sont des cas d'altération qui ne nécessiteraient qu'un traitement simple.

La composition élémentaire d'un prélèvement d'alliage sain, déterminée par spectrométrie d'émission dans l'UV, et la couleur dominante des surfaces résultant d'une corrosion généralisée uniforme sont rappelées dans le tableau suivant :

tableau III.9 : composition élémentaire de l'alliage et couleur dominante des 4 objets sélectionnés (l'élément Cu n'a pas été dosé - NA : non analysé)

N°	couleur	Cu	Sn	Pb	Zn	Ni	As	Sb	Fe	Ag	Bi	Co
4332	vert sombre	X	10,1	0,10	0,006	0,68	0,23	0,11	0,23	0,096	NA	0,064
4355	gris "métallique"	X	19,3	1,90	0,104	0,56	0,76	0,52	0,50	0,242	0,009	0,151
4431	gris sombre	X	13,1	0,28	0,067	1,00	0,31	0,14	0,034	0,024	NA	0,055
9604	bleuté	X	4,8	0,09	0,043	0,34	0,13	0,07	0,007	0,016	0,017	0,008

La démarche expérimentale a été présentée aux § III.2.2 et § III.2.3. Nous rappelons que les axes de coupe sur chaque objet ont été déterminés après observation visuelle de la surface altérée et, la sélection des zones d'étude sur chaque coupe a été réalisée après examen au microscope métallographique.

Les axes de coupe sont représentés sur la Fig. III.11. Chaque coupe a été numérotée et son emplacement sur l'objet est indiqué sur le schéma suivant :

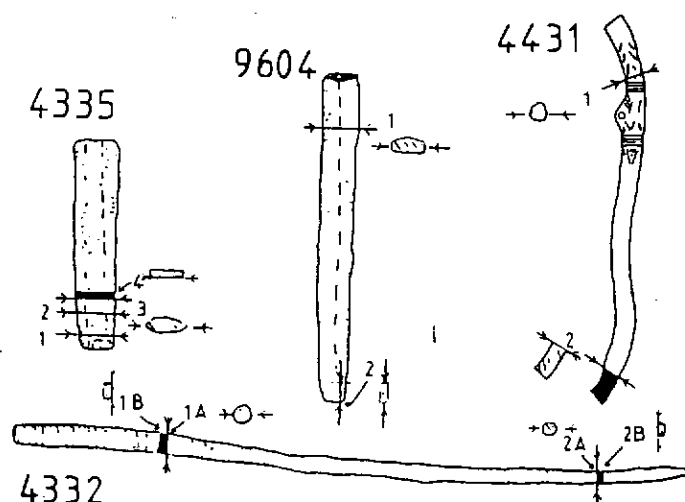


Fig. III.11 : position et numérotation des coupes pour chacun des objets étudiés au §III.4

Pour la caractérisation microstructurale des alliages, nous avons exploité l'ensemble des coupes avant et après attaque au perchlorure de fer alcoolique (cf § III.2.3).

Enfin, l'analyse de la composition élémentaire des produits de corrosion a été effectuée par microanalyse X sur MEB (détecteur Si-Li, $Z > 10$). Les résultats sont donnés dans l'Annexe I. Selon la nature des produits de corrosion, l'aire d'analyse varie entre quelques dizaines de μm^2 et quelques μm^2 .

Après un examen préalable, les coupes 2A et 2B de l'épingle n° 4332 et les coupes 1, 2 et 3 du "ciseau" n° 4355 n'ont pas été exploitées. Les quelques résultats d'analyse fait sur ces coupes ne diffèrent pas ou peu des résultats de l'Annexe I.

Une particularité de cette étude a été de photographier sur diapositives couleur les zones d'étude de chaque coupe, à l'aide du microscope métallographique (x100 à x500). Les diapositives ainsi obtenues ont été visionnées simultanément pendant l'observation des mêmes zones par microscopie électronique à balayage, de façon à repérer et identifier précisément les points analysés.

Les résultats de microanalyse X donnés dans l'Annexe I montrent une certaine homogénéité des compositions selon l'emplacement des points d'analyse : **il existe une relation entre la composition et la localisation de chaque pdc au sein des couches corrodées.** Par exemple, on verra que les couches internes se caractérisent par de fortes teneurs en étain et par l'absence de composés du sol.

Il est alors possible de définir des classes ou groupes de produits de corrosion. La codification de ces classes ou groupes de produits de corrosion (pdc), colonne 'V' du tableau de l'Annexe I, est donnée dans le tableau III.10 ci-après. Le classement a été fait à partir de l'emplacement, de la couleur et de la composition des pdc. **La couleur est un critère commode de description** qui, bien qu'insuffisant, permet de différencier un grand nombre de produits entre eux.

tableau III.10 : définition des variables de classe des points d'analyse (colonne V de l'annexe I - Microanalyse X sur MEB (détecteur SiLi, méthode ZAF sans étalon) - Caractérisation des structures internes des coupes métallographiques -

Pour les bronzes monophasés :

Couches "externes"

- A : pdc caractérisé par des teneurs élevées en éléments Sn et P (et Ca), correspond aux couches externes de corrosion (couches apparentes), bleuté à vert.
- B : pdc riche en éléments Sn et Si, couches externes de corrosion, bleuté à vert.
- E : pdc riche en éléments Sn et Si et P, correspond aux couches externes de corrosion, vert.
- G : pdc riche en élément Sn et en éléments du sol, associé à des composés de corrosion jaunes ou orange, souvent à la limite entre la couche externe et la couche de corrosion interne.

Couches "internes"

- I : pdc constituant les couches de corrosion interne, marron-brun, ne comprenant pas ou très peu d'éléments du milieu corrosif et riche en Sn.
- J : pdc jaune à marron clair, situé dans les couches de corrosion interne.
- O : pdc orange, situé dans les couches de corrosion internes, associé le plus souvent à J.

Pour les bronzes biphasés :

classes A1, A2, A3, A4, A5, D1, D2, D3, D4 et D5 :

La première lettre de ces groupes de composition correspond à la phase alpha (solution solide terminale) pour la lettre A, et à la phase delta (eutectoïde) pour la lettre D. Le chiffre suivant chacune de ces lettres classe les points d'analyses en fonction de leur localisation. Leur signification est la suivante :

- 1 : alliage sain en bordure d'une zone altérée.
- 2 : zone altérée correspondant à la corrosion sélective de la phase delta (en relation avec la présence de microfissures)
- 3 : zone altérée correspondant à la corrosion sélective de la phase alpha quand l'épaisseur de l'altération est importante. Elle est située au niveau de l'interphase alliage sain/altération interne ou au niveau de l'interphase corrosion sélective de la phase delta/corrosion sélective de la phase alpha.
- 4 : zone altérée (cas "simple") correspondant à la corrosion sélective de la phase alpha interne.
- 5 : zone altérée (cas "simple") correspondant à la corrosion sélective de la phase alpha à la limite de la surface externe apparente.

G0 : pdc gris sombre soit en surface soit au niveau des couches internes.

Composés du cuivre :

- C : oxyde cuivreux rouge (cuprite).
- D : pdc du cuivre II, assimilé à des hydroxycarbonates (malachite), vert.
- H : pdc comprenant du cuivre et du chlore, soit de type hydroxychlorures (atacamite, paratacamite) soit de type CuCl (nantokite (?)), vert.
- P : pdc comprenant du cuivre et du phosphore, et d'après la stoechiométrie il ne peut être assimilé à la libéthénite ou à la sampléite, produit de corrosion inconnu, vert.
- S : pdc comprenant du cuivre et du silicium, et d'après la stoechiométrie il ne peut être assimilé à de la chrysocolle, produit de corrosion inconnu, vert.

Autres pdc :

- K : nodule ou inclusion dans les produits de corrosion, souvent très riche en élément étain.
- L : "fissure" dans les couches de corrosion, soit au niveau des couches externes, soit au niveau des couches internes, soit dans l'alliage.
- T : "terre" (altération du sol au contact du matériau métallique), croûte brun-vert en surface.

De plus nous avons défini les classes suivantes :

- F : inclusion métallique (autre que le plomb), altérée ou non altérée.
 - M : matériau métallique non altéré.
 - N : inclusion non métallique (sulfure), soit altérée dans les couches de corrosion soit non altérée dans le substrat métallique.
 - R : retassure, porosité (matériau métallique).
 - X : divers, non classé (représente environ 2 points d'analyse sur 100).
-

Du fait des variations importantes de composition élémentaire d'un objet à l'autre pour une même classe de pdc, un grand nombre de points d'analyses a été effectué sur chacune des coupes.

Par ailleurs, nous avons vérifié la validité des classes de produits de corrosion par la méthode de l'analyse des variances (méthode de l'intervalle de confiance) et par la méthode des "clusters" : ces classes de produits de corrosion ont un sens.

III.4.1.2 caractérisation microstructurale des alliages (planche B)

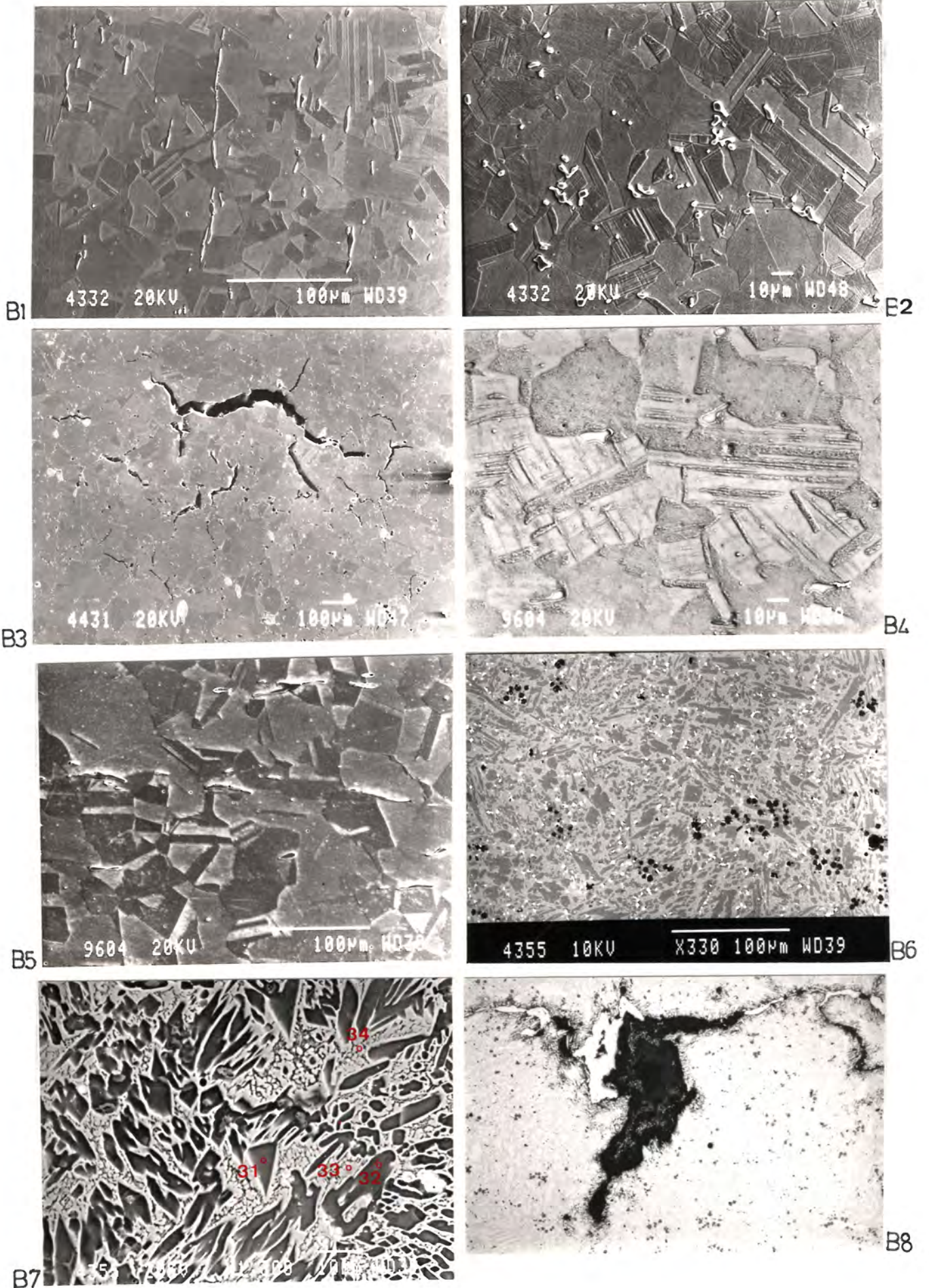
L'examen métallographique a comme objectif principal la mise en évidence des traitements thermiques et mécaniques subis par chaque objet. Dans le cadre de notre étude, il s'agit aussi de préciser l'état métallurgique pouvant influencer sur les différentes structures de corrosion. Parmi les quatre objets étudiés, trois s'avèrent monophasés et un, biphasé.

En ce qui concerne les bronzes monophasés, les alliages présentent tous une structure de recuit caractérisée par de nombreuses macles thermiques (Figs. B1, B3 et B4 page 96). De nombreuses inclusions non métalliques, essentiellement des sulfures, sont aussi à remarquer. Leurs répartition et forme varient selon l'histoire thermomécanique de chaque objet. Pour les épingles 4332 et 4431, les sulfures sont répartis de manière homogène dans l'alliage mais sont déformés et allongés parallèlement à l'axe longitudinal et à l'axe transversal sur les bords de chaque objet. Pour l'épingle 4332, on note que cette déformation est plus importante au niveau de la pointe, les sulfures sont fragmentés (Fig. B1). Pour la barre 9604, on observe également de nombreuses inclusions de sulfures de tailles variables, fragmentées et de formes allongées (Fig. B5). Au niveau de l'interphase zone corrodée/alliage sain, la présence de macles mécaniques est parfois constatée (Fig. B2). Mis à part l'épingle 4431, présentant une importante retassure centrale en forme de X (Fig. B3), les alliages ne comportent pas de microporosités. Par ailleurs, la très faible présence d'oxydules de cuivre est à remarquer.

La dureté moyenne de l'alliage, bien que liée au taux de déformation et au traitement thermique subis par l'alliage, augmente avec les teneurs croissantes en étain. Elle est de de l'ordre de 85 ± 10 HV pour la barre 9604. Pour l'épingle 4332, elle varie entre 160 ± 20 HV pour la partie supérieure de la tige (coupes 1A et 1B) à 113 ± 10 HV pour le début de la pointe (coupe 2A et 2B). Elle est de 160 ± 15 HV, au niveau de la coupe 1, et de 204 ± 20 HV au niveau de la partie inférieure de la tige (coupe 2), pour l'épingle 4431.

Les bronzes monophasés sont dans un état final recristallisé. Les objets 4332 et 9604 ont été mis en forme à partir d'une ébauche coulée, qui a été reprise et allongée par martelage, puis recuit. L'épingle 4431, à la différence des deux objets précédents, a probablement été ensuite travaillée à froid pour la finition (polissage important) et la ciselure.

PLANCHE B - Figs. B1 à B8 : microstructure des bronzes étudiés au § III.4



En ce qui concerne le bronze biphasé n° 4355, l'alliage présente une structure dendritique biphasée formée d'une phase alpha et de l'eutectoïde alpha et delta (Figs. B6 et B7). Il est exempt de défauts mise à part une retassure importante (Fig. B8) excentrée, qui contient par endroit des grains de cuivre non alliés ainsi que des cristaux de cuprite parfaitement cristallisés. On observe de nombreuses inclusions de sulfures, globulaires et regroupées par "grappes" uniformément réparties dans le matériau, ainsi que la présence d'oxydules de cuivre. Des inclusions de plomb, métal non miscible dans de nombreux alliages cuivreux, sont présentes sous forme de globules de 2 à 5 µm de diamètre en moyenne (Fig. B8). De par la proportion élevée de phase delta présente dans l'alliage, sa dureté, de l'ordre de 274 ± 15 HV, est nettement supérieure à celles des autres objets.

Sa structure est celle d'un bronze brut de coulée contenant une importante proportion de phase eutectoïdique qui assure à l'alliage une grande dureté propre à son utilisation en tant que ciseau, mais qui le rend fragile.

Légendes de la PLANCHE B - microstructure de l'alliage (objets du § III.4)

Figs. B1 et B2 : épingle - Microstructure de l'alliage après attaque chimique. *Meb SEI*. Alliage monophasé présentant une structure de recuit

B1 : coupe longitudinale 4332-2B. A remarquer l'allongement des inclusions de sulfure et leur fragmentation, caractéristique d'un travail mécanique.

B2 : coupe transversale 4332-1A. Les inclusions de sulfure de forme amibaire sont peu déformées dans le plan transversal. A noter la présence de macles mécaniques (lignes parallèles situées au milieu des macles thermiques - à ne pas confondre avec les rayures de polissage).

Fig. B3 : épingle à bélière - coupe transversale 4431-1. Microstructure de l'alliage et retassure centrale en X. Alliage monophasé présentant une structure de recuit. Les globules blancs sont des inclusions métalliques diphasées riches en élément Sn. Les sulfures de formes amibaires ne sont pas ou peu déformés.

Figs. B4 et B5 : barre n° 9604. Microstructure de l'alliage après attaque chimique. *Meb SEI*. Alliage monophasé présentant de nombreuses macles thermiques et une structure de recuit

B4 : coupe transversale 9604-1. Les inclusions de sulfure, points gris, sont peu déformées.

B5 : coupe longitudinale 9604-2. Les inclusions de sulfure sont déformées et allongées, parallèlement à l'axe longitudinal.

Figs B6, B7 et B8 : ciseau n° 4355. Microstructure de l'alliage. Alliage biphasé brut de coulée

B6 : coupe longitudinale 4355-4. *Meb électrons rétrodiffusés*. En gris sombre, phase alpha riche en cuivre. En gris clair, eutectoïde alpha-delta. Les points blancs sont des inclusions de plomb et les globules noirs sont des sulfures.

B7 : coupe longitudinale 4355-4 - Zone 1. *Meb SEI*. Exemple type de microstructure fantôme liée au processus de corrosion. En noir, la phase alpha et en blanc la phase delta ($\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$).

B8 : coupe longitudinale 4355-4 - Zone 3. *Microscopie optique en fond clair*. A l'intérieur de la retassure, des cristaux de cuivre non allié très développés (en blanc).

III.4.2 bronze monphasé : caractérisation des structures internes de corrosion

A partir de la caractérisation microstructurale et en fonction de la composition des pdc des trois bronzes monphasés, nous avons observé un certain nombre d'éléments communs; nous avons alors défini une microstructure type, qui se rattache à un type de corrosion généralisée uniforme (§ III.4.2.1), et des cas de corrosions localisées de type piqure, patelle ou bubon (§ III.4.2.2). L'interprétation de l'ensemble des résultats sera donnée ultérieurement (§ III.4.2.3).

III.4.2.1 microstructure type - corrosion généralisée uniforme (planches C et D)

Sur l'ensemble des bronzes monphasés (bronzes n° 4332, 4431 et 9604), au niveau des zones altérées résultant d'une corrosion généralisée uniforme (les *belles patines*), et quel que soit l'objet étudié, nous avons observé une structure de produits de corrosion qui peut se décrire par :

- une couche externe de couleur vert-bleu à vert sombre,
- une couche interne de couleur brun clair à marron foncé "reposant" ou pénétrant dans l'alliage non altéré (quand elle existe).

Ceci est illustré par les Figs. C1 et C2 de la planche C page 106.

Nous présenterons tout d'abord les microstructures observées. Puis nous verrons les résultats de microanalyse X sur MEB. Ensuite les cas particuliers de cette structure type seront étudiés; ils sont liés à l'évolution de la couche externe ou bien à une fossilisation d'une d'attaque localisée peu développée.

III.4.2.1.1 microstructure

La couche externe, en contact avec le sol par sa surface externe, paraît compacte et homogène en microscopie optique. Son épaisseur varie en moyenne entre 2 et 30 μm , et peut atteindre 70 μm quand la couche interne est peu développée ou absente.

Néanmoins, l'observation en microscopie électronique révèle la présence de nombreuses hétérogénéités microstructurales :

- présence d'inclusions similaires à celles de l'alliage (Fig. C3) et de microstructures métallurgiques *fantômes* (grains, macles thermiques et parfois mécaniques, ...).
- présence de fissures, notamment au niveau de l'interphase couche externe/couche interne, soulignant ainsi l'existence de contraintes mécaniques au sein de ces structures de corrosion, par rapport au substrat métallique.

A l'échelle de quelques micromètres, l'interphase couche externe/couche interne est irrégulière mais cependant nettement marquée.

La couche interne de produits de corrosion est irrégulière en épaisseur et en forme, de 0 à 70 μm . Elle se présente selon les cas sous forme de zone de corrosion pénétrant dans l'alliage, s'initiant le long des joints de grain de l'alliage et parfois enserrant des "îlots" d'alliage non altéré (Fig. C4), ou bien sous forme de grains *fantômes* pouvant former une couche de un à quelques grains (Fig. C2).

De plus, l'apparition de cette structure-type ne s'accompagne pas d'un accroissement important de volume, par rapport au métal sous-jacent (Fig. C1 à C4), car peu ou pas de fissures sont visibles au niveau de l'interphase couche interne/matériau métallique. Il faut également remarquer l'absence de microporosités.

On peut résumer les observations en trois points :

1° De la présence de microstructures *fantômes* de l'alliage dans les couches d'altération, et des informations apportées par l'étude des surfaces externes, on déduit que les couches d'altération se forment au détriment du matériau métallique, sans augmentation apparente de volume.

2° Les couches ne peuvent être assimilées à un dépôt de produits de corrosion sur le matériau métallique altéré, mais sembleraient résulter d'une transformation de type corrosion interne.

3° Les réactifs paraissent progresser préférentiellement par les courts-circuits de diffusion - circuits de diffusion rapide - de l'alliage : joints de grains, plans de macles, zones de défauts (inclusions de sulfures, ...).

Par ailleurs, cette notion de couches est à relativiser : il ne s'agit pas de strates d'épaisseur homogène, mais plutôt une succession de produits d'altération de nature et d'épaisseur variables.

III.4.2.1.2 composition élémentaire des altérations

Les données de microanalyses X sur MEB montrent que :

La couche externe se caractérise par de fortes teneurs en élément étain par rapport au cuivre, et par la présence de quantités importantes en éléments du milieu corrosif (Si, P, Ca et parfois Cl). Il existe une grande variété de possibilités de pdc externes; selon les objets on observera diverses compositions en éléments du sol. La seule analogie de comportement entre tous les objets étudiés est la teneur élevée en étain.

La couche interne se définit essentiellement par des teneurs élevées en éléments étain par rapport au cuivre, mais se distingue de la couche externe par une très faible quantité de composés non métalliques.

On remarque que quelle que soit la nature des pdc internes ou externes, ils présentent des teneurs élevées en étain. Ceci semble confirmer un processus d'appauvrissement du cuivre, de préférence à un enrichissement en étain. La variation des teneurs en éléments du sol souligne l'effet local des conditions de corrosion sur la nature des pdc.

Ces deux couches sont illustrées à la Fig. C5 par les profils d'intensité de rayons X pour les éléments Sn et Cu. Les numéros inscrits sur les Figs. renvoient aux numéros d'analyse (colonne 'Na') de l'Annexe I.

D'autre part, ces résultats rejoignent ceux obtenus par [89] sur des objets de l'Age du Bronze, par [35] sur des bronzes de l'Age du Bronze ou d'époque romaine, par [55] sur un miroir chinois ou même par [38] sur les bronzes *marins* de Riace.

Le tableau III.11 présente des données de statistique élémentaire pour les compositions des classes de pdc et des alliages pour les trois bronzes monophasés. Pour les mêmes raisons que celles expliquées au § III.3.3.1 page 73, nous avons normalisé les compositions élémentaires par rapport à l'étain : pour chaque point d'analyse, la teneur en étain est alors considérée comme égale à 1.

En fonction de la profondeur, nous allons présenter les variations de compositions moyennes des classes de pdc externes riches en Sn (A, B, E), de la classe interne (I) et du matériau métallique (classe M). Puis nous présenterons les variations majeures de composition qui affectent chaque classe en fonction des objets et de l'emplacement des pdc, ceci afin de caractériser le comportement de différentes espèces chimiques au sein des pdc.

a) répartition des éléments en fonction de la localisation des pdc au sein de l'altération.

Les diagrammes de la Fig. III.12 représentent les valeurs moyennes de chaque élément chimique analysé en fonction des classes précédentes, pour l'ensemble des bronzes monophasés. A partir des diagrammes de la Fig. III.12, en allant de l'alliage (M) vers les pdc externes (A, B, E), on montre que :

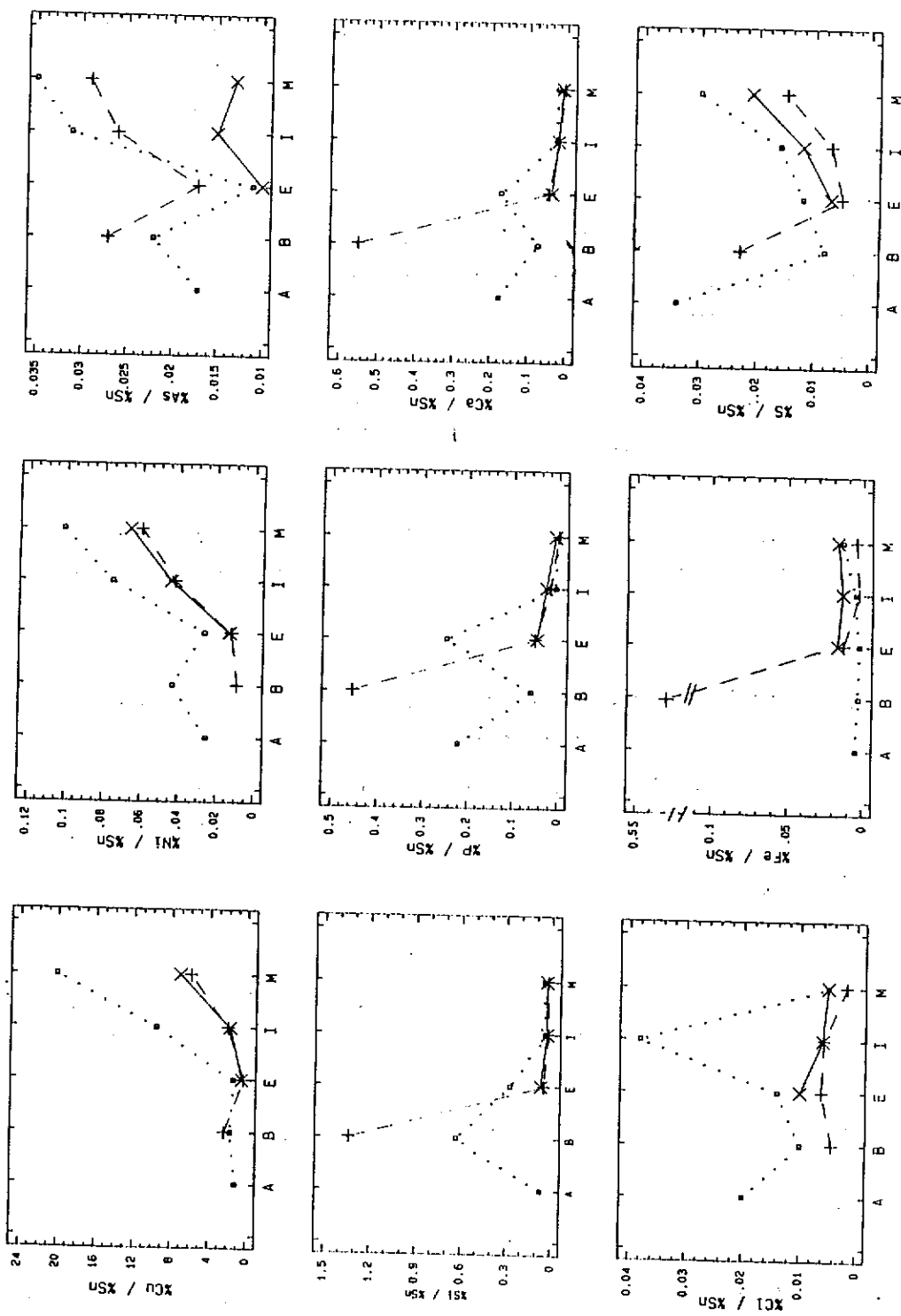
- 1° les variations des éléments chimiques se regroupent indépendamment des objets ou coupes étudiés; par exemple, la teneur moyenne en nickel décroît toujours de l'alliage vers les couches externes.
- 2° quatre groupes d'éléments chimiques peuvent être distingués :
 - a) le groupe des éléments Si, P et Ca à teneurs élevées dans la couche externe et très faibles, voire équivalentes à celles de l'alliage, dans la couche interne,
 - b) le groupe des éléments Cu et Ni, qui se caractérise par une décroissance des teneurs de l'alliage à la couche externe,
 - c) le groupe des éléments chimiques S, As et Fe pour lequel on observe une faible diminution ou une absence de variation des teneurs moyennes, de l'alliage à la couche de pdc externe,
 - d) l'élément Cl, dont le comportement est plus aléatoire.

Il faut noter que certaines teneurs sont à la limite de détection de la méthode d'analyse, et donc que les allures des variations n'ont pas le même poids pour chaque élément.

tableau III.11 : données statistiques concernant les pdc des classes A, B, E et I (cf texte) et de l'alliage (classe M) pour les objets n° 9604 (A4, B4, E4, I4, M4), 4431 (E1, I1, M1) et 4332 (E2, I2, M2). Les classes A et B n'existent pas pour les objets 4431 et 4332. Résultats en % massique des compositions élémentaires normalisées par rapport à Sn (Z>10) - microanalyse X sur MEB - population = nombre de points d'analyses.

A4	B4	E4	E1	E2	I4	I1	I2	M4	M1	M2	OPERATION	ELEMENT
1.200	1.730	1.450	0.390	0.510	9.570	2.050	1.830	20.080	5.990	7.090	MOYENNE	Cu/Sn
0.560	0.650		0.110	0.160	2.630	0.860	0.680	0.690	0.180	0.580	ECART-TYPE	
14	18	1	37	54	17	25	22	7	6	4	population	
0.640	0.610	1.450	0.240	0.270	3.170	0.390	0.600	19.310	5.710	6.300	minimum	
2.520	3.430	1.450	0.760	1.230	12.200	3.560	3.250	21.100	6.190	7.670	Maximum	
0.071	0.632	0.272	0.050	0.068	0.038	0.022	0.031	0.050	0.025	0.033	MOYENNE	Si/Sn
0.009	0.068		0.003	0.003	0.003	0.001	0.004	0.007	0.004	0.002	ECART-TYPE	
14	18	1	37	54	17	25	22	7	6	4	population	
0.028	0.180	0.272	0.026	0.027	0.001	0.017	0.019	0.023	0.015	0.027	minimum	
0.128	1.538	0.272	0.111	0.149	0.053	0.039	0.114	0.074	0.041	0.039	Maximum	
0.017	0.023	0.011	0.017	0.009	0.031	0.026	0.015	0.035	0.029	0.013	MOYENNE	As/Sn
0.006	0.008		0.005	0.009	0.013	0.005	0.008	0.035	0.013	0.009	ECART-TYPE	
14	18	1	37	50	17	25	20	7	6	4	population	
0.004	0.004	0.011	0.002	0.000	0.009	0.015	0.000	0.000	0.015	0.005	minimum	
0.025	0.037	0.011	0.027	0.024	0.051	0.035	0.027	0.102	0.047	0.025	Maximum	
0.034	0.008	0.012	0.004	0.006	0.016	0.007	0.012	0.030	0.015	0.021	MOYENNE	S/Sn
0.089	0.006		0.001	0.007	0.010	0.002	0.011	0.012	0.010	0.000	ECART-TYPE	
14	18	1	37	53	17	25	21	7	6	4	population	
0.000	0.000	0.012	0.001	0.000	0.000	0.004	0.000	0.010	0.004	0.011	minimum	
0.338	0.020	0.012	0.007	0.045	0.037	0.014	0.049	0.042	0.030	0.036	Maximum	
0.005	0.003	0.003	0.014	0.013	0.005	0.003	0.014	0.014	0.005	0.017	MOYENNE	Fe/Sn
0.004	0.007		0.002	0.010	0.003	0.003	0.014	0.005	0.002	0.004	ECART-TYPE	
14	18	1	37	54	17	25	22	7	6	4	population	
0.000	0.000	0.003	0.000	0.006	0.000	0.000	0.007	0.006	0.004	0.004	minimum	
0.012	0.032	0.003	0.083	0.043	0.011	0.010	0.075	0.022	0.008	0.021	Maximum	
0.020	0.010	0.014	0.006	0.013	0.038	0.006	0.006	0.005	0.002	0.005	MOYENNE	C1/Sn
0.019	0.009		0.004	0.010	0.040	0.007	0.005	0.008	0.003	0.004	ECART-TYPE	
14	18	1	37	53	17	25	22	7	6	4	population	
0.000	0.000	0.014	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	minimum	
0.067	0.036	0.014	0.016	0.048	0.161	0.035	0.023	0.021	0.007	0.010	Maximum	
0.025	0.043	0.026	0.017	0.018	0.075	0.042	0.044	0.101	0.060	0.066	MOYENNE	Ni/Sn
0.010	0.012		0.008	0.008	0.009	0.005	0.008	0.015	0.006	0.006	ECART-TYPE	
14	18	1	37	53	17	25	22	7	6	4	population	
0.003	0.018	0.026	0.004	0.005	0.056	0.031	0.015	0.082	0.049	0.059	minimum	
0.038	0.056	0.026	0.030	0.043	0.092	0.048	0.054	0.117	0.066	0.073	Maximum	
0.221	0.059	0.246	0.050	0.049	0.006	0.018	0.028	0.002	0.001	0.008	MOYENNE	P/Sn
0.054	0.047		0.020	0.012	0.008	0.006	0.009	0.005	0.002	0.008	ECART-TYPE	
14	18	1	37	53	17	25	22	7	6	4	population	
0.113	0.008	0.246	0.002	0.026	0.000	0.001	0.008	0.000	0.000	0.001	minimum	
0.305	0.189	0.246	0.090	0.087	0.028	0.031	0.056	0.013	0.004	0.019	Maximum	
0.176	0.073	0.172	0.048	0.032	0.024	0.020	0.022	0.023	0.006	0.011	MOYENNE	Ca/Sn
0.060	0.060		0.021	0.010	0.024	0.007	0.006	0.011	0.005	0.003	ECART-TYPE	
7	8	1	37	15	6	25	11	3	6	2	population	
0.060	0.060	0.172	0.008	0.009	0.024	0.006	0.012	0.011	0.000	0.009	minimum	
0.227	0.215	0.172	0.090	0.047	0.067	0.036	0.032	0.036	0.012	0.014	Maximum	

Fig III.12 : variation des moyennes des teneurs élémentaires rapportées à Sn, en fonction des groupes de pdc riches en Sn, valeurs du tableau III.11 | en trait plein : épingle n° 4332 | en tiré : épingle n° 4431 | en pointillé : barre n° 9604. × +



Nous mettons ainsi en évidence les deux types de phénomènes déjà appréhendés au § III.3.3 page 89. A savoir :

1° un phénomène d'appauvrissement en élément cuivre très important au sein des couches de corrosion, indépendamment de la teneur en étain de l'alliage - auquel s'ajoute un comportement similaire du nickel, mais dans une proportion moindre que pour le cuivre -. Ce phénomène d'appauvrissement du cuivre entraîne un enrichissement relatif en élément Sn par rapport à l'alliage.

2° un phénomène d'apport en éléments (ou composés) du sol au sein de la couche externe et uniquement limité à cette dernière.

b) variations des compositions élémentaires au sein d'un même type de couche

Les couches de pdc présentent des variations de composition selon l'objet étudié et, pour un même objet, selon l'emplacement des points analysés. Ces variations se retrouvent aussi bien au niveau de la couche externe qu'au niveau de la couche interne.

En ce qui concerne la couche externe, les variations de composition d'un objet à l'autre se traduisent par :

- l'absence de certaines classes de pdc sur certains objets : par exemple, les classes A et B ne sont représentées que pour la barre n° 9604, et la classe E n'a été observée qu'en un seul endroit de la couche externe du n° 9604.

- la présence possible de *sous-couches* stratifiées de pdc de teneurs différentes en éléments du sol. C'est le cas de la barre 9604 qui comprend une sous-couche externe riche en élément P (classe A) et une *sous-couche* en contact avec la couche interne riche en élément Si (classe B).

Sur un même objet, les variations de composition d'un point d'analyse à l'autre sont importantes en ce qui concerne les éléments Si, P et Ca, moindres pour Cu et Ni, et de l'ordre de la limite de détection de la méthode de mesure pour As et S.

Concernant l'élément fer, il apparaît deux groupes de pdc. Ceux proches de la surface apparente qui présentent des teneurs importantes en élément fer. Les autres, plus en profondeur, ont des teneurs en fer, par rapport à Sn, équivalentes à celles de l'alliage. Cette observation peut être reliée à une hétérogénéité locale du milieu corrosif pour les éléments non métalliques.

La dispersion de la teneur en cuivre, quoique moindre que celle des éléments non métalliques, au sein d'une couche externe, indique que le processus d'appauvrissement du cuivre peut présenter différents états d'avancement (à l'échelle d'une dizaine de μm). L'arrêt de ce processus diffusif laisse supposer qu'il existe un blocage de la réaction à partir d'une certaine durée d'enfouissement.

En ce qui concerne la couche interne, on observe un comportement voisin de celui des couches externes. Pour un même objet et dans une même couche, les variations de la composition du cuivre correspondent également à différents états d'avancement du phénomène d'appauvrissement. Par exemple, la

Fig. C2 montre des teintes de nuance de gris correspondant à des teneurs en cuivre différentes mais homogènes pour chacune de ces nuances. Il existe donc une relation entre la microstructure métallique et l'état d'altération caractérisé par l'appauvrissement en cuivre.

Parmi les éléments du sol, il faut distinguer le cas de l'élément Cl qui pourrait provoquer une attaque plus importante de l'alliage, à la différence du P ou du Si seulement présents quand le processus d'appauvrissement du cuivre est marqué. Dans ce dernier cas, il s'agit d'un début de transformation de la couche interne en composés de la couche externe.

Au sein des couches internes, la dispersion des teneurs en éléments chimiques Cu et Ni, mais aussi la présence dans certains cas d'éléments du milieu corrosif, traduisent un phénomène important : nous observons des états "fossilisés" de corrosion à des degrés d'avancement divers et qui ont atteint un état d'inertie chimique. Le blocage du processus doit probablement être attribué à l'effet protecteur de la couche externe.

Les observations précédentes montrent que les structures se mettent en place en un temps relativement court après l'enfouissement. On peut estimer que cette durée est de l'ordre de 10 à quelques centaines d'années, d'après les vitesses de corrosion des bronzes et du cuivre du tableau II.5 page 51. La vitesse de corrosion de l'alliage n'est donc pas linéaire en fonction du temps. Par ailleurs, si l'agressivité du milieu corrosif (le sol) reste peu importante, alors ces structures d'altération sont fossilisées; elles ne peuvent évoluer que sous l'effet de contraintes mécaniques, et/ou sous l'effet d'une évolution interne. Il en résulte alors différents écarts par rapport à la structure type.

Légendes des PLANCHES C, D et E : *altération des bronzes monophasés*

Figs. C1, C2, C3, C4 et C5 : *structure type de corrosion "généralisée uniforme" (belles patines)*

C1 : *barre n° 9604. Microscopie optique (fond noir)*. La couche externe est en bleu, la couche interne en marron est intermittente et pénètre dans l'alliage (en noir).

C2 : *épingle à bélière. Microscopie optique (fond clair)*. La couche externe en gris foncé est située au dessus de la couche interne (en gris) discontinue. L'alliage est en jaune. Les niveaux de gris de la couche interne correspondent à un phénomène d'appauvrissement en cuivre plus ou moins marqué.

C3 : *épingle à bélière - coupe transversale 4431-1. Zone 7. Meb électrons rétrodiffusés*. En gris foncé (partie supérieure de la figure) la couche d'altération; à remarquer que les inclusions de sulfure (en noir) et de nodules métalliques (en blanc) sont présents dans l'altération. En noir au dessus, résine de la coupe métallographique.

C4 : *barre - coupe transversale 9604-1. Meb SEI. Après attaque chimique*. A l'interface zone corrodée/alliage sain. En clair, l'alliage sain. En gris clair, la couche interne (à remarquer qu'elle n'est pas continue). La corrosion s'initie préférentiellement au niveau de courts-circuits de diffusion rapide (joints de grain, défauts cristallins, ...).

C5 : épingle à bélière - coupe transversale 4431-1. Zone 4. Meb électrons rétrodiffusés. Profils d'intensité des rayons X du Cu et de Sn. La couche externe en gris sombre est à droite, la couche interne en grisé au centre et l'alliage en clair est à gauche. On note une décroissance par paliers du signal du cuivre (appauvrissement du cuivre) de l'alliage à la couche externe, une augmentation du signal de Sn de la couche externe par rapport à l'alliage. L'augmentation du signal de l'étain est à relier à la diminution du Z moyen de la couche externe (accroissement du parcours moyen des électrons incidents) et non pas à un enrichissement en étain au sein de ces couches de corrosion, l'étain provenant de l'alliage.

Figs. C6 et C7 : écart à la structure type - présence d'un dépôt sur la couche externe

C6 : barre - coupe transversale 9604-1. Zone 6. Microscopie optique (fond noir). Au dessus de la couche externe bleu, on observe une croûte terreuse comprenant de nombreux composés du sol (grains de silice, ...) cimentés par des pdc du cuivre (II) verts (composé silicaté du cuivre).

C7 : épingle - coupe transversale 4332-1B. Zone 3. Microscopie optique (fond noir). Sous le dépôt terreux (partie supérieure de la Fig.) on note un dépôt de pdc du cuivre (II) vert. La couche externe en bleu, est visible sous ce dernier. En surface, ceci se traduit par la présence de plages vertes ou de croûte terreuse (cf Fig. A6 et A7).

Figs. C8 et D1 : écart à la structure type - fissuration et fractionnement de la couche externe

C8 : épingle - coupe transversale 4332-1A. Zone 41. Meb électrons rétrodiffusés. La formation de pdc du cuivre au sein de la fissure favorise la rupture de la couche externe déjà formée. A remarquer la présence d'inclusions de sulfure au sein de la partie fragmentée de la couche externe (en bas).

D1 : épingle à bélière - coupe transversale 4431-1. Zone 5. Meb électrons rétrodiffusés. Exemple caractéristique d'un fractionnement multiple de la couche externe riche en élément Sn (en gris clair), en relation avec la formation de pdc du cuivre (en gris sombre) qui par effet coin favorisent et amplifient ce phénomène.

Figs. D2, D3 et D4 : écart à la structure type - hétérogénéités à l'interphase altération/alliage sain

D2 : barre - coupe transversale 9604-1. Zone 5. Microscopie optique (fond noir). La couche interne présente des pdc jaunes et verts contenant des éléments du sol mais aussi des chlorures.

D3 : épingle - coupe transversale 4332-1A. Zone 5. Microscopie optique (fond noir). Au niveau de l'interphase alliage (en noir) / altération, les pdc orange sont présents dans le réseau de microfissures (en jaune).

D4 : épingle à bélière - coupe longitudinale 4431-2. Zone 2. Meb électrons rétrodiffusés. Exemple caractéristique d'une attaque selon des courts-circuits de diffusion, ici probablement des macles mécaniques. Ces microstructures d'attaque se retrouvent au sein de couche interne (en gris sombre).

Figs. D5, D6, D7, D8, E1 et E2 : exemples de corrosion "localisée ponctuelle"

D5 : épingle à bélière - coupe transversale 4431-1. Zone 43. Microscopie optique (fond noir). Exemple type d'une piqûre : pdc vert à la partie supérieure, une couche d'oxyde cuivreux, et une zone interne orange-jaune. La partie externe comprend des pdc du Cu(II) mais aussi des pdc à teneur élevée en Sn. Ces derniers sont la conséquence d'une rupture d'une couche externe antérieure riche en élément Sn (cf Figs. C8 et D1). En surface cette altération correspond à une patelle (cf Fig. A5).

D6 : détail de D5, partie interne de la piqûre. Au niveau des pdc orange-jaune, à teneur élevée en Sn, on observe la présence d'inclusions de l'alliage. La présence de chlorures est décelée au niveau de l'interphase alliage sain/zone corrodée.

D7 : épingle - coupe transversale 4332-1A. Zone 2. Microscopie optique (fond noir). Piqûre repassivée. Comme à la Fig. D5, on observe une partie externe verte, une couche d'oxyde cuivreux rouge, et une partie interne orange-jaune. La couche d'oxyde n'est plus en contact direct avec la partie interne. En surface, cette altération correspond à un bubon (cf Fig. A6).

D8 : détail de D7, partie interne de la piqûre. La face interne de la couche d'oxyde cuivreux se transforme en hydroxycarbonate (malachite en aiguilles), la partie sous jacente (vert foncé) résulte de la transformation des pdc orange-jaune sous l'action de l'électrolyte du sol (à remarquer les inclusions de sulfure en noir), la cavité irisée au niveau le plus interne est attribuable à la présence de composés chlorurés du cuivre.

E1 : épingle - coupe transversale 4332-2A. Zone 1. Microscopie optique (fond noir). Piqûre active. La partie interne très développée présente un réseau d'oxyde cuivreux enserrant des pdc orange-jaune et vert à teneur élevée en étain. La cavité irisée en contact de l'alliage (en noir) est liée à la formation de composés chlorurés du cuivre.

E2 : détail de E1, partie interne de la piqûre. Le réseau d'oxyde cuivreux est la conséquence d'une sursaturation locale importante en ions cuivreux; il favorise la pénétration de composés du sol au contact de l'alliage. Les pdc internes orange-jaune se transforment progressivement en composés verts à teneur élevée en Sn.

Figs. E3, E4 et E5 : exemple de corrosion "localisée étendue"

E3 : barre - coupe transversale 9604-2. Zone 21. Microscopie optique (fond noir). Partie interne. Sous la couche externe (en haut), on observe une couche d'oxyde cuivreux (rouge). L'altération (pdc orange-jaune-brun) contient de nombreuses microstructures fantômes de l'alliage. Les pdc vert sous la couche d'oxyde, correspond à la présence de composés chlorurés du cuivre. L'attaque de l'alliage se fait à partir de court circuit de diffusion et se propage à partir de ceux-ci vers l'intérieur des îlots non attaqués. Selon les conditions qui régissent les solubilités locales des réactifs, cette structure de zonage sera plus ou moins observée.

E4 : barre - coupe transversale 9604-2. Zone 22. Microscopie optique (fond noir). Exemple type. La structure est en fait similaire à celle des cas de piqûration, mais plus étendue en profondeur et en largeur. La partie interne est fortement développée et de nature complexe. Les pdc orange-jaune interne sont des pdc à teneur élevée en élément étain. A remarquer la présence d'inclusions de sulfure (en noir) au sein de ces structures d'altération, soulignant l'importance des processus diffusionnels. La présence de chlorures, pas forcément à des concentrations importantes, est uniquement observée au niveau de l'interface alliage sain/zone corrodée.

E5 : détail de E3. *Meb électrons rétrodiffusés*. Exemple type d'une microstructure fantôme de l'alliage marquée par les phénomènes de transfert de matière au sein des couches internes de corrosion. En noir à la partie supérieure, il s'agit des pdc chlorurés du cuivre sous la couche d'oxyde cuivreux en gris clair). Il n'existe pas de relation simple entre la couleur des pdc et leur composition. Néanmoins, il apparaît que les pdc jaunes sont caractérisés par des teneurs en éléments métalliques plus faibles (numéro atomique moyen très faible, en noir sur la partie centrale de la figure).

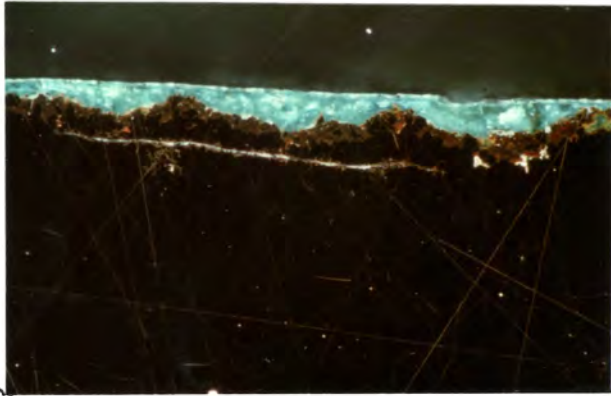
Fig. E6, E7 et E8 : exemples de corrosion inter et trans granulaires au niveau interne

E6 : épingle - coupe transversale 4332-1A. Près de la Zone 5. *Meb SEI (inversion de contraste)*. Après attaque chimique. Exemple type d'une corrosion transgranulaire perpendiculaire et tangentielle à la surface externe. A rapprocher D4. Elle s'initie à partir de la couche interne de corrosion (en blanc à droite).

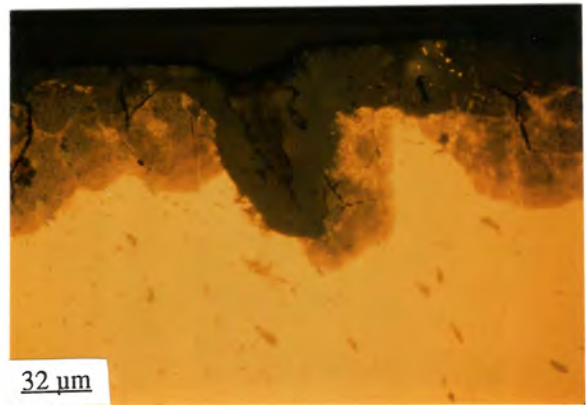
E7 : épingle - coupe longitudinale 4332-2B. Près de la Zone 3. *Meb SEI*. Après attaque chimique. Exemple type d'un phénomène de corrosion inter-intragranulaire près d'une zone de corrosion localisée. Dans la partie supérieure, en gris sombre, l'altération révélée par l'attaque chimique montre une structure similaire à celle de l'alliage révélée par la corrosion transgranulaire.

E8 : barre - coupe longitudinale 9604-2. Zone 21. *Meb SEI*. après attaque chimique. Microstructure interne de zones de corrosion de type localisée "étendue". Détail de la partie droite de E4. En bas, en gris clair, l'alliage sain. La structure en zonage est développée; elle traduit l'importance des phénomènes de transfert de matière au sein de ces structures. La corrosion se propage à partir de courts-circuits de diffusion, enserrant des îlots de métal sain, qui seront progressivement attaqués.

PLANCHE C - Figs. C1 à C8 : microstructure des altérations - bronzes monophasés

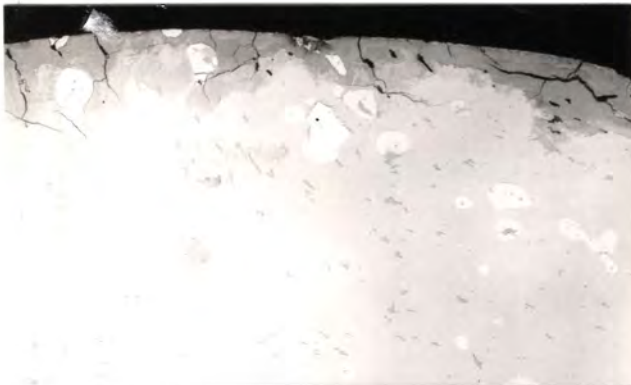


C1



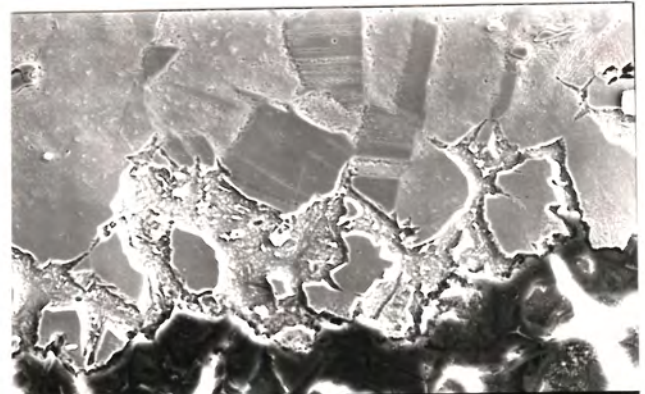
32 µm

C2



C3

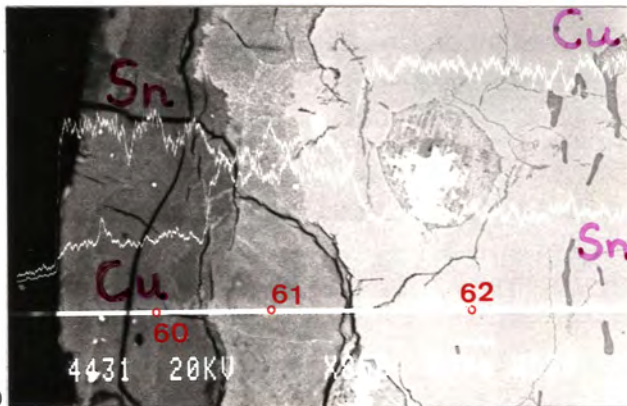
4431 20KV X200 100µm WD38



9604 20KV

10µm WD38

C4



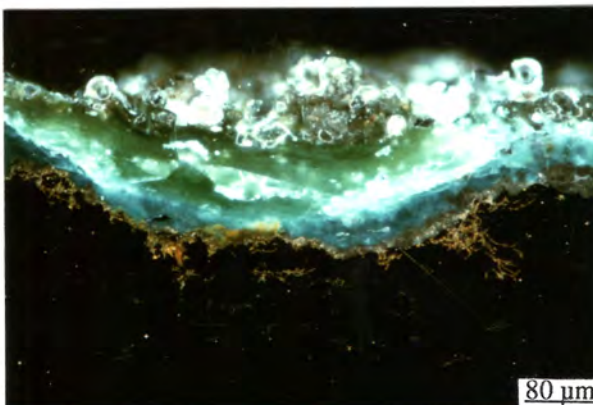
C5

4431 20KV



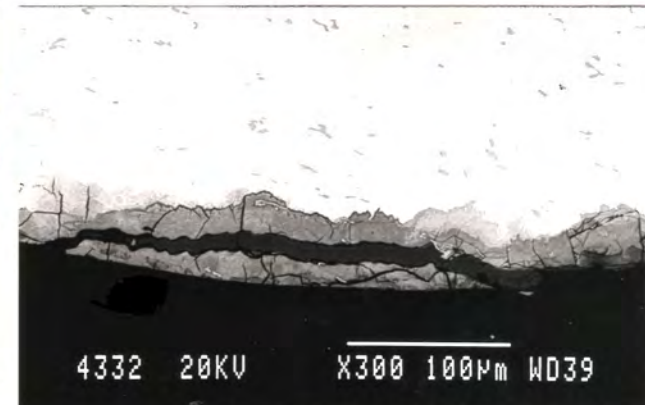
80 µm

C6



C7

80 µm

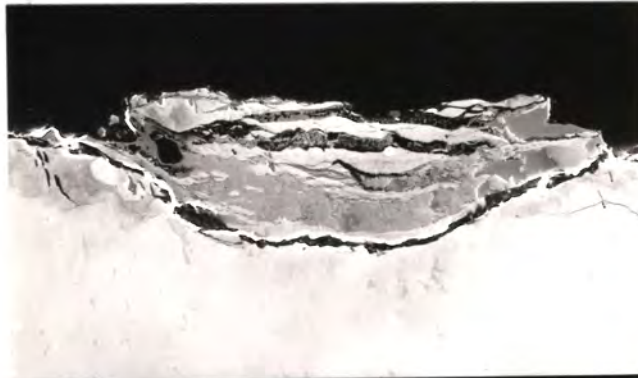


4332 20KV

X300 100µm WD39

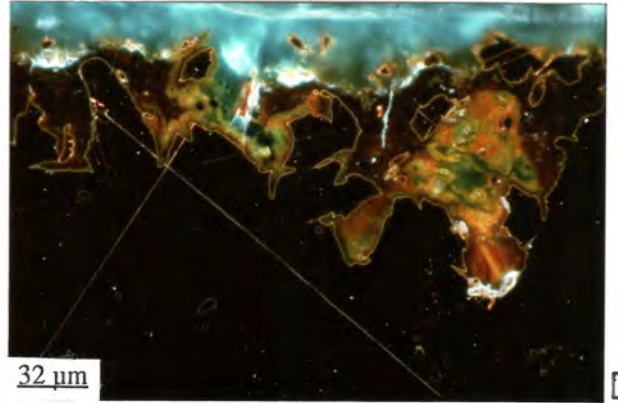
C8

PLANCHE D - Figs. D1 à D8 : microstructure des altérations - bronzes monophasés



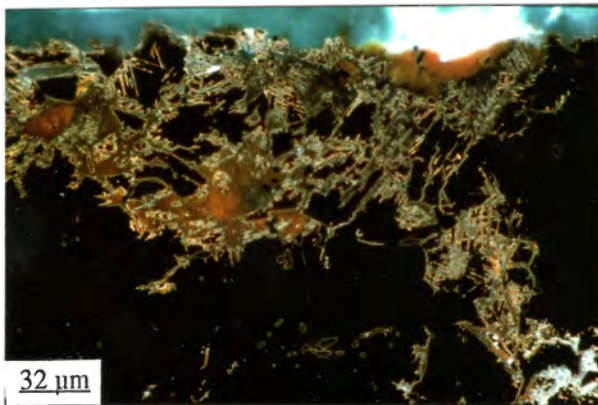
D1

4432 10KV X250 100µm WD37



D2

32 µm

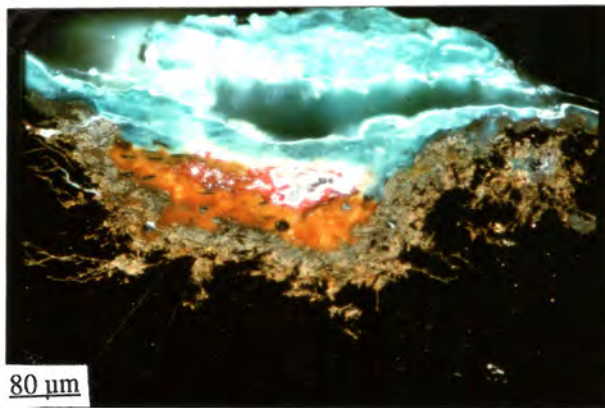


D3

32 µm

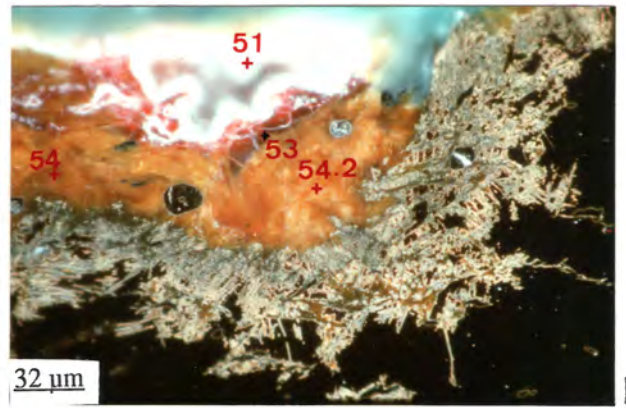


D4



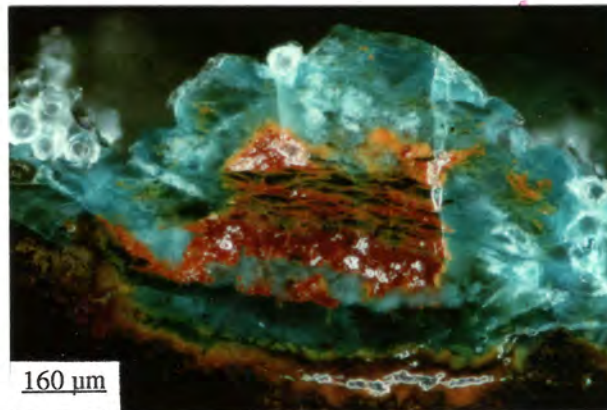
D5

80 µm



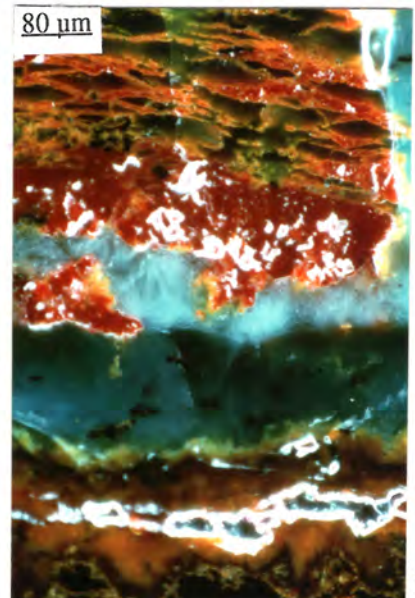
D6

32 µm



D7

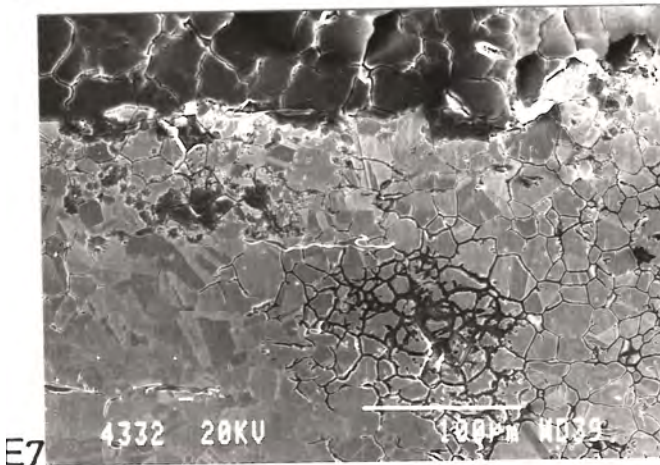
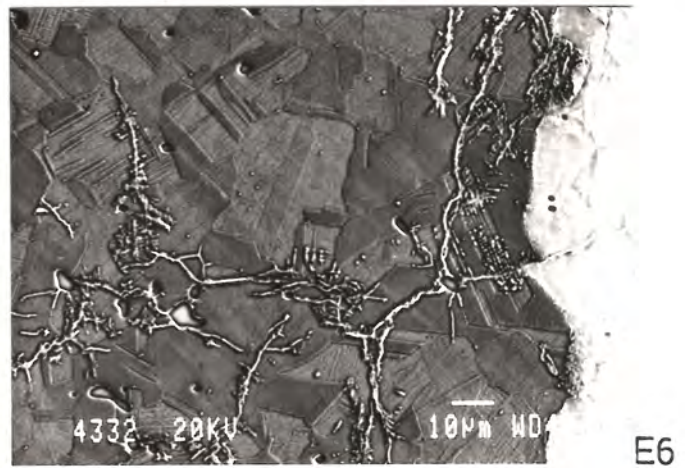
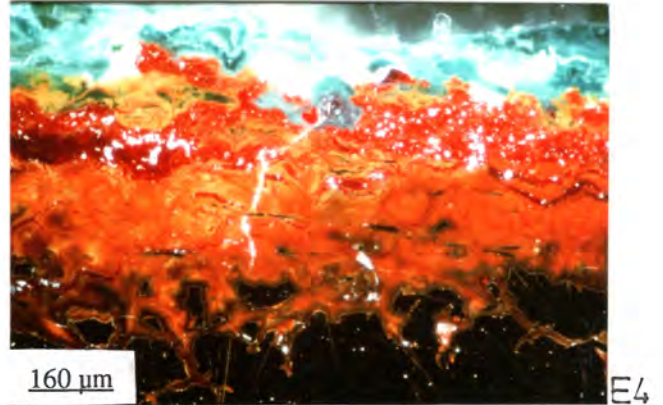
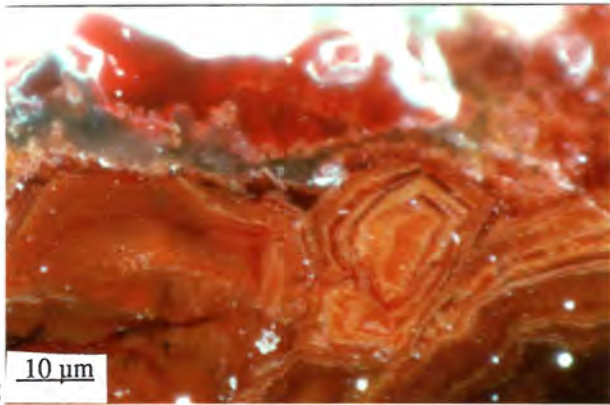
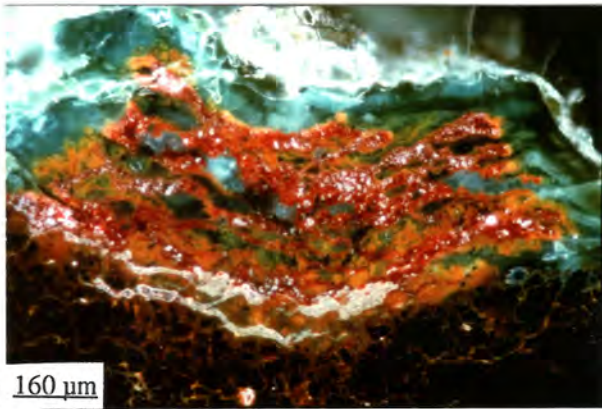
160 µm



D8

80 µm

PLANCHE E - Figs. E1 à E8 : microstructure des altérations - bronzes monophasés



III.4.2.1.3 écarts à la structure type

La structure type de corrosion généralisée des bronzes monophasés peut présenter différentes variantes correspondant aux trois cas suivants :

- a) la formation en surface de dépôts riches en élément cuivre, au dessus de la couche externe : *croûtes terreuses* ou pdc vert-brun à verts (Figs. C6 et C7).
- b) la rupture de la couche externe avec formation de composés de corrosion du cuivre incorporés dans cette couche (Figs. C8 et D1).
- c) la présence de zones de corrosion localisée présentant des hétérogénéités de microstructures au niveau de l'interphase alliage/couche interne (Figs. D2, D3 et D4).

Nous allons développer chacun de ces trois points.

- a) **Les cas où la couche externe est recouverte par un dépôt terreux brun-vert ou par une plage verte :**

Directement en contact avec la couche externe, les **dépôts terreux** (classe de pdc T) peuvent varier entre quelques μm et quelques centaines de μm d'épaisseur. Ils sont hétérogènes : grains de silice, composés du sol *cimentés* par des pdc verts comme le montre l'exemple des Figs. C6 et C7. Les pdc sont des composés du cuivre (II), essentiellement Cu-Si (probablement de type hydroxysilicate) ou hydroxycarbonate. Nous avons également observé la présence des espèces de l'étain à des teneurs beaucoup plus faibles que celles du cuivre, d'un facteur 10 à 10.000 selon les endroits. Les teneurs en étain sont plus importantes au niveau de l'interphase dépôt "terreux"/couche externe. Ceci signifie que l'élément Sn est également affecté par un phénomène de dissolution dans le milieu sol. Si l'on considère que le dépôt est la conséquence directe de la dissolution de l'alliage et qu'il est représentatif de la proportion des espèces métalliques dissoutes, le processus de dissolution de l'élément Sn peut-être négligé par rapport à celui du cuivre, en première approximation. La composition des dépôts terreux nous conduit à envisager un concept qui s'écarte de ceux généralement admis en corrosion en milieu liquide; l'altération du matériau métallique entraîne une altération du milieu corrosif et la formation d'une couche intermédiaire entre un sol et un pdc. Ces dépôts terreux peuvent alors s'interpréter comme une altération du sol au contact du matériau métallique.

Les **plages de pdc verts sur les couches externes** sont souvent en relation avec des zones de surfaces présentant des anfractuosités (à l'échelle de la centaine de μm) comme on le voit clairement sur la Fig. C8. Comme pour les dépôts terreux, les pdc sont des composés du cuivre (II) : hydroxycarbonate ou, le plus souvent, Cu-Si de nature non identifiée précisément (probablement hydroxysilicates). Ces dépôts de produits de corrosion du cuivre sont généralement peu épais, de l'ordre de plusieurs dixièmes de mm, et sont parfois recouverts d'un dépôt terreux. .

b) zones de ruptures de la couche externe

Ces ruptures résultent probablement de tensions internes au sein des pdc (Figs. C8). En effet, dans ces zones se sont formés des composés du cuivre de coefficient d'expansion volumique élevé, accentuant le phénomène de fissuration par effet coin, et provoquant une *décohésion* d'une partie de la couche externe. Cette *décohésion* peut être comparée, toutes proportions gardées, à un effet de *dérive des continents* nettement visible sur les Figs. C8 et Fig. D1.

Cet effet mécanique peut avoir plusieurs conséquences sur l'évolution de la surface corrodée et sur l'évolution de la corrosion :

- un simple décollement et fractionnement d'îlots de pdc de la couche externe si le système a atteint un nouvel état d'équilibre, comme le montre clairement la Fig. D1.

- une création de contraintes supplémentaires au niveau des couches de corrosion, avec pour conséquence un confinement du milieu corrosif au contact de la couche interne ou de l'alliage. Ce mécanisme peut correspondre à un processus de corrosion localisée au niveau de la couche interne, avec formation de composés chlorurés du cuivre si les conditions sont favorables. On observe dans ce cas là, dans la partie externe de la piqûre, des îlots de pdc riches en élément Sn provenant de la couche externe qui a été fracturée et déplacée. Ceci sera vu plus en détail au paragraphe III.4.2.2.

c) hétérogénéités au niveau de la couche interne

Les différences par rapport à la structure type sont de deux ordres :

- pdc différents de par leur composition et leur couleur, au niveau de la couche interne.
- interphase alliage/couche interne présentant des corrosions intra ou intergranulaires.

Dans le premier cas, nous observons des pdc de natures différentes qui se distinguent par leur couleur (Figs. D2 et D3) : pdc de couleur orange-brun (classe de pdc O), jaune (classe de pdc J) ou vert (classe de pdc G). Leur microstructure est fonction de la nature métallurgique de l'alliage étudié mais révèle, dans de nombreux cas, des microstructures *fantômes* de l'alliage. Nous verrons par la suite que ces pdc sont systématiquement observés dans le cas de corrosion localisée plus développée. Leur étendue peut varier selon les zones observées, de quelques μm^2 à quelques dizaines de μm^2 . Par rapport à la couche interne de la structure type (pdc de la classe I), les pdc internes orange et jaunes présentent des teneurs beaucoup plus élevées en éléments du sol et plus faibles en élément nickel. De plus, un certain nombre de ces pdc sont caractérisés par des teneurs en élément Cl nettement plus élevées que la moyenne. Paradoxalement, il s'agit le plus souvent des zones où ces hétérogénéités sont les moins étendues.

Ces observations semblent montrer qu'il s'agit d'une autre forme d'attaque de l'alliage en des endroits localisés liés à la couche externe. Dans les exemples présentés, les zones de pdc orange à jaune-vert sont peu développées du fait de la formation (ou reformation) de la couche externe. La couche externe a pu alors jouer le rôle de barrière entre l'alliage et le milieu probablement peu ou moyennement agressif (cas du sol de Fort-Harrouard). Nous observons des états fossilisés de corrosion localisée à des degrés plus ou moins avancés. Nous verrons au paragraphe suivant (§III.4.2.2) des manifestations amplifiées de ces phénomènes.

En ce qui concerne les manifestations inter ou transgranulaires illustrées sur la Fig. D3, il est impossible d'en préciser les raisons. On peut simplement relier ces phénomènes à des processus connus. Il est probable que la présence de précipités ou hétérogénéités au sein de l'alliage (joints de grains, plans de macles, ...) induit localement des différences de potentiel favorisant le transport d'éléments du sol au sein de l'alliage. Ainsi à partir des micrographies de la Fig. D4, la corrosion de l'alliage, initialisée à partir des plans de macles ou des plans de défauts cristallins, se retrouve au niveau de la couche interne et externe sous la forme de microstructures *fantômes*.

Par ailleurs, bien que l'aire limite de détection de la méthode d'analyse soit supérieure à la largeur de ces altérations, nous n'avons que très rarement noté la présence d'élément chlore à des teneurs relatives supérieures à 0,2 %.

Nous venons de voir que la structure type de corrosion généralisée des bronzes monophasés peut présenter différentes variantes qui traduisent soit une altération soit une évolution des couches de pdc.

III.4.2.2 zones de corrosion localisée (Planches D et E)

A coté des structures que nous venons de décrire, il peut exister d'autres cas de corrosion ne présentant pas de couches externes et internes bien définies. Nous les appellerons *corrosion localisée*. Nous avons observé deux cas possibles, soit une corrosion localisée dénommée *ponctuelle*, soit une corrosion "localisée" qui peut s'étendre : *corrosion localisée étendue*.

III.4.2.2.1 piqûres, patelles et bubons (Figs. D5 à E2)

Du point de vue aspect externe (Figs. A5 à A7 page 68) et composition, ces trois manifestations présentent des analogies évidentes. On peut supposer qu'elles se rapportent à un même phénomène de corrosion à des degrés plus ou moins avancés : la piqûration. Elles se retrouvent au niveau interne (en coupe) sur l'ensemble des bronzes étudiés, avec cependant des particularités locales qui sont probablement fonction de leur emplacement sur l'objet et des conditions corrosives.

De par leur forme globalement hémisphérique, les piqûres des alliages Cu-Sn monophasés sont similaires aux piqûres de type I du cuivre. Rappelons (§ II.4) que ces dernières se caractérisent par une zone interne riche en chlorure et une membrane d'oxyde cuivreux surmontée par une couche externe décomposés du cuivre (II).

Dans le cas des alliages Cu-Sn, il est évident que l'on va retrouver un certain nombre de similitudes avec le modèle de la piqûre classique du cuivre. Par exemple sur les Figs. D5 et D6, on observe

effectivement une cavité interne de forme globalement hémisphérique, puis une couche rouge d'oxyde cuivreux et la présence d'un *monticule* de pdc de couleur verte. Mais pour les piqûres des alliages Cu-Sn, la présence de l'élément Sn et la nature du milieu (sol) - de nature différente de celle des milieux classiques (eau courante pour le cuivre, dans le cas de la piqûration *classique* du cuivre) - conduisent à un certain nombre de différences par rapport au schéma classique de la piqûre de type I du cuivre pur.

Ces différences se traduisent par la présence de nouveaux composés de corrosion et par une modification des microstructures internes et externes.

En ce qui concerne la différence de composition, on met en évidence la présence de composés à fortes teneurs relatives en étain :

- soit au sein de la partie interne de la cavité : pdc de couleurs orange (classe O) à jaunes (classe J),
- soit au niveau de l'excroissance externe : pdc de couleur verte (classe G).

Leur composition moyenne et autres valeurs statistiques sont données dans le tableau III.12 page suivante, pour chacun des objets étudiés (n° 9604, 4431, 4332). Les composés internes orange (classe O) et jaunes (classe J) ont des compositions proches de celles des pdc de la couche interne décrite précédemment dans le cas de la corrosion généralisée, mais s'en distinguent par une teneur moyenne en élément Cl parfois élevée et par une teneur moyenne en Ni beaucoup plus faible. Ces résultats seront exploités ultérieurement.

En ce qui concerne les caractéristiques microstructurales, au sein des pdc jaunes à orange-brun internes, nous observons des éléments microstructuraux de l'alliage - inclusions de sulfure et inclusions métalliques notamment (Fig. D6) - . On note également la présence d'une corrosion inter ou transgranulaire avec formation de pdc orange et des teneurs élevées en chlore, au niveau des zones les plus attaquées. Ceci est clairement mis en évidence pour des structures plus développées (Figs. D7, D8, et E1, E2). Au niveau externe on remarque la présence d'ilôts de pdc à teneurs élevées en étain (classe G) dans un réseau d'oxydes cuivreux plus ou moins développé. Ces pdc verts (classe G) semblent résulter d'une transformation des pdc jaunes et orange sous l'action de l'électrolyte du sol. De plus, la présence de composés du cuivre (II), de coefficient volumique élevé, de type hydroxycarbonate ou Cu-Si (hydroxysulfates), induisent des contraintes internes favorisant un phénomène de fragmentation.

Par ailleurs, la présence de composés chlorurés du cuivre en fond de piqûre au sein des pdc orange à jaune, au niveau de la partie interne de la piqûre proche de l'alliage. Sur les deux exemples précédents, Figs. D7 et E1, ces composés sont situés au niveau des cavités; cavités qui résultent probablement d'un départ de composés chlorurés au cours de la préparation des coupes. Les analyses montrent que les rapports atomiques Cu/Cl varient entre 1/2 et 2/3; il se pourrait que ces composés soient de type CuCl ou de type CuCl-CuCl₂.

tableau III.12 : données statistiques concernant les pdc de la classe G, O et J (cf texte) et l'alliage (classe M) pour les objets n° 9604 (G4, O4, J4), n° 4431 (G1, O1, J1) et n°4332 (G2, O2, J2). Résultats en % massiques des compositions élémentaires normalisées par rapport à Sn (Z>10) - microanalyse X sur MEB - population = nombre de points d'analyses.

G4	G1	G2	J4	J1	J2	O4	O1	O2	M4	M1	M2	OPERATION	ELEMENT
3.640	0.420	0.730	5.400	1.680	2.950	9.510	1.960	2.500	20.080	5.990	7.090	MOYENNE	Cu/Sn
1.110	0.110	0.380	2.910	0.870	0.580	2.550	0.350	0.520	0.690	0.180	0.580	ECART-TYPE	
8	21	26	24	8	14	21	3	8	7	6	4	population	
2.430	0.000	0.030	1.390	0.000	0.000	4.060	0.000	0.010	19.310	5.710	6.300	minimum	
5.580	0.080	0.070	13.900	0.020	0.020	15.080	0.020	0.010	21.100	6.190	7.670	Maximum	
0.418	0.057	0.079	0.231	0.029	0.036	0.088	0.032	0.031	0.050	0.025	0.033	MOYENNE	Si/Sn
0.834	0.026	0.027	0.352	0.004	0.010	0.017	0.005	0.009	0.007	0.004	0.002	ECART-TYPE	
8	21	26	24	8	14	21	3	8	7	6	4	population	
0.042	0.027	0.031	0.069	0.021	0.018	0.062	0.027	0.022	0.023	0.015	0.027	minimum	
2.455	0.143	0.163	1.823	0.033	0.055	0.140	0.036	0.045	0.074	0.041	0.039	Maximum	
0.031	0.017	0.013	0.039	0.017	0.018	0.019	0.023	0.005	0.035	0.029	0.013	MOYENNE	As/Sn
0.012	0.007	0.009	0.019	0.005	0.010	0.014	0.007	0.006	0.035	0.013	0.009	ECART-TYPE	
8	21	26	24	8	14	21	3	8	7	6	4	population	
0.015	0.004	0.000	0.006	0.008	0.000	0.000	0.018	0.000	0.000	0.015	0.005	minimum	
0.049	0.034	0.034	0.097	0.022	0.035	0.046	0.031	0.015	0.102	0.047	0.025	Maximum	
0.039	0.007	0.008	0.024	0.009	0.032	0.020	0.015	0.013	0.030	0.015	0.021	MOYENNE	S/Sn
0.046	0.006	0.003	0.059	0.005	0.054	0.015	0.008	0.012	0.012	0.010	0.000	ECART-TYPE	
8	21	26	24	8	14	21	3	8	7	6	4	population	
0.014	0.001	0.001	0.000	0.003	0.000	0.005	0.006	0.002	0.010	0.004	0.011	minimum	
0.149	0.023	0.013	0.297	0.016	0.215	0.077	0.021	0.031	0.042	0.030	0.036	Maximum	
0.002	0.014	0.025	0.004	0.013	0.018	0.005	0.013	0.024	0.014	0.005	0.017	MOYENNE	Fe/Sn
0.002	0.025	0.021	0.005	0.009	0.022	0.005	0.015	0.014	0.005	0.002	0.004	ECART-TYPE	
8	21	22	24	8	14	21	3	8	7	6	4	population	
0.000	0.000	0.007	0.000	0.002	0.007	0.000	0.004	0.006	0.006	0.004	0.004	minimum	
0.007	0.071	0.065	0.016	0.025	0.093	0.019	0.030	0.040	0.022	0.008	0.021	Maximum	
0.023	0.006	0.005	0.030	0.014	0.062	0.062	0.027	0.029	0.005	0.002	0.005	MOYENNE	Cl/Sn
0.035	0.004	0.005	0.057	0.011	0.022	0.041	0.017	0.008	0.008	0.003	0.004	ECART-TYPE	
8	21	26	24	8	14	21	3	8	7	6	4	population	
0.003	0.002	0.000	0.000	0.005	0.032	0.017	0.007	0.021	0.000	0.000	0.000	minimum	
0.104	0.013	0.017	0.257	0.039	0.105	0.205	0.037	0.043	0.021	0.007	0.010	Maximum	
0.007	0.002	0.002	0.010	0.007	0.019	0.017	0.007	0.024	0.101	0.060	0.066	MOYENNE	Ni/Sn
0.004	0.001	0.002	0.011	0.009	0.007	0.009	0.004	0.010	0.015	0.006	0.006	ECART-TYPE	
8	21	26	24	8	14	21	3	8	7	6	4	population	
0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007	0.002	0.002	0.007	0.082	0.049	0.059	minimum	
0.012	0.004	0.006	0.054	0.024	0.029	0.117	0.011	0.038	0.117	0.066	0.073	Maximum	
0.057	0.047	0.040	0.028	0.010	0.013	0.011	0.011	0.018	0.002	0.001	0.008	MOYENNE	P/Sn
0.035	0.021	0.024	0.023	0.009	0.014	0.012	0.011	0.018	0.005	0.002	0.008	ECART-TYPE	
8	21	26	24	8	14	21	3	8	7	6	4	population	
0.031	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.004	0.000	0.000	0.001	minimum	
0.136	0.076	0.088	0.089	0.023	0.049	0.039	0.025	0.048	0.013	0.004	0.019	Maximum	
0.060	0.039	0.047	0.035	0.003	0.008	0.029	0.002	0.008	0.023	0.006	0.011	MOYENNE	Ca/Sn
0.070	0.020	0.013	0.014	0.002	0.008	0.011	0.002	0.002	0.011	0.005	0.003	ECART-TYPE	
8	21	16	19	8	4	21	3	2	3	6	2	population	
0.012	0.003	0.027	0.016	0.000	0.000	0.007	0.000	0.007	0.011	0.000	0.009	minimum	
0.194	0.064	0.072	0.068	0.007	0.017	0.047	0.004	0.009	0.036	0.012	0.014	Maximum	

A partir de l'observation effectuée sur l'ensemble des coupes, nous mettons en évidence des cas où la piqûre est repassivée et où elle ne l'est pas. Le premier cas est représenté sur les Figs. D7 et D8, et le second sur les Figs. E1 et E2.

Dans le premier cas, on voit que la membrane de cuprite n'est plus en contact avec la zone interne de pdc orange-brun et jaunes; elle est partiellement transformée en hydroxycarbonate au niveau interne (malachite en aiguilles, en vert clair sur la Fig. D8), et au niveau externe (Fig. D7). De plus, la zone interne orange-jaune a formé une couche protectrice homogène au contact de l'électrolyte du sol (en bleu sombre sur les Fig. D8). Ceci peut s'expliquer par une rupture de la membrane d'oxyde cuivreux, conduisant à une déstabilisation de la partie interne au contact de l'électrolyte du sol. Il en résulte une inversion de polarité de la partie inférieure de la membrane d'oxyde qui est devenue cathodique par rapport à sa surface externe.

Dans le second cas, la couche d'oxyde cuivreux est directement en contact avec la zone interne et, au centre, avec une cavité irisée contenant des chlorures du cuivre (Fig. E1 et E2).

Autrement dit, la piqûration est directement liée à la présence de l'oxyde cuivreux en contact avec des composés chlorurés du cuivre; le mécanisme de corrosion est donc fortement en relation avec la chimie de l'élément principal (le cuivre), comme on pouvait s'y attendre et comme cela a été observé par de nombreux auteurs [13], [14] et [18]. Cependant dans les deux cas, les cavités à teneurs élevées en chlorure étant toujours présentes, si on enlève les excroissances externes lors du nettoyage de ces objets, on s'expose systématiquement à un risque de reprise de la corrosion, plus grand dans le second cas que dans le premier.

Par ailleurs, au niveau supérieur de la Fig. D7, on observe des îlots de pdc à teneur élevée en élément étain, contenant des éléments microstructuraux de l'alliage (inclusions de sulfures, ...), et enserrés de pdc du cuivre (II). Par comparaison avec les exemples des Figs. C8 et D1, nous mettons en évidence le rôle protecteur joué par la couche externe décrite auparavant dans le cas de la corrosion généralisée, et qui sous l'action de fissurations internes peut engendrer des cas de corrosion localisées.

Ce dernier point souligne qu'il existe toute une gamme d'évolutions des manifestations de corrosion localisée qui peuvent présenter des états plus ou moins avancés. Mais, à partir de notre analyse des corrosions localisées, tout aspect de surfaces pourra être classé quelque soit le degré d'avancement des manifestations de corrosion.

Deux points importants sont donc à dégager :

1° la piqûration des bronzes monophasés se rapporte globalement à celle du cuivre: morphologie similaire à celle du cuivre et présence d'un oxyde cuivreux. Ce dernier joue un rôle majeur comme dans le

cas du cuivre; il favorise un phénomène d'enrichissement en ions chlorure, selon un mécanisme équivalent, en première approximation, à celui décrit au dans le cas de la piqûration du cuivre (§ II.4).

2° l'étain n'est pas (ou peu) affecté par un phénomène de migration vers le milieu extérieur : il se trouve donc enrichi par rapport au cuivre en fond de piqûre, et doit donc modifier le processus interne de corrosion, par rapport à celui du cuivre.

A partir de ces remarques, une interprétation peut être proposée. La présence de composés de l'étain perturbe obligatoirement les conditions de pH au sein de la cavité. Ainsi en toute rigueur, même si le mécanisme de la piqûration du cuivre reste valable dans son principe de base, des différences de comportement doivent être soulignées. L'équilibre de dismutation du cuivre au contact de l'alliage n'est plus applicable et le gradient de potentiel dans la cavité est perturbé par rapport au cas du cuivre pur.

Au niveau interne, l'accumulation de composés de corrosion riches en élément étain entraîne très probablement une modification de la cinétique réactionnelle de la piqûration. Il intervient au moins deux étapes supplémentaires : le transport du cuivre de l'alliage à travers les composés riches en élément étain, d'une part, et un processus diffusionnel des ions chlorure vers l'alliage à travers les composés orange à jaunes riches en étain, d'autre part.

Les composés de l'étain au fond de la piqûre jouent donc un double rôle : celui de "zone tampon" physique qui limite les échanges entre le milieu extérieur et l'alliage, et celui d'agent physico-chimique influant sur les conditions de pH et donc de potentiel.

On ne peut cependant pas préciser le rôle de l'élément étain dans le processus de piqûration. Cela nécessiterait la mise en oeuvre d'essais complémentaires qui n'ont pas été envisagés dans le cadre du présent travail.

Si la plupart des recherches ont le plus souvent assimilé les cas de corrosion des bronzes à celle du cuivre, nous montrons que la présence en fond d'altération de composés riches en étain oblige à reconsidérer, non seulement ces structures d'un point de vue fondamental, mais aussi, le rôle et l'action des traitements de stabilisation des bronzes en vue d'applications futures.

III.4.2.2.2 extension du cas de la piqûration (Figs. E3 à E5)

La distinction corrosion généralisée/corrosion localisée a été faite tout d'abord à partir de l'observation de la surface apparente. Les zones de corrosion localisée se présentent soit sous forme d'excroissances hémisphériques (*corrosion localisée ponctuelle*), soit sous forme de plages ou de croûtes vertes, plus étendues, plus ou moins homogènes et pouvant recouvrir des surfaces importantes (*corrosion localisée étendue*).

Dans un deuxième temps, au niveau interne à partir de l'observation en coupe, nous avons vu que les plages ou croûtes vertes peuvent être situées sur des surfaces résultant d'une *corrosion généralisée uniforme* - cas expliqué précédemment au § III.4.2.1.3 -. Mais ces manifestations de *corrosion localisée*

étendue (plages ou croûtes) sont aussi observées sur des zones où l'attaque est plus importante. Ce dernier type de structure n'a pas encore été envisagé, il fait l'objet de ce paragraphe. Pour ce dernier cas (*corrosion localisée étendue*) on se trouve à la limite de l'application de la définition d'une corrosion localisée.

Les microstructures et compositions des pdc observées sont très complexes (Figs. E3, E4 et E5). Cependant dans leurs grandes lignes, les morphologies et compositions des pdc, en coupe, se rapprochent de celles des piqûres avec :

- des couches externes de pdc verts à vert-bleu,
- une couche d'oxyde cuivreux irrégulière en dimension et en forme,
- une couche interne de pdc orange à jaune révélant une microstructure *fantôme* très développée, comme on peut le voir sur les Figs. E3 et E5.

Et, d'un point de vue composition élémentaire, les pdc observés sont équivalents à ceux de même couleur caractérisés au paragraphe précédent.

Ce cas "étendu" de corrosion localisée peut s'assimiler à une amplification des manifestations de piqûration à la fois en profondeur dans l'alliage et latéralement en surface.

Cet effet d'amplification révèle des comportements qui n'étaient pas forcément décelables dans le cas de la piqûre :

- l'importance des processus diffusionnels est révélée par la présence de circuits de diffusion rapides, qui en fonction des équilibres locaux de solubilité, conduit à la formation de zonages - comme on peut le voir en comparant la Fig. E3 à la Fig. E5 -. De plus, ces microstructures semblent montrer que l'attaque de l'alliage est de nature centripète : les éléments corrosifs pénétrant par les circuits de diffusion rapide vers les îlots d'alliage non encore altéré, le cuivre subissant un transfert en sens inverse.

- une accumulation de l'élément chlore est systématiquement décelée au niveau de l'interphase corrosion/alliage, au sein des couches orange-brun. Les ions chlorure présents ne le sont pas en concentrations importantes; on ne peut en effet avoir de chlorure cuivreux (CuCl) que sous l'oxyde cuivreux (Figs. E3 en vert sombre, et E5 en noir). La présence d'élément chlore au sein des pdc internes à teneurs élevées en étain, loin de la couche d'oxyde cuivreux, signifie que le mode d'action des ions chlorure est local et essentiellement lié à des processus diffusionnels.

III.4.2.2.3 corrosion transgranulaire ou intergranulaire (Figs. E6 à E8)

Il n'est guère aisé de dire s'il s'agit de corrosion trans ou intergranulaire, les bronzes monophasés présentant tous une structure de recuit prononcée : macles thermiques, joints de grains peu définissables, homogénéisation des microségrégations, nombreuses inclusions, ... Nous ne présenterons ici que quelques exemples caractéristiques de ces manifestations de corrosion.

Par analogie avec ce qui a été analysé dans le cas des phénomènes d'altération de la structure généralisée (§ III.4.2.1.3 p. 111, et Fig. D4), l'observation de la Fig. E6 montre également que la propagation se fait selon des circuits de diffusion rapide. Les manifestations de corrosion "transgranulaire" sont fréquemment observées pour les bronzes monophasés à teneur plus élevée en étain et plus particulièrement sur des objets ayant subi des contraintes mécaniques (épingles 4332 ou 4431). Bien qu'il ne soit guère possible d'imputer ce type de manifestations de corrosion à des causes physico-chimiques précises, on peut dire a priori que les chemins diffusionnels mis en évidence sont à rattacher à des cas de corrosion sous contraintes. Ceux-ci sont souvent rencontrés sans qu'il y ait nécessairement corrosion localisée ponctuelle ou étendue en surface.

De plus, l'analyse des compositions internes ne révèle pas ou peu de composés du milieu corrosif (élément de $Z > 10$) à l'exception de l'élément chlorure, à des endroits ponctuels, et non systématiquement en fond de fissures.

Les exemples de corrosions "intergranulaires" sont nombreux. On les observe fréquemment au niveau des zones de corrosion localisée (zones où la vitesse de corrosion est plus importante), soit à leur proximité comme le montre la Fig. D7, soit au niveau même de ces zones. Dans ce dernier cas, la présence d'éléments du milieu corrosif en faibles teneurs a été mise en évidence, signifiant qu'il y a eu échanges avec le milieu corrosif externe.

Ces manifestations de corrosion soulignent la prédominance d'un phénomène fondamental dans tous les cas de corrosion que nous avons étudiés : le transport du cuivre à travers des court-circuits de diffusion vers le milieu corrosif. Elles mettent en évidence, d'une manière générale, l'effet prépondérant des phénomènes de transport d'espèces sur les processus de corrosion.

III.4.2.3 bronze monophasé : interprétation des résultats - discussion

Après une synthèse des différentes structures de corrosion mises en évidence, nous caractériserons les affinités particulières entre les différentes espèces chimiques analysées par microanalyse X, indépendamment de chaque objet étudié. Puis à partir de l'ensemble des résultats, structures et compositions élémentaires, nous proposerons des mécanismes qualitatifs de formation des composés de corrosion généralisée, d'une part, et de piqûration d'autre part. Ils seront par la suite repris et intégrés dans le mécanisme général du chapitre V.

III.4.2.3.1 les différentes structures de corrosion - synthèse

Les résultats montrent que les structures internes se classent selon deux grands types d'altération :

- a) les structures résultant d'une *corrosion généralisée* .
- b) les structures résultant d'une *corrosion localisée ponctuelle* ou *étendue* (zone d'attaque allant de la dizaine de μm^2 à plusieurs cm^2).

Les microstructures correspondantes sont schématisées sur la Fig. suivante .

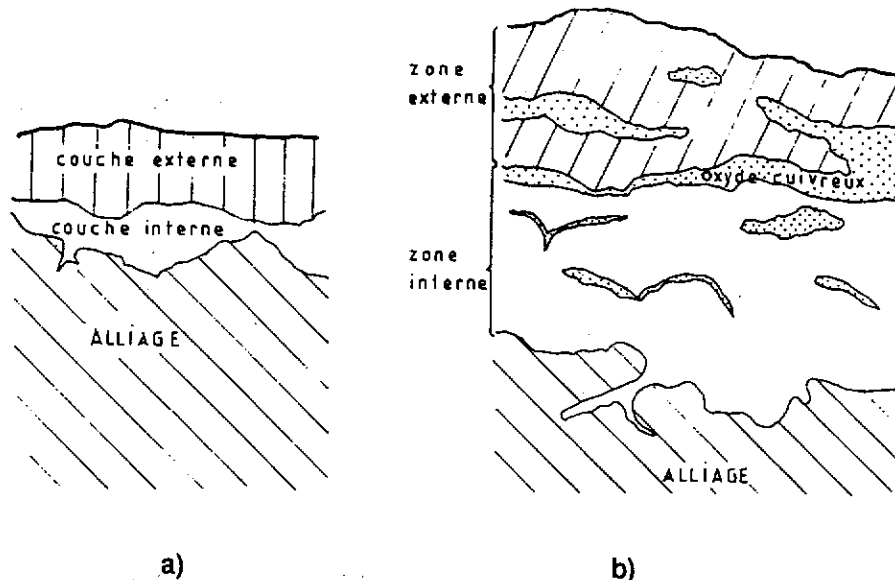


Fig. III.13 : schéma représentant les deux grands types de microstructures de corrosion des alliages Cu-Sn monophasés, en a) : corrosion "généralisée", en b) : corrosion "localisée" - cas simple - .

Les structures résultant d'une *corrosion généralisée* (Fig. III.13a) se caractérisent par :

- une couche externe composée de pdc à teneur relative élevée en élément Sn et en éléments du milieu corrosif. De couleur verte ou vert-bleu ou grise sombre, son épaisseur varie de 5 à 30 μm en moyenne. Elle porte l'empreinte du sol dans lequel l'objet a été enfoui. Sa limite externe est équivalente à la limite de la surface de l'objet à l'abandon. Sur la couche externe, se rencontrent fréquemment des dépôts de composés du cuivre (II) sous forme de plages ou de croûtes.

- une "couche" interne composée exclusivement de pdc à teneur élevée en élément Sn (classe de pdc I), d'épaisseur variable (10 à 40 μm en moyenne) et discontinue.

La couche externe paraît être une transformation aboutie de la couche interne sous l'action d'une diffusion supplémentaire de composés du sol.

Les structures résultant d'une *corrosion localisée* (Fig. III.13b) se caractérisent par :

- une zone externe de couleur verte à vert-bleu, d'épaisseur variable et de structure souvent complexe. Elle est formée de pdc du cuivre (II) et éventuellement de composés à forte teneur en Sn. La

limite externe de cette zone ne correspond pas à la surface d'abandon du vestige métallique; cette dernière est d'ailleurs partiellement détruite et se situerait à l'intérieur de la zone externe.

- une zone interne de couleur rouge, orange-brun à jaune. De structure complexe et d'épaisseur variable (50µm à plusieurs mm), elle comprend des pdc du cuivre mais aussi des pdc à teneur élevée en Sn, le plus souvent en contact avec l'alliage (classe de pdc O et J).

III.4.2.3.2 validité des résultats et comportements des espèces chimiques

Tous processus confondus, les résultats des analyses élémentaires montrent que le phénomène majeur de la corrosion des alliages Cu-Sn est le transport sélectif du cuivre de l'alliage vers le milieu extérieur, à travers les produits de corrosion déjà formés. D'où la formation de deux types de pdc : les pdc du cuivre et les pdc à fortes teneurs en élément Sn par rapport à l'alliage de base, comme on le développera ultérieurement. Auparavant, afin de mettre en évidence des affinités particulières entre les espèces chimiques analysées par microanalyse X, nous allons montrer à partir des trois bronzes monophasés que les résultats peuvent être étendus à des objets placés dans des conditions similaires, et qu'ils traduisent des comportements généraux de la matière.

Nous utilisons pour ceci l'analyse en composante principale française (ACP selon l'approche géométrique de PEARSON), précédemment définie au § III.2.5. Pour chaque objet, le tableau des données est formé par les variables actives (Cu/Sn, Si/Sn, Fe/Sn, Cl/Sn, Ni/Sn et P/Sn) et supplémentaires (As/Sn et S/Sn), et par les points d'analyses du matériau métallique (classe M) et les pdc à fortes teneurs en Sn (classes A, B, E, G, I, J et O). Les tableaux III.13a, b et c donnent les valeurs et vecteurs propres de la matrice des corrélations, et les % des variances des composantes principales respectivement pour chacun des objets n° 9604, 4332 et 4431. La représentation des corrélations des variables actives et supplémentaires dans l'espace des trois premiers axes principaux est donnée aux Figs. III.14.

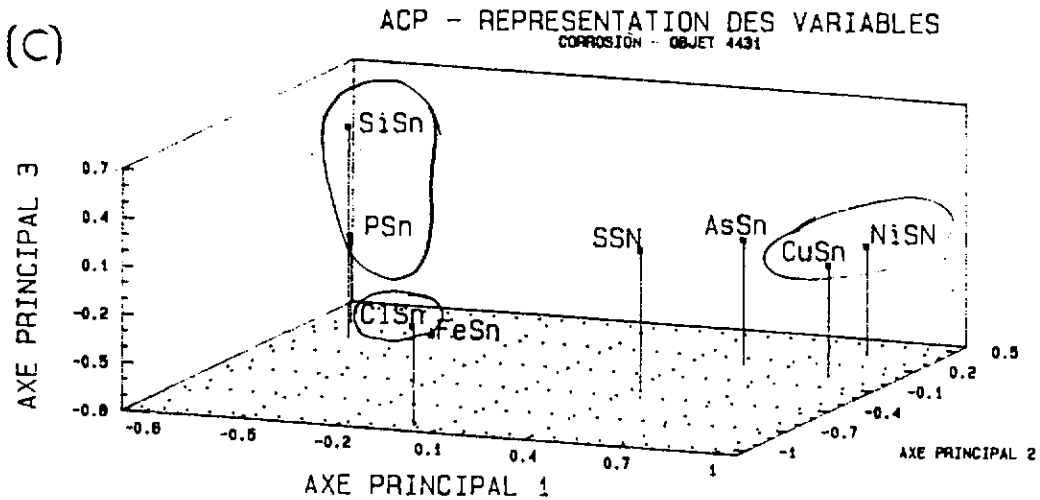
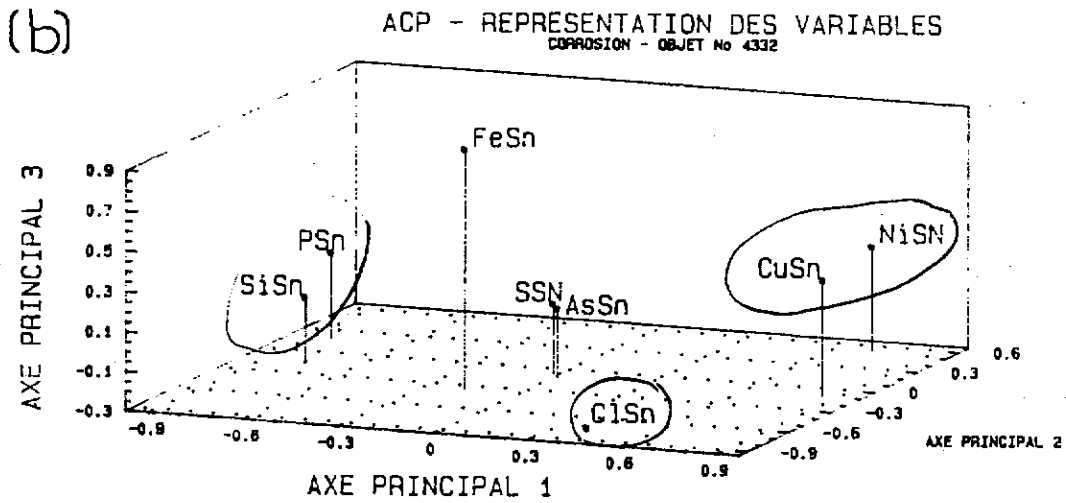
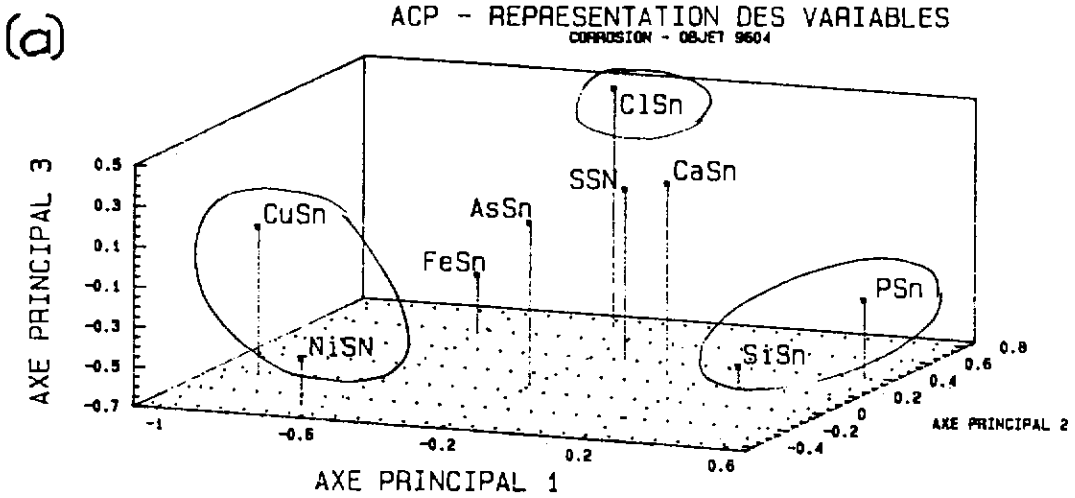
Les diagrammes des Figs. III.14a,b,c montrent clairement qu'il existe une étroite similitude entre les représentations des variables chimiques, indépendamment de la teneur en étain de l'alliage de base (%Sn respectivement égal à 4,8%, 10,1%, et 13,1%). Cette analyse met en évidence les groupes de variables chimiques ayant des comportements différents :

- 1° le groupe des éléments de l'alliage qui migrent vers le milieu corrosif : Cu (élément majeur) et Ni (élément mineur).
- 2° le groupe des éléments du sol qui interviennent majoritairement dans la composition des couches externes de corrosion : Si et P.
- 3° l'élément Cl, qui agit au niveau de l'interphase alliage/corrosion, et plus spécialement dans le cas de la corrosion *localisée*.
- 4° un groupe de variables chimiques situé entre les trois premiers et dont le rôle lors des processus de corrosion n'est pas clairement explicité par les résultats d'analyses : Fe, As et S. De plus, la forte corrélation entre As/Sn et S/Sn est probablement liée à la méthode de mesure (microanalyse X sélective en énergie, méthode ZAF sans étalon).

tableaux III.13 a), b) et c) : Analyse en Composantes Principales - Valeurs et vecteurs propres de la matrice des corrélations des variables actives, pour les classes d'analyse A, B, E, I, J, O et M (cf texte), et % de la variance de chaque axe principal.
Bronzes monophasés n° 9604 (a), 4332 (b) et 4431 (c).

(a)							
	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_6	
valeurs propres	2,1431	1,1655	1,0952	0,8930	0,4672	0,2360	
	U1	U2	U3	U4	U5	U6	VARIABLES
vecteurs propres	-0,6287	-0,0354	0,0394	-0,0572	-0,1541	0,7582	Cu/Sn (CuSn)
	0,2036	0,2244	-0,5904	-0,7139	0,1294	0,1824	Si/Sn (SiSn)
	-0,4078	0,5106	-0,3847	0,1742	-0,4983	-0,3825	Fe/Sn (FeSn)
	-0,2052	0,6781	0,4595	-0,1511	0,5091	-0,0703	Cl/Sn (ClSn)
	-0,4493	-0,2957	-0,4465	0,2106	0,6484	-0,2155	Ni/Sn (NiSn)
	0,3911	0,3748	-0,3024	0,6241	0,1774	0,4406	P/Sn (PSn)
% variance	35,72	19,43	18,25	14,88	7,79	3,93	
% cumulé	35,72	55,15	73,40	88,28	96,07	100,00	
(b)							
	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_6	
valeurs propres	2,7316	1,1212	1,0297	0,5383	0,3887	0,1906	
	U1	U2	U3	U4	U5	U6	VARIABLES
vecteurs propres	0,5153	-0,1006	0,2765	-0,4097	-0,1176	0,6828	Cu/Sn (CuSn)
	-0,4598	-0,1647	0,0310	-0,8356	-0,1290	-0,2135	Si/Sn (SiSn)
	-0,1028	-0,3422	0,8960	0,1911	0,1070	-0,1985	Fe/Sn (FeSn)
	0,2529	-0,7556	-0,2757	0,1251	-0,4836	-0,1989	Cl/Sn (ClSn)
	0,4379	0,4963	0,2160	-0,1254	-0,4943	-0,5052	Ni/Sn (NiSn)
	-0,5067	0,1683	0,1224	0,2569	-0,6927	0,3925	P/Sn (PSn)
% variance	45,53	18,69	17,16	8,97	6,48	3,18	
% cumulé	45,53	64,22	81,38	90,35	96,82	100,00	
(c)							
	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_6	
valeurs propres	2,6924	1,1307	0,9986	0,6423	0,3896	0,1464	
	U1	U2	U3	U4	U5	U6	VARIABLES
vecteurs propres	0,5319	0,0257	-0,1009	-0,4073	0,4145	0,6071	Cu/Sn (CuSn)
	-0,4105	0,0759	0,5102	-0,5388	0,4668	-0,2390	Si/Sn (SiSn)
	-0,2687	0,1449	-0,7818	-0,5052	-0,0624	-0,1833	Fe/Sn (FeSn)
	-0,0031	-0,8942	-0,2020	0,0681	0,3475	-0,1846	Cl/Sn (ClSn)
	0,5168	0,3290	-0,1206	0,1745	0,4039	-0,6454	Ni/Sn (NiSn)
	-0,4575	0,2543	-0,2509	0,5035	0,5653	0,3001	P/Sn (PSn)
% variance	44,87	18,85	16,64	10,71	6,49	2,44	
% cumulé	44,87	63,72	80,36	91,07	97,56	100,00	

Fig III.14 a, b et c : représentation ACP selon les trois axes principaux (cf tableau III.13)



Il est maintenant possible de caractériser la répartition de ces variables (éléments chimiques) selon les différentes classes de pdc. Nous nous limiterons aux quatre variables suivantes : Cu/Sn, Ni/Sn, Si/Sn et Cl/Sn, et nous ne considérerons que l'objet n° 4332 pour simplifier l'exposé (les résultats obtenus sur les bronzes monophasés n° 9604 et n° 4431 sont équivalents à ceux du n° 4332). Les résultats d'analyse seront d'abord brièvement présentés à partir de diagrammes binaires, puis ensuite exploités.

En ce qui concerne les éléments métalliques Cu et Ni (1° groupe), nous avons reporté les rapports massiques Cu/Sn en fonction de Ni/Sn sur la Fig. III.15. Chaque point du diagramme représente un point d'analyse effectué sur les coupes de l'objet 4332 par microanalyse X sur MEB (cf Annexe I). Les points d'analyse se regroupent dans des zones bien précises, significatives devant la dispersion des résultats, qui correspondent aux variables de classe d'analyse définies au tableau III.10. Sur la Fig. III.15, l'axe des ordonnées Cu/Sn permet de différencier, d'une part les pdc du cuivre (I) ou (II) et, d'autre part, les pdc à teneurs relatives élevées en élément étain. Les pdc du cuivre sont ceux pour lesquels le rapport Cu/Sn est supérieur à celui du matériau métallique *sain* (classe M). Les pdc riches en Sn sont ceux pour lesquels le rapport Cu/Sn est inférieur à celui du matériau métallique *sain*.

Les pdc du cuivre (I) ou (II) correspondent aux pdc *classiques* déjà observés par de nombreux auteurs : oxyde cuivreux (C), hydroxychlorures (H), hydroxycarbonates (D), mais aussi à des produits rarement mis en évidence mais pourtant fréquemment rencontrés sur nos échantillons : hydroxysilicates (S) ou *croûte terreuse* (T). Ces composés présentent, en première approximation, une valeur du rapport Ni/Cu du même ordre de grandeur, indépendamment de leur teneur résiduelle en élément étain. Notons que l'on peut retrouver au sein de ces pdc la signature de l'alliage mais aussi celle du milieu, sous forme de traces ou d'impuretés caractéristiques de leur condition de formation. Ce point n'est pas à négliger pour les problèmes d'authentification, mais ne sera pas développé ici.

Pour les pdc riches en étain, l'axe des ordonnées Cu/Sn représente sensiblement l'altération selon la couche ou la zone corrodée. En effet, un rapport Cu/Sn proche de 0 est caractéristique des couches ou zones externes (E ou G), tandis qu'un rapport Cu/Sn compris entre celui de l'alliage de base (classe M) et celui des couches externes est caractéristique des pdc des couches ou zones internes (I, O et J). Comme nous l'avons déjà souligné, ceci résulte d'un appauvrissement de la teneur en Cu, de l'alliage vers les couches externes, et est la conséquence directe d'un phénomène de dissolution préférentielle du cuivre.

Nous mettons aussi en évidence un phénomène d'appauvrissement en élément nickel au sein des couches ou zones externes - points d'analyse G ou E -, et au niveau des zones internes de structure de corrosion *localisée* - pdc orange (O) ou jaunes (J) -. La diminution du rapport Ni/Sn est à rattacher à une diminution des valeurs en Ni, la teneur en étain pouvant être considérée comme une constante. Ce diagramme permet ainsi de caractériser les deux types de structures décrites au paragraphe précédent, résultant soit d'une corrosion *généralisée*, soit d'une corrosion *localisée*. Nous y reviendrons par la suite.

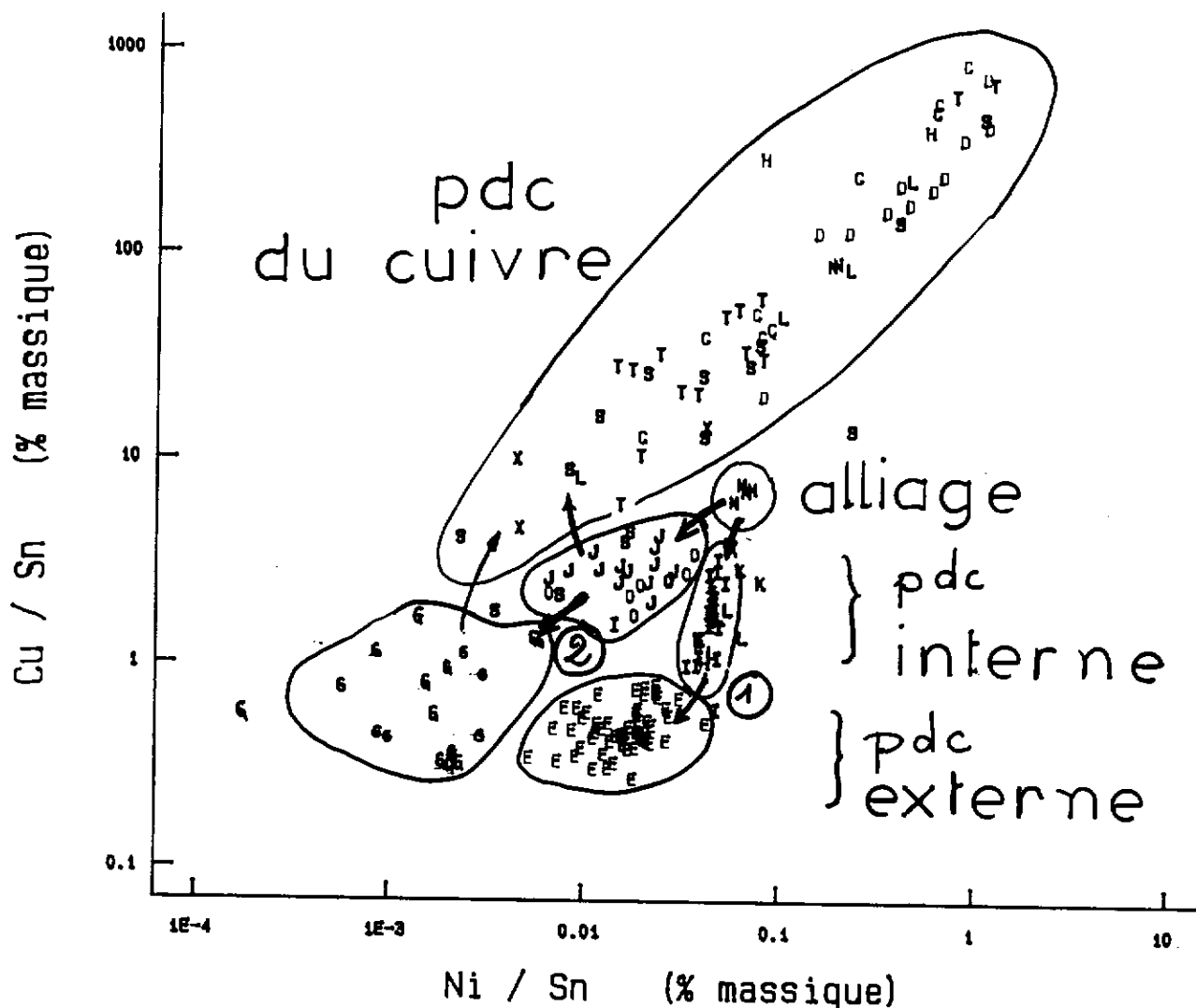


Fig III.15 : diagramme Cu/Sn en fonction de Ni/Sn pour l'ensemble des points d'analyses du bronze monophasé n° 4332 (ANNEXE I - microanalyse X sur MEB) - A chaque point d'analyse correspond une lettre dont la signification a été donnée au Tableau III.10.

En ce qui concerne les variations des éléments Si (groupe 2°) et Cl (groupe 3°), et donc l'influence du sol, nous n'étudierons que les classes de pdc à teneur élevée en étain pour lesquelles les valeurs du rapport Cu/Sn sont inférieures à celle de l'alliage de base.

Pour chacune de ces classes de pdc, à partir des tableaux III.11 et III.12, nous avons reporté sur la Fig. III.16 les valeurs moyennes et les écarts-types de Cu/Sn en fonction de Si/Sn, et sur la Fig. III.17 ceux de Cu/Sn en fonction de Cl/Sn. La signification de l'ordonnée, Cu/Sn, a été donnée à la Fig. III.15; nous ne la reprendrons pas.

Sur la Fig. III.16, nous observons que la valeur moyenne Si/Sn ne varie pas de l'alliage métallique (M) aux couches ou zones internes (I, O et J), mais qu'elle augmente sensiblement au niveau des couches ou zones externes (pdc E ou G). Ainsi, par rapport aux pdc des structures internes, nous voyons clairement que les composés de corrosion externes sont caractérisés par des teneurs importantes en silicium. En effet, pour le sol le rapport Si/Sn se trouverait sur la partie droite puisque Sn tend vers zéro. Par ailleurs, nous montrerions de la même façon que le phosphore se comporte de la même manière que le silicium.

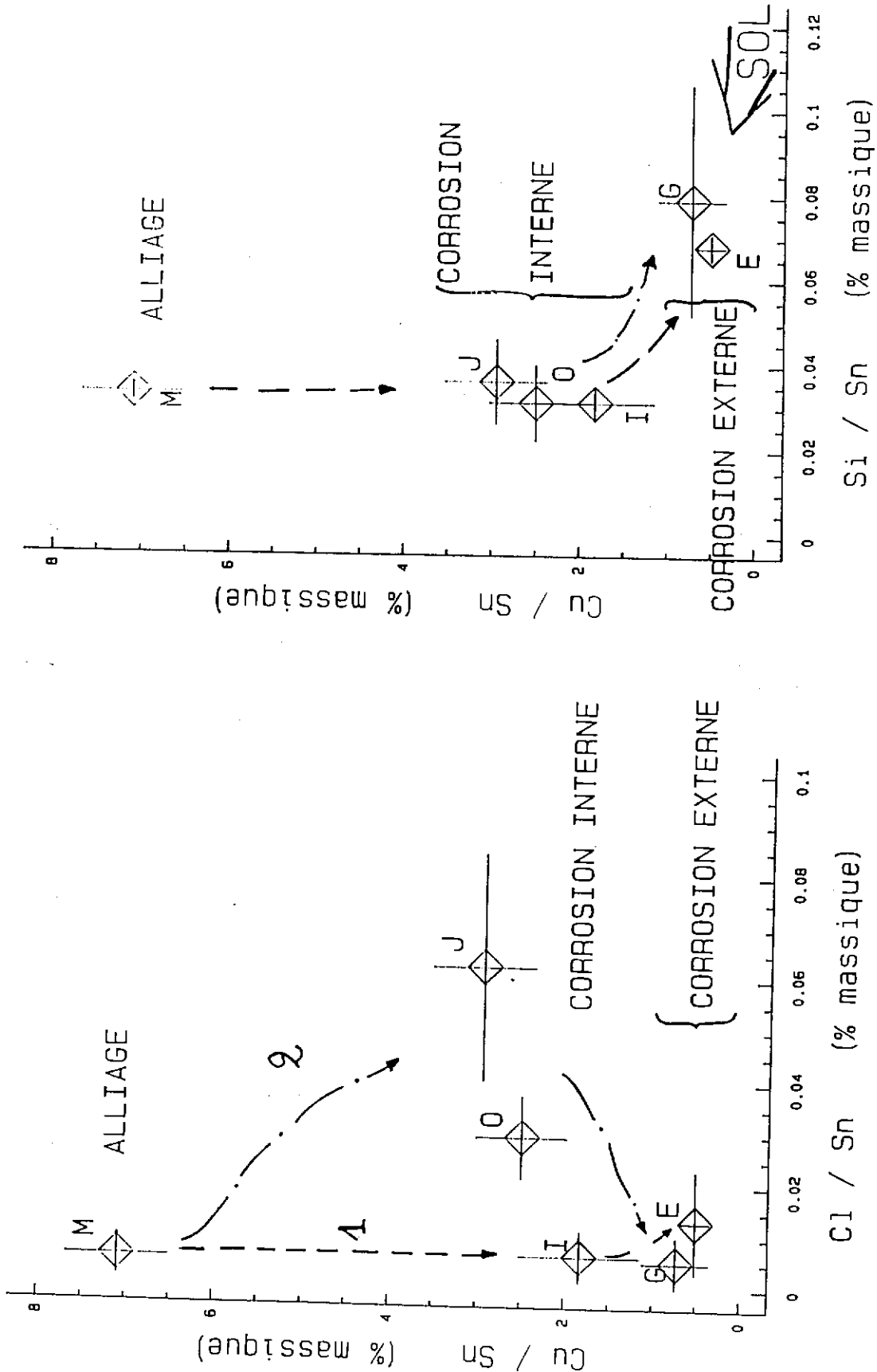
Fig. III.16 (en haut) : diagramme Cu/Sn en fonction de Si/Sn, valeurs moyennes et écarts-types des pdc à teneurs élevées en étain pour le bronze monphasé n° 4332 (% massique - microanalyse X sur MEB).

Fig. III.17 (en bas) : diagramme Cu/Sn en fonction de Cl/Sn, valeurs moyennes et écarts-types des pdc à teneurs élevées en étain pour le bronze monphasé n° 4332 (% massique - microanalyse X sur MEB).

M : matériau métallique de base

I : pdc de la couche interne (corrosion "généralisée") / E : pdc de la couche externe (corrosion "généralisée")

J et O : pdc de la zone interne (corrosion "localisée") / G : pdc de la zone externe (corrosion "localisée").



En ce qui concerne le Cl, on remarque deux comportements :

- pour les composés des structures de corrosion *généralisée*, la teneur en chlore ne varie pas de l'alliage à la couche interne (valeurs à la limite de détection de la technique d'analyse) mais croît au niveau de la couche externe (numéro 1 sur la Fig. III.17)
- pour les pdc des structures résultant d'une corrosion *localisée ponctuelle ou étendue*, nous observons l'inverse; le maximum de concentration correspond aux pdc des zones internes et est très faible au niveau des pdc de la zone externe (numéro 2 sur la Fig. III.17).

Donc, les variations des teneurs en éléments chimiques nous a permis de mettre en évidence la relation étroite qui existe entre la composition des pdc et les structures de corrosion. Ainsi la composition des zones de corrosion *localisée ponctuelle ou étendue* se différencie principalement de celle des couches de corrosion *généralisée* par :

- une dissolution accrue de l'élément nickel au sein de la zone interne,
- une accumulation de l'élément chlore, provenant du milieu corrosif, au niveau de l'interphase pdc/alliage.

Il est admis que les manifestations de corrosion localisée sont liées à une dissolution plus importante de l'alliage par rapport au cas de corrosion *généralisée uniforme*. La différence de nature (composition et structure) des pdc est alors directement à rattacher à la différence des mécanismes d'attaque de l'alliage et des phénomènes de transport d'espèces qui s'y rattachent. Les pdc peuvent être considérés comme des *marqueurs* des processus de corrosion de ces alliages dans un sol. Par ailleurs, vu l'épaisseur des structures de corrosion et étant donné que les vitesses de corrosion ne sont pas linéaires en fonction du temps, les phénomènes de transport d'espèces doivent être tout aussi sinon plus importants que les processus de transfert de charges.

Du fait de la présence d'élément chlore (ions chlorure) uniquement au niveau du front de corrosion, nous pouvons en déduire que le mécanisme de corrosion localisée est fonction d'un processus de transport d'espèces du milieu corrosif vers l'alliage et plus spécialement de celui des ions chlorure.

A l'opposé, le mécanisme de formation des structures de corrosion généralisée uniforme ne serait alors pas contrôlé par un processus de transport d'espèces provenant du sol. L'absence de pdc du cuivre au sein de ces structures signifierait par ailleurs que la solubilité des composés du cuivre ne peut jamais atteindre un seuil suffisant pour former des pdc du cuivre (à l'échelle du μm).

Ces deux derniers points sont importants et seront directement exploités dans le paragraphe suivant.

Enfin, la dissolution préférentielle du cuivre étant observée dans les deux cas de structure de corrosion, la présence de pdc du cuivre à la surface traduit uniquement un effet de sursaturation locale

en ions ou composés du cuivre : soit à l'interphase pdc/sol dans le cas des structures de corrosion généralisée, soit dans l'ensemble des zones corrodées pour le cas de la corrosion *localisée*.

III.4.2.3.3 mécanisme qualitatif de la corrosion d'un bronze monophasé

A partir de l'ensemble des résultats (composition élémentaire et microstructures) un mécanisme de formation des altérations des bronzes monophasés dans le cadre du sol du Fort-Harrouard peut être proposé. Nous distinguerons les cas des structures résultant d'une corrosion *généralisée uniforme* de ceux résultant uniquement d'une corrosion *localisée ponctuelle*. Nous verrons au chapitre V comment exposer ces mécanismes sous une forme plus générale.

Nous considérerons un bronze "nu" et idéal dans un contexte archéologique homogène, moyennement agressif et de pH variant de 6 à 9.

a) Mécanisme qualitatif de corrosion *généralisée uniforme*

Comme tout processus de corrosion *généralisée uniforme*, la vitesse d'attaque de l'alliage est équivalente sur l'ensemble de la surface du matériau. Le mécanisme qualitatif de la formation de ces corrosions peut se décrire par les processus suivants :

1° une réaction d'oxydation interne de l'alliage avec :

- formation de composés de l'étain, probablement sous forme d'oxyde hydraté, stables et inertes chimiquement.
- mise en solution de cuivre (I) et transport dans le milieu corrosif.
- transport d'espèces réactives du sol, sous une forme chimique non déterminée, vers l'intérieur de l'alliage : vraisemblablement l'anion oxygène sous forme d'ions O^{2-} ou OH^- .

2° à partir d'une certaine épaisseur, le processus est cinétiquement sous contrôle de transport d'espèces réactives qui peuvent être, soit des ions du cuivre, soit des réactifs du sol (anions oxygène ou chlorure). Or, en fonction des résultats du paragraphe précédent, nous pouvons rattacher le processus de corrosion à une cinétique contrôlée par un processus de transfert du cuivre (I). Ces phénomènes de transfert de matière (diffusion chimique et/ou électromigration) sont régis par un processus cinétique hétérogène et se développent à partir des circuits de diffusion rapide [110 chap.VII]. La nature et l'importance de ceux-ci diffèrent selon la nature métallurgique de l'alliage : nous observons que la morphologie de la couche interne et de l'interphase corrosion/alliage peut varier d'un échantillon à l'autre; d'autre part on remarque la présence de structures *fantômes* de l'alliage au sein des pdc, et le respect du volume d'abandon de l'objet.

Les processus ici suggérés seront précisés par la suite au chapitre V.

3° aux processus diffusionnels précédents s'ajoute la diffusion de composés de l'électrolyte du sol (silicates, phosphates, aluminates) au sein des phases altérées. Celle-ci est fonction non seulement de la nature et de la quantité des espèces chimiques locales, mais aussi de leur affinité chimique avec les ions du

cuivre et de leur coefficient de diffusion dans les produits de corrosion. L'apport de composés du sol au sein des pdc conduit alors à une modification des conditions de transport du cuivre et de l'oxydant, et des conditions physico-chimique d'équilibre entre le milieu corrosif local et l'alliage.

4° à partir d'une certaine épaisseur des couches de corrosion le flux de transport du cuivre diminue et devient quasi-nul. Le processus de formation des produits d'altération est ralenti, puis s'arrête très certainement après des durées *brèves* par rapport à la durée totale d'enfouissement. Un équilibre entre le milieu corrosif et les couches externes s'établit, conduisant à la formation d'une couche externe de pdc dont la teneur en élément cuivre dépendra des conditions d'équilibre entre l'alliage et l'environnement corrosif local (gradient de potentiel entre le sol et l'alliage, *capacité du sol à consommer* les ions du cuivre issus de la corrosion...). Ceci conduit à la formation d'une couche passive externe protectrice, relativement inerte chimiquement, qui joue un rôle de barrière entre le sol et l'alliage sain, et qui peut néanmoins contenir des chlorures. La "couche" interne - caractérisée par l'absence de composés du sol de type silicates, phosphates - présente alors différents états d'appauvrissement en élément cuivre.

5° le processus ne peut évoluer au cours du temps que si la couche externe perd ses propriétés. Par exemple dans le cas de la fissuration de la couche externe, la fissure créée joue alors le rôle d'une nouvelle interphase électrolyte/couche interne (ou alliage), et favorise la formation d'une pile galvanique entre la couche externe protectrice cathodique, et l'alliage ou la couche interne anodique en contact avec l'électrolyte. Selon l'ampleur du processus, il y a simple formation de pdc du cuivre ou reprise de la corrosion et piqûration.

b) Mécanisme qualitatif de corrosion localisée - cas de la piqûration :

A partir de la caractérisation des structures et compositions des pdc (§ III.4.2.2), le processus phénoménologique des manifestations de piqûration est le suivant :

1° confinement du milieu électrolytique au contact de l'alliage (par exemple suite à la rupture de la couche externe d'une corrosion *généralisée*), auquel s'ajoute une augmentation de la vitesse d'attaque et donc du flux de transport du cuivre. Si les conditions thermodynamiques sont favorables, il se forme localement de l'oxyde cuivreux.

2° propagation de la piqûre suite à une migration du cuivre vers l'extérieur à travers la couche d'oxyde cuivreux formée et enrichissement en ions chlorure au sein de la piqûre.

Jusque là, les processus vérifient ceux décrits par Lucey pour le cuivre pur. Dans le cas des alliages Cu-Sn, il existe une différence importante résultant de la formation de composés riches en étain, différence que nous allons exploiter par la suite.

3° extension de la piqûre accompagnée d'un enrichissement en élément étain et d'un accroissement de volume, lié à la formation de pdc du cuivre dans la partie externe de la piqûre. Dans l'interphase zone corrodée/alliage, le transport des anions oxygène étant limité par la formation d'oxyde cuivreux et probablement d'oxyde d'étain, il se produit une accumulation d'ions chlorure venant suppléer la déficience en anions oxygène. **Les composés d'étain formés ne sont plus suffisamment stables et une compétition entre l'anion oxygène et l'anion chlorure s'installe.** Les composés chlorurés de l'étain moins stables que ceux du cuivre - ceci est à confirmer - peuvent ainsi empêcher la formation de composés d'étain inertes, comme dans le cas de la corrosion *généralisée*.

4° la corrosion peut progresser, probablement de manière discontinue, tant que les conditions favorables sont réunies. C'est à dire : couches de pdc pas trop épaisses pour permettre le transport des espèces réactives et notamment des ions chlorure, présence d'une couche d'oxyde cuivreux limitant l'accès de l'oxygène au contact de l'alliage, conditions précises de pH et de potentiel au contact de l'alliage. Inversement le processus se stabilisera. La stabilité "définitive" est tributaire de l'absence de contact direct entre la couche d'oxyde et les pdc internes du fait que ces derniers ont pu se transformer en pdc du cuivre (II) sous la membrane. **Cependant, le milieu pouvant évoluer, la stabilisation ne pourra jamais être considérée, dans l'absolu, comme définitive.**

De plus, les points importants qui se dégagent de l'analyse précédente sont :

1° il n'existe pas forcément une couche unique de cuprite, elle peut être fragmentée, mais sa présence implique un risque de reprise éventuelle de la corrosion, le milieu confinée sous la membrane s'acidifiant progressivement.

2° il n'est pas nécessaire d'avoir du CuCl pour que ce mécanisme se propage et évolue, comme il l'était couramment admis dans le cas de la maladie du bronze.

Nous étendrons au chapitre V la notion de corrosion *localisée ponctuelle* que nous venons d'étudier au cas de la corrosion *localisée étendue*.

III.4.3 bronze biphasé : caractérisation des structures internes de corrosion

Les résultats qui vont suivre ont été obtenus à partir de l'étude de l'objet n° 4355 dont la surface paraît *étamée*. Il existe suffisamment d'observations similaires présentées dans la littérature ([35], [42], [53], [100], [103], [104] et [105]) pour que les données proposées dans ce paragraphe puissent être assimilées à un cas type. Comme dans le cas d'un bronze monophasé, nous verrons qu'il existe une

structure d'altération "simple", puis nous verrons des cas de corrosion plus importante. Ensuite, nous exploiterons les résultats par microanalyse X. Enfin, nous interpréterons l'ensemble des résultats (microstructure et composition élémentaire).

III.4.3.1 microstructure (planche F)

a) altération type : corrosion peu développée

La structure d'altération type correspond à une microstructure *fantôme* de l'alliage biphasé (Fig. B7 page 94), et résulte d'une attaque sélective de la phase alpha de la solution terminale et de la phase alpha de l'eutectoïde alpha-delta. Le plus souvent elle est directement en contact avec le milieu extérieur (le sol) : l'aspect *étamé* (gris submétallique) de la surface apparente résulte du processus de corrosion.

L'épaisseur de cette altération varie de quelques μm à plusieurs centièmes de μm selon les zones étudiées. Ce cas "simple" d'altération respecte le volume de l'objet : on peut donc affirmer que la limite de la surface actuelle correspond à celle de la surface à l'abandon chaque fois que cette structure est observée.

b) zones de corrosion plus développée

Le cas "simple" précédent peut présenter des états de corrosion plus importants pouvant aller jusqu'à la disparition de la microstructure *fantôme* (Fig. B7 p. 94) ou à la destruction partielle de l'objet. On distingue quatre cas d'extension de la corrosion par rapport au cas type précédent. Ils sont à rapprocher des cas d'altération plus développés de la structure type *généralisée uniforme* des bronzes monophasés :

i) présence d'un dépôt "terreux" ou de composés du cuivre (II) (plage verte) sur la surface de l'alliage altéré (Figs. F1, F2 et F3). Ces dépôts sur la surface sont le plus souvent rencontrés au niveau des zones où l'altération de l'alliage est plus importante.

ii) présence de pdc gris sombre à noir, soit à la surface, soit à l'intérieur de la zone altérée. La microstructure *fantôme* liée à la corrosion sélective de la phase alpha n'est alors plus apparente (Fig. F3).

iii) présence de microfissures et de fissures soit :

- dans la phase altérée, le plus souvent en contact direct avec le milieu extérieur (Figs. F1 et F3). Dans les cas de corrosion très développée, on remarque alors des îlots de microstructure *fantôme* de l'alliage enserrés dans un réseau volumineux de pdc du cuivre I, oxyde cuivreux, ou du cuivre (II);

- à l'interphase alliage/phase altérée, quand la phase corrodée est épaisse (Fig. F4). Dans ce cas, les microfissures forment un ou plusieurs réseaux globalement parallèles à l'interphase.

iv) corrosion sélective de la phase delta ($\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$) et non plus corrosion de la phase alpha, associée à des microfissures à l'interphase zone corrodée/alliage sain. Il s'agit d'une inversion du phénomène de corrosion sélective (Fig. F5).

Légendes de la PLANCHE F :

microstructure des altérations - bronze biphasé (ciseau n° 4355)

F1 : coupe longitudinale 4355-A. Zone 4. Meb SEI.

Dépôt terreux en surface de l'objet (en bas en gris sombre); on voit clairement la présence de grains de quartz en gris foncé emprisonné au sein de composés du cuivre en gris plus clair. A l'intérieur de l'altération (en haut), on distingue nettement une fissure en relation avec le milieu extérieur, qui contient des pdc du cuivre. A remarquer l'absence de microstructure fantôme de l'alliage sur le pourtour de la fissure (pdc gris clair au MEB et gris foncé en microscopie optique, classe de pdc G0).

F2 : coupe longitudinale 4355-4. Zone 2. Meb électrons rétrodiffusés.

A droite, alliage sain (les points blancs sont des globules de plomb), au centre la zone corrodée qui se caractérise par une absence de globules de plomb et par une oxydation interne sélective de la phase alpha, à droite "dépôt terreux" en surface marquant la limite de la surface à l'abandon (cf Fig. A2).

Au centre de l'altération, on notera la présence d'une fissure importante comprenant des pdc du cuivre en son sein et marquée sur son pourtour par une disparition de la microstructure fantôme de l'alliage avec formation de pdc gris (classe de pdc G0). A remarquer que l'épaisseur de l'altération est plus importante au niveau de la fissure.

F3 : coupe transversale 4355-7. Microscopie optique en fond clair. A gauche (en noir), la résine d'enrobage, au milieu la zone altérée, à l'extrême droite l'alliage sain (en jaune plus clair). L'altération (en jaune foncé) se caractérise par une dissolution sélective des phases alpha. La fissure interne au centre de l'altération (en gris) contient de l'oxyde cuivreux ainsi que des quantités importantes de chlorures. Elle est directement en contact avec le milieu corrosif externe, par l'intermédiaire d'une fissure de pdc du cuivre(II); ces derniers ont provoqué un soulèvement de la zone altérée. On remarquera la présence de pdc gris (classe de pdc G0) au sein desquels la structure fantôme de l'alliage a été effacée (cf Figs. F6 et F7).

F5 : coupe transversale 4355-1. Zone 1. Microscopie optique (fond clair).

Exemple d'une altération sélective de la phase alpha avec fissurations. On distingue nettement les fissures primaires en noir à droite, constituées par des pdc du cuivre (type malachite), et le réseau de fissures secondaires en gris clair (oxyde cuivreux) similaires aux microfissures internes au niveau de l'alliage sain. L'attaque de l'alliage a été importante; ceci se traduit par l'absence de microstructure de l'alliage (pdc gris sombre, classe G0) à gauche.

F5 : coupe longitudinale 4355-4. Zone 2. Meb SEI.

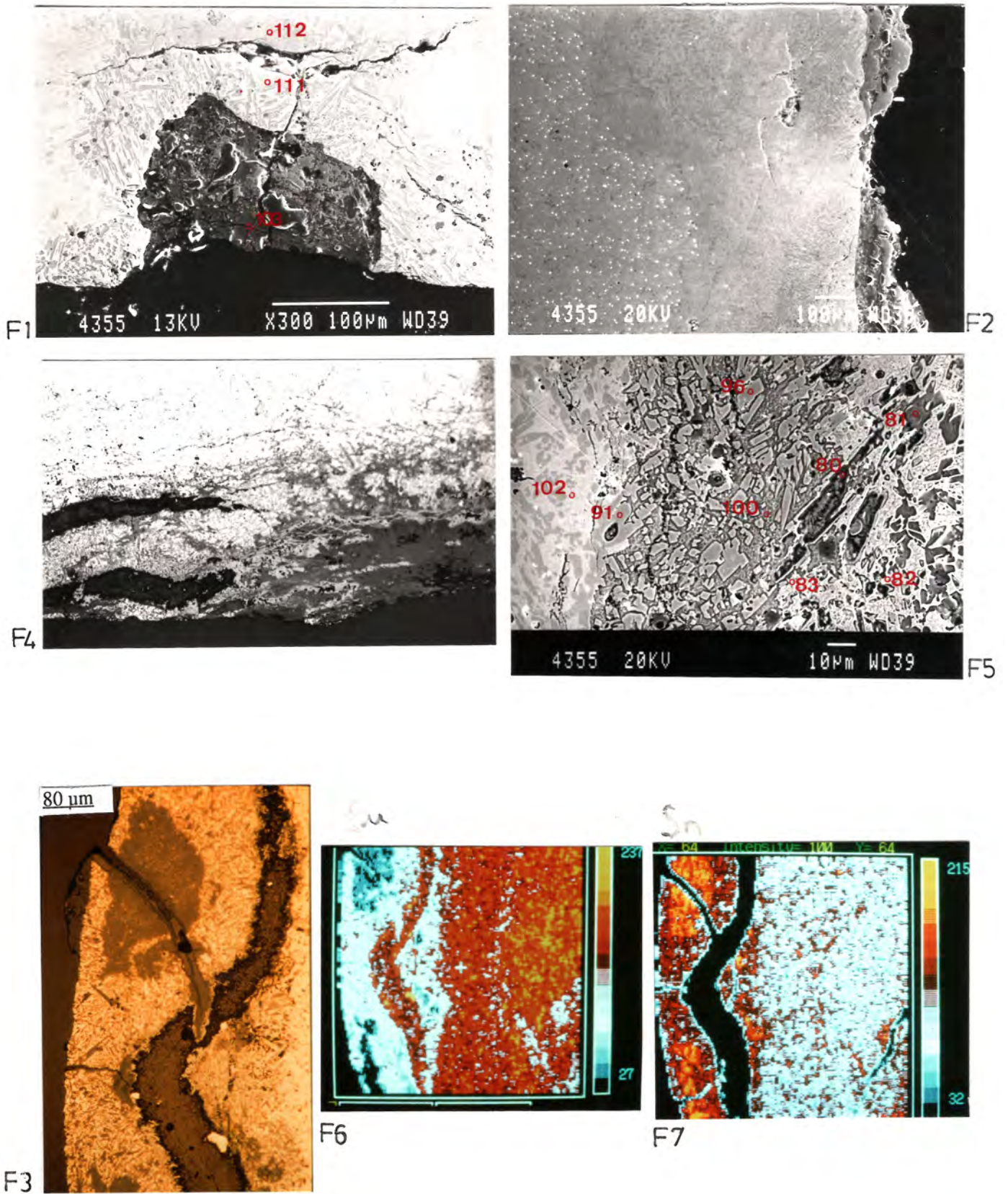
Interface alliage sain/zone corrodée. A gauche, alliage sain; au centre, corrosion sélective de la phase delta en gris sombre entourant des phases alpha pas ou peu altérées; à droite, corrosion sélective de la phase alpha en noir laissant la phase delta de l'eutectoïde peu ou pas attaquée.

Figs. F6 et F7 : cartographie de répartition des intensités de rayons X des éléments Cu (F6) et Sn (F7) - correspondant à la Fig. F3.

La variation de l'échelle des couleurs, noir-bleu-blanc-rouge-jaune, correspond à des teneurs croissantes de l'élément considéré.

Ces deux cartographies illustrent le phénomène de dissolution préférentielle du cuivre au sein de l'alliage. On observe nettement la fissure contenant de l'oxyde cuivreux (en noir sur la Fig. F7). Les pdc gris au sein de l'altération à la partie supérieure gauche de la Fig. F3 (classe G0) sont caractérisés par un appauvrissement marqué en élément Cu et un enrichissement relatif plus important en élément Sn.

PLANCHE F - Figs. F1 à F7 : microstructure des altérations - bronze biphasé



Enfin, nous voudrions attirer l'attention sur trois points :

1° Les cas d'altération importante des bronzes ont été déjà mentionnés dans quelques travaux, et ce à partir de vestiges provenant de milieux, d'époques et de métallurgies différents :

- la présence de pdc gris avec disparition de la microstructure *fantôme* a été observée par de nombreux auteurs sur des bronzes chinois (miroir, armes,...) provenant de tombes royales [104] et [24 p.197-200], ou par exemple sur des miroirs romains [100],
- suite à des tensions internes et à la formation de pdc du cuivre, la fragmentation des structures conduisant à la stratification de l'altération a aussi été illustrée et commentée par plusieurs auteurs [35], [103] ou [104],
- l'attaque sélective de la phase delta a suscité de nombreux commentaires souvent contradictoires [24 p.196-203], [42, Fig. 4].

2° Bien que nous ayons présenté séparément les cas de corrosion plus importante, ils sont souvent associés entre eux. Les fissures ou microfissures sont systématiquement rencontrées en présence des autres manifestations de corrosion avancée.

3° L'importance des tensions internes au sein de ce type d'alliage semble jouer un rôle prépondérant sur l'évolution de la corrosion : un grand nombre de ces manifestations pourrait être rattaché à des cas de corrosion sous contrainte liés au phénomène de corrosion sélective de la phase alpha.

III.4.3.2 compositions élémentaires - microanalyse X sur MEB

Les résultats sont donnés au tableau de l'Annexe I - objet n° 4355, coupe transversale 4 -. Comme pour les bronzes monophasés, les points d'analyses se regroupent pour former des classes d'analyses en fonction de leur composition et de leur localisation sur la coupe. La codification des classes est la même que pour les bronzes monophasés sauf en ce qui concerne les composés à teneurs élevées en étain (cf tableau III.10). Ces derniers sont rappelés ci-après :

A1, A2, A3, A4, A5, D1, D2, D3, D4, D5.

La première lettre correspond à la phase alpha de la solution solide terminale pour la lettre A, et à la phase delta pour la lettre D. Le chiffre suivant chacune des lettres classe les points d'analyses en fonction de leur localisation :

1 : matériau métallique non altéré en bordure d'une zone altérée.

2 : zone altérée correspondant à la corrosion sélective de la phase delta (en relation avec la présence de microfissures)

3 : zone altérée correspondant à la corrosion sélective de la phase alpha en bordure de l'alliage sain.

4 : zone altérée (cas "simple") correspondant à la corrosion sélective de la phase alpha interne.

5 : zone altérée (cas "simple") correspondant à la corrosion sélective de la phase alpha près de la surface externe apparente.

G0 : pdc gris sombre soit en surface soit au niveau des couches internes, correspondant à la transformation complète de la microstructure *fantôme* du matériau métallique.

Nous étudierons successivement le cas des pdc à teneurs élevées en étain, puis les cas des autres classes de pdc, de la même manière que pour les bronzes monophasés.

III.4.3.2.1 cas des classes à teneurs élevées en élément Sn

Il s'agit des classes précédemment définies. Les compositions moyennes normalisées par rapport à Sn, leur écart type, les valeurs minimales et maximales pour chacun de ces groupes sont donnés dans le tableau III.14. A partir de ce dernier, nous avons représenté (Fig. III.18) en ordonnée les moyennes et écart-types des % pour chaque élément chimique analysé rapporté à Sn et en abscisse les classes d'analyses (numéro 1 à 5 et 0) : les numéros 1 à 5 représentent les classes A1 à A5 et D1 à D5, et le numéro 0 la classe G0.

La répartition des éléments chimiques en fonction de la localisation sur la coupe, de l'alliage vers la surface externe (Fig. III.18), met en évidence les groupes de variables chimiques présentant une similitude de comportement : le groupe des éléments du sol [Si, P, Ca] auquel peut se rattacher l'élément Fe, le groupe des éléments [Cu, Ni], et le groupe de l'élément Cl.

En ce qui concerne les zones où il y a corrosion sélective de la phase alpha (classes A3 à A5 et D3 à D5), les résultats se traduisent par :

au sein des phases alpha altérés (classes A3 à A5).

- une diminution des rapports Cu/Sn et Ni/Sn par rapport à l'alliage sain, uniquement pour les phases alpha. Ces rapports sont minimaux près de la surface externe. En prenant $(\text{Cu/Sn})_{\text{phase alpha}} = 6,14$ (classe A1), le coefficient d'appauvrissement du cuivre (équation 3.1 page 87) peut être estimé à 0,74 au sein des phases internes altérées, et à 0,85 dans les premiers micromètres de la surface.

- un enrichissement important en éléments du sol (Si, P et Ca) uniquement au niveau des premiers micromètres de la surface externe, et moins important en élément fer.

- une accumulation en élément chlore, pour les zones d'altération épaisses (>10 μm), au niveau de l'interphase alliage/zone corrodée. Le rapport massique Cu/Cl est de 24 ± 5 pour les phases alpha altérées.

Les phases alpha corrodées présentent des variations de composition qui sont similaires à celles obtenues pour les bronzes monophasés.

Les phases delta (D3 à D5) ne sont pas ou très peu affectées par la corrosion : leur composition élémentaire dans les zones altérées ne présentent pas de variation par rapport à la phase delta de l'alliage sain.

tableau III.14 : bronze biphasé n° 4355 - données statistiques concernant les pdc de la classe A2 à A5, D2 à D5, et G0 (cf texte) et de l'alliage (classe A1 et D1). Résultats en % massique des compositions élémentaires normalisées par rapport à Sn ($Z > 10$) - population = nombre de points d'analyse.

A1	A2	A3	A4	A5	D1	D2	D3	D4	D5	G0	OPERATION	ELEMENT
6.140	5.200 ^a	1.760	1.620	1.020	2.520	0.670	2.020	2.050	1.960	0.310	MOYENNE	Cu/Sn
0.140	0.900	0.300	0.420	0.340	0.350	0.250	0.100	0.210	0.270	0.060	ECART-TYPE	
10	9	11	5	11	9	11	7	10	7	7	population	
5.920	3.650	1.060	0.990	0.590	2.020	0.470	1.850	1.850	1.550	0.220	minimum	
6.300	6.410	2.120	2.070	1.510	3.190	1.290	2.150	2.610	2.410	0.410	Maximum	
0.024	0.021	0.022	0.027	0.079	0.012	0.009	0.014	0.011	0.017	0.029	MOYENNE	Si/Sn
0.004	0.003	0.010	0.006	0.042	0.003	0.002	0.002	0.003	0.006	0.005	ECART-TYPE	
10	9	11	5	11	9	11	7	10	7	7	population	
0.018	0.018	0.013	0.020	0.031	0.007	0.006	0.011	0.002	0.005	0.024	minimum	
0.030	0.026	0.050	0.036	0.161	0.015	0.010	0.017	0.014	0.023	0.038	Maximum	
0.020	0.016	0.031	0.024	0.031	0.009	0.008	0.011	0.006	0.007	0.018	MOYENNE	Fe/Sn
0.005	0.003	0.014	0.011	0.005	0.008	0.003	0.008	0.002	0.002	0.020	ECART-TYPE	
10	9	11	5	11	9	11	7	10	7	7	population	
0.012	0.009	0.012	0.015	0.004	0.001	0.004	0.005	0.001	0.004	0.006	minimum	
0.027	0.019	0.051	0.041	0.164	0.024	0.013	0.030	0.009	0.010	0.062	Maximum	
0.004	0.005 ^b	0.073	0.030	0.009	0.002	0.021	0.008	0.005	0.003	0.004	MOYENNE	Cl/Sn
0.004	0.004	0.029	0.015	0.004	0.004	0.010	0.005	0.003	0.002	0.002	ECART-TYPE	
10	9	11	5	11	9	11	7	10	7	7	population	
0.000	0.000	0.034	0.004	0.002	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	0.002	minimum	
0.014	0.010	0.139	0.045	0.014	0.011	0.037	0.012	0.010	0.006	0.007	Maximum	
0.053	0.047	0.012	0.009	0.014	0.047	0.041	0.047	0.043	0.044	0.003	MOYENNE	Ni/Sn
0.006	0.006	0.005	0.002	0.008	0.002	0.007	0.006	0.004	0.004	0.003	ECART-TYPE	
10	9	11	5	11	9	11	7	10	7	7	population	
0.045	0.038	0.006	0.006	0.001	0.043	0.021	0.040	0.036	0.036	0.000	minimum	
0.066	0.056	0.019	0.012	0.029	0.050	0.048	0.055	0.049	0.048	0.008	Maximum	
0.003	0.003	0.007	0.007	0.045	0.002	0.002	0.004	0.002	0.006	0.012	MOYENNE	P/Sn
0.003	0.002	0.007	0.004	0.031	0.001	0.001	0.002	0.003	0.004	0.012	ECART-TYPE	
10	9	11	5	11	9	11	7	10	7	7	population	
0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.002	minimum	
0.011	0.005	0.025	0.012	0.110	0.003	0.004	0.006	0.008	0.013	0.037	Maximum	
0.009	0.008	0.004	0.008	0.031	0.008	0.008	0.006	0.006	0.010	0.013	MOYENNE	Ca/Sn
0.008	0.008	0.003	0.003	0.021	0.005	0.008	0.003	0.003	0.003	0.008	ECART-TYPE	
10	9	11	5	11	9	11	7	10	7	7	population	
0.000	0.000	0.001	0.004	0.000	0.002	0.001	0.003	0.002	0.006	0.004	minimum	
0.025	0.027	0.010	0.013	0.067	0.021	0.019	0.011	0.011	0.013	0.029	Maximum	
0.033	0.049	0.031	0.038	0.040	0.014	0.006	0.007	0.026	0.011	0.047	MOYENNE	Pb/Sn
0.044	0.043	0.039	0.027	0.033	0.013	0.009	0.012	0.022	0.015	0.041	ECART-TYPE	
10	9	11	5	11	9	11	7	10	7	7	population	
0.000	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	minimum	
0.134	0.125	0.099	0.072	0.096	0.038	0.025	0.028	0.064	0.040	0.100	Maximum	

Fig. III.18 : bronze biphasé n° 4355 - répartition des moyennes de chaque élément chimique (normalisé par rapport à l'étain) en fonction des pdc de la classe A2 à A5, D2 à D5, et G0 (cf texte) et de l'alliage sain (classes A1 et D1). Résultats de microanalyse X sur MEB de l'Annexe I.

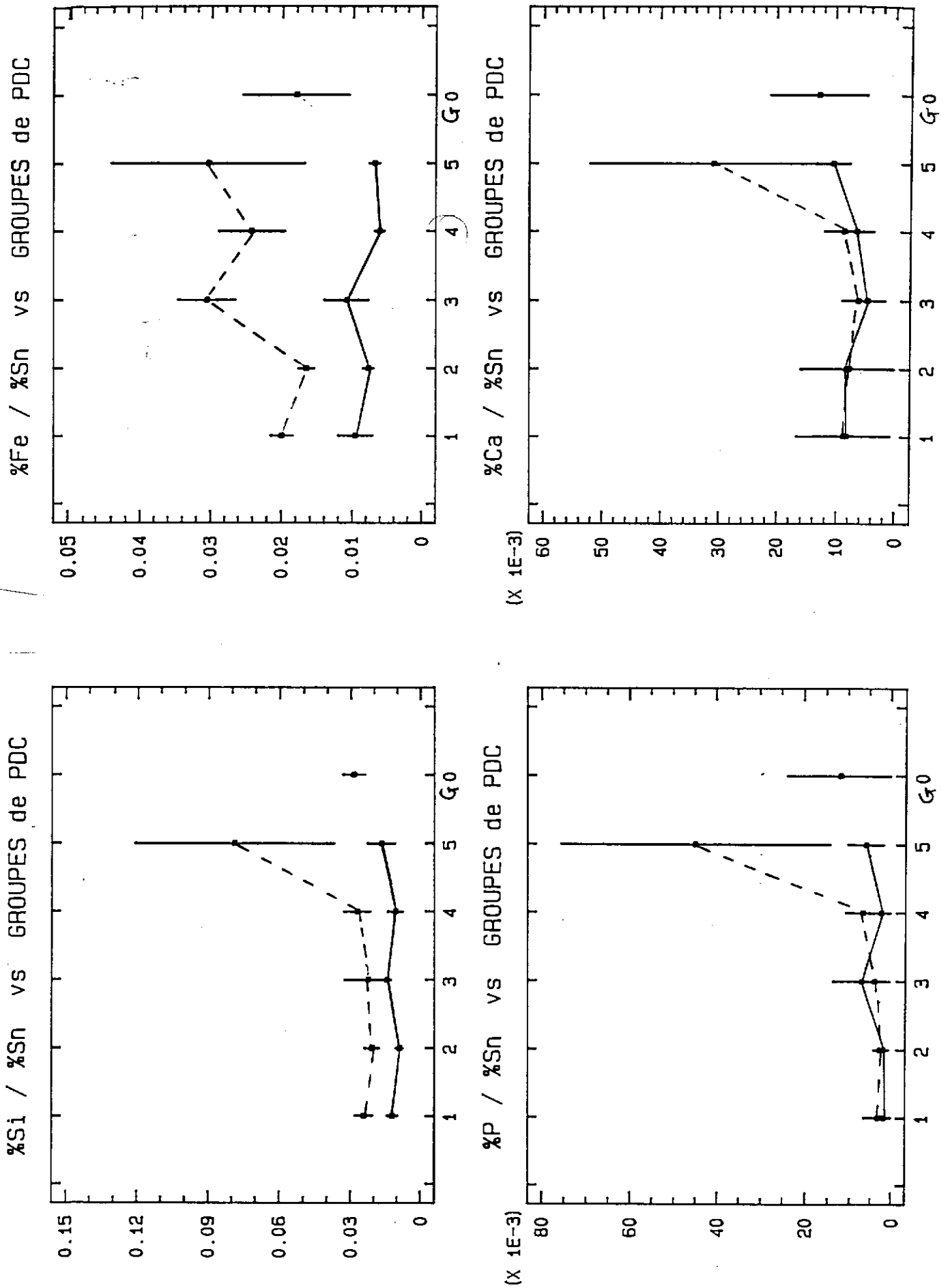
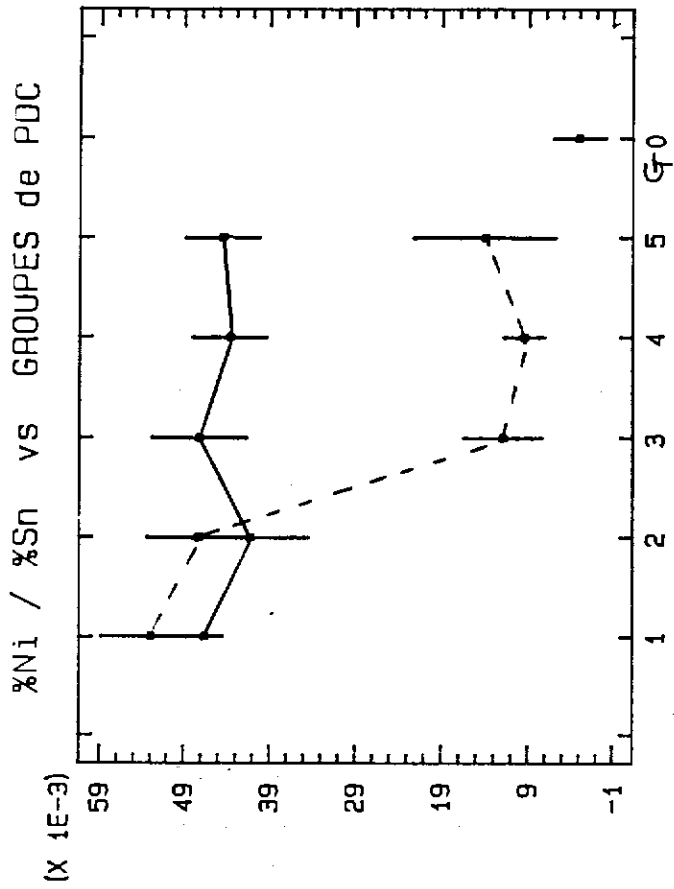
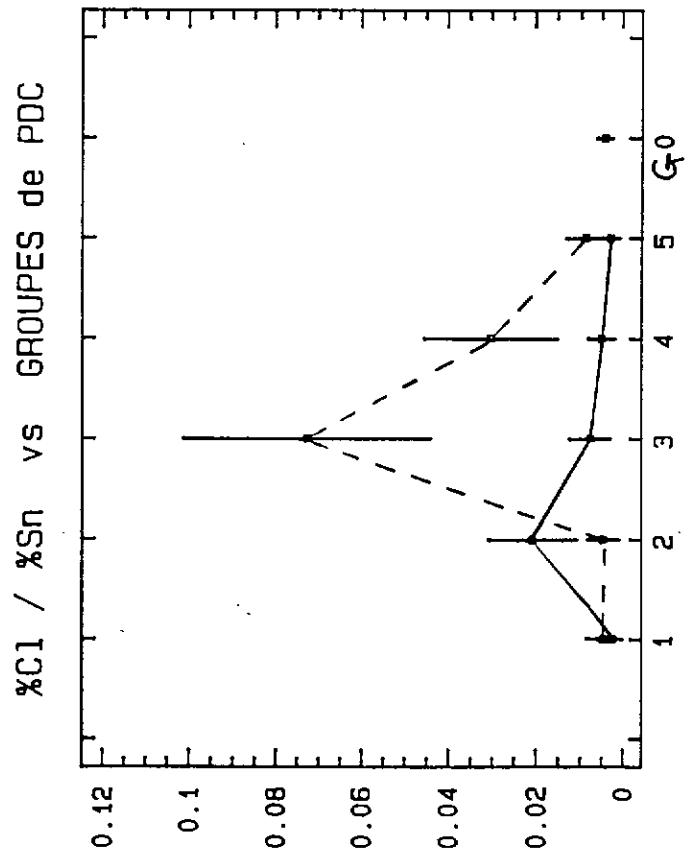
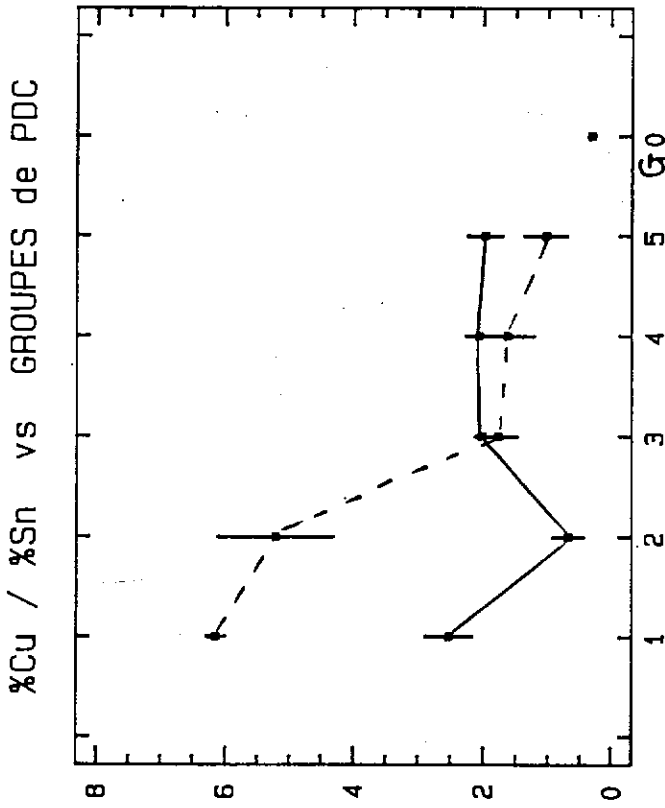


Fig. III.18 (suite)



--- phase δ (D1:DS)
 — phase α (A1:AS)
 ↓ ↓
 alliage → surface externe



En ce qui concerne les zones où il y a corrosion sélective de la phase delta (classes A2 et D2), on met en évidence :

- une diminution importante du rapport Cu/Sn pour les phases delta (classe D2) et faible pour les phases alpha (classe A2). Le coefficient d'appauvrissement du cuivre (page 87) de la phase delta corrodée est de l'ordre de 0,73, avec $(\text{Cu/Sn})_{\text{phase delta}}$ pris égal à 2,52 (classe D1 - eutectoïde). Il est du même ordre de grandeur que celui de la phase alpha corrodée.

- un enrichissement en élément chlore, uniquement au sein de la phase delta (classe D2). Le rapport massique moyen Cu/Cl vaut 32 ± 9 .

Le groupe de pdc gris (classe G0) se caractérise par des rapports Cu/Sn et Ni/Sn beaucoup plus faibles que ceux observés pour les autres composés. Le coefficient d'appauvrissement du cuivre peut être estimé à 0,92, à partir de l'équation 3.1 p. 87 et en prenant $(\text{Cu/Sn})_{\text{alliage}} = 4,05$. De plus, ces pdc gris contiennent des quantités importantes en éléments Si, P, Cl et Fe soulignant ainsi l'action du milieu extérieur sur leur processus de formation.

III.4.3.2 autres cas

Les dépôts "terreux" sur la surface altérée, les composés qui les *cimentent* sont essentiellement des composés du cuivre (II), soit de type malachite, soit de type cupro-silicates, et contiennent un grand nombre d'impuretés provenant du milieu corrosif.

Par ailleurs, tout comme pour les bronzes monophasés, le rapport Cu/Sn varie en moyenne entre 10 et 1000 - alors que dans l'alliage sain il est de l'ordre de 4 -. Les teneurs les plus élevées (Cu/Sn de l'ordre de 6) sont généralement observées à proximité immédiate de l'interphase dépôt/alliage altéré,

La teneur en étain au sein de ces dépôts reste toujours très faible devant celle du cuivre. Il en résulte que la dissolution de l'étain peut être négligée, en première approximation, devant celle du cuivre, comme pour les bronzes monophasés.

L'analyse de la composition des fissures au sein de la zone corrodée montre que les pdc présents sont des composés du cuivre comprenant des teneurs élevées en élément du sol. Ce dernier point souligne ainsi la relation directe qui existe entre ces fissures et le milieu corrosif. De plus on notera la présence de l'élément chlore en teneur non négligeable; cet élément semble avoir un effet important sur l'évolution du processus de corrosion, comme nous l'avons déjà souligné.

En ce qui concerne le plomb, nous avons vu qu'il est un élément d'alliage supplémentaire (1,9 %), réparti uniformément dans l'alliage sous forme de précipités globulaires de 1 à quelques μm . Comme on le voit clairement sur la Fig. F2, le plomb est attaqué au niveau de la zone altérée (absence de "points" blancs sur la Fig. III.52). L'élément plomb est aussi affecté par un phénomène de dissolution et migration

mais il ne semble pas empêcher le phénomène de dissolution du cuivre, et là où il est détecté, les faciès de corrosion ne sont pas modifiés par rapport aux zones où il est absent.

III.4.3.3 bronze biphasé : interprétation des résultats - discussion

Dans le sol de Fort-Harrouard, dans des conditions peu à moyennement agressives au cours du temps et dans un milieu de type aqueux et aérobie, la corrosion des bronzes biphasés correspond à une oxydation préférentielle de la phase alpha de l'alliage. La phase delta, cathodique par rapport à la phase alpha, est peu ou pas affectée par ce processus. Il s'agit d'un exemple type de corrosion sélective. La surface externe marque la limite de la surface de l'objet à l'abandon. Son aspect *étamé* n'est que la conséquence de l'attaque préférentielle des phases alpha, et de l'enrichissement relatif en élément étain qui en résulte.

La corrosion des phases alpha de l'alliage biphasé conduit à des résultats similaires à ceux observés sur les bronzes monophasés. En effet, nous mettons en évidence :

a) une dissolution préférentielle du cuivre des phases alpha vers le milieu extérieur et donc un enrichissement relatif en étain (Figs. F6 et F7) : ceci se traduit par une dissolution d'environ 3 atomes de cuivre sur 4 au niveau interne et, de plus de 4 atomes de cuivre sur 5 dans les premiers μm près de la surface externe.

b) un phénomène d'oxydation interne au sein de ces phases corrodées, qui implique un processus de transport d'espèces provenant du milieu corrosif et allant vers l'interphase zone corrodée/alliage sain, à travers la phase corrodée et à température ambiante :

- notamment le transport de l'élément oxygène probablement sous forme d'ions OH^- ou O^{2-} - en effet, nous observons la formation de composés de corrosion cristallisés sous forme d'oxydes, différents des oxydes connus;
- mais aussi un transport de chlore (probablement sous forme d'ions chlorure) avec concentration de cette espèce au sein des phases altérées proches de l'alliage sain, uniquement quand l'altération est plus développée. Ce phénomène se manifeste par des rapports massiques Cl/Sn de l'ordre de 0.07 ± 0.03 et Cu/Cl de l'ordre de 24 ± 5 . Cette dernière valeur montre que ces composés ne peuvent être du chlorure cuivreux, comme le supposait GETTENS [104].

Dans le cas particulier où il y a une oxydation préférentielle de la phase delta, le processus de corrosion de la phase delta est analogue à celui de la phase alpha décrit ci-dessus. De plus, au sein des phases delta altérées, le coefficient d'appauvrissement du cuivre correspond à une dissolution d'environ 3 atomes de cuivre sur 4, et le rapport massique Cu/Cl est de l'ordre de 32 ± 9 . Ces résultats sont du même ordre de grandeur que pour le cas de l'attaque préférentielle de la phase alpha.

Ce dernier point est important car il signifie que le mécanisme de corrosion interne ne dépend, ni de la structure de la phase altérée, ni de la teneur en étain de l'alliage ($\text{Sn} < 33\%$ massique). L'oxyde formé n'est alors probablement pas un composé mixte de cuivre et d'étain. Nous retrouvons ici une conclusion déjà mise en évidence pour le cas d'une structure-type de corrosion d'un bronze monophasé.

Par ailleurs, le respect total de la microstructure de l'alliage - microstructure *fantôme* (Fig. B7 p. 94) - signifie que le mécanisme d'oxydation interne ne correspond pas à un phénomène de type *dissolution-mise en solution*, à l'échelle du μm : il ne peut s'agir, comme le suggérait [104 p.70], d'une déshydratation des produits de corrosion une fois l'objet sorti de terre. Mais, les processus diffusionnels au sein du réseau métallique étant a priori négligeables à température ambiante [110], nous devons supposer l'existence d'un phénomène de dissolution à l'échelle locale, au niveau atomique, pour comprendre le mécanisme de corrosion. Ce dernier point sera développé ultérieurement au chapitre V.

Bien qu'en toute rigueur l'analogie avec des phénomènes de corrosion sèche ne puisse être faite, il est important de rappeler certaines propriétés particulières de l'oxyde d'étain vis à vis de l'oxyde cuivreux pour appréhender le phénomène d'oxydation interne et de dissolution préférentielle du cuivre. Par rapport aux différents modes d'oxydation d'un alliage binaire en cinétique hétérogène solide-gaz ([47 p.1786],[107],[108] et [109]), on peut interpréter ce phénomène en termes de processus diffusionnels d'espèces ionisées et de transfert de charges (lacunes chargées, électrons) à l'état solide et à température ambiante.

Si l'on suppose a priori que les composés d'étain formés sont de l'oxyde stanneux, et ceux du cuivre de l'oxyde cuivreux, on voit que le composé le plus stable thermodynamiquement sera l'oxyde d'étain du fait de sa plus forte affinité avec l'oxygène - l'enthalpie libre de formation de SnO_2 vaut $\Delta G^\circ_{298\text{K}} = 519 \text{ kJ}$ et, celle de Cu_2O vaut $\Delta G^\circ_{298\text{K}} = 292 \text{ kJ}$. Ceci signifie qu'en présence d'oxygène, l'étain aura tendance à former un composé plus stable que le cuivre. D'autre part, si nous comparons les oxydes Cu_2O et SnO_2 , nous voyons que :

- Cu_2O est un semi conducteur de type p à lacunes cationiques et de structure cubique (cf 11.4.3.1),
- SnO_2 est un semi-conducteur de type n (les porteurs de charge sont des électrons) à excès de métalloïde et de structure quadratique [108].

A température ambiante la pression partielle de dissociation est de l'ordre de 10^{-91} pour SnO_2 et de 5.10^{-52} atm/mole de O_2 pour Cu_2O . Ces valeurs sont donc très nettement inférieures à la pression partielle de l'oxygène dans l'atmosphère ou même dans un sol aérobie : le cuivre et l'étain auront donc tendance à former des oxydes même dans des conditions peu aérobies. Vu le mode de formation de ces oxydes et leurs propriétés semi-conductrices, nous pouvons supposer que le processus de transport du cuivre vers la surface externe est favorisé en présence d'étain dans l'alliage.

Ces considérations, bien qu'importantes, ne seront pas exploitées par la suite. Il s'agit d'une piste de recherche qui nécessiterait de nombreuses autres investigations qui sortiraient du cadre de notre exposé. L'oxydation sélective des alliages Cu-Sn se rapprocherait du comportement à l'oxydation des alliages cupro-silicium ou cupro-aluminium [106],[107].

Jusqu'à présent, nous avons montré que le processus de corrosion des bronzes biphasés est apparenté à celui des bronzes monophasés. Néanmoins, la présence de la seconde phase induit un comportement particulier que nous allons préciser ci-après.

Mise à part la microstructure caractéristique de corrosion, la phase delta favorise la formation de fissures dans l'alliage et probablement les processus de diffusion.

Les microfissures et fissures sont la conséquence de *relâchements* de contraintes internes existant au sein de l'alliage sain, sous l'action des processus de corrosion et de la transformation des phases métalliques en pdc. En effet, la formation d'une structure biphasée brut de coulée provoque nécessairement des tensions et contraintes internes au sein du matériau : ces bronzes sont d'ailleurs cassants et fragiles (le ciseau n° 4355 présentait une cassure fragile à l'une de ses extrémités).

Les microfissures ainsi créées vont être les nouvelles zones d'échange par où les ions du cuivre qui migrent au sein des phases altérées vont pouvoir s'échapper de l'alliage altéré. Les microfissures jouent alors le rôle d'une nouvelle interface entre le sol et l'alliage. Ce dernier point rejoint les résultats obtenus pour les bronzes monophasés.

Enfin, la formation de pdc gris avec perte de la microstructure de l'alliage résulte probablement de conditions plus agressives. Nous observons en effet une dissolution plus importante des ions ou composés du cuivre vers le milieu extérieur - plus de 9 atomes sur 10 de cuivre ont diffusé dans le milieu extérieur - à laquelle se superpose un apport plus marqué en éléments du sol. Ainsi le cas de la corrosion de miroirs chinois ou de lames d'épée, "*que l'on suppose, pour de bonnes raisons, d'avoir été délibérément patinés*" [100 p.127], correspondrait simplement à une dissolution accrue de l'alliage en surface selon le processus qualitatif décrit précédemment.

III.5 DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSION

Le premier résultat important qui découle de notre étude est la non vérification du modèle structural *classique* couramment admis, défini au chapitre précédent (composés du cuivre (II), oxyde cuivreux, alliage sain).

En effet, l'ensemble des structures de corrosion coexistant sur un même bronze monphasé peut être défini par deux types majeurs de structures :

(1er type) les structures caractérisées par des couches uniquement constituées de pdc à forte teneur relative en étain, de faible épaisseur (de 10 à 60 μm en moyenne). Leur surface externe correspond à la limite de la surface de l'objet à son abandon. Il s'agit de structures résultant d'une *corrosion généralisée uniforme*.

(2nd type) les structures comprenant à la fois des pdc à teneurs élevées en étain et des pdc du cuivre au niveau interne. Elles se caractérisent par une accumulation d'ions chlorure au niveau de l'interphase zone corrodée/alliage sain. Elles sont épaisses voire très épaisses, de l'ordre de la centaine de μm à plusieurs mm, et ne respectent pas la limite de la surface à l'abandon. Il s'agit de structures résultant d'une *corrosion localisée ponctuelle ou localisée étendue*.

La structure du 1er type se décompose en deux couches, une couche interne et une couche externe. Cette dernière se différencie de la première par un appauvrissement en cuivre plus important et par la présence d'une grande quantité de composés du sol - et notamment des chlorures -. Elle est assimilable à une couche passive protectrice - *patine* - et stable chimiquement. Sa couleur apparente est essentiellement fonction des composés du sol qui y sont présents et ne dépend ni de la teneur en étain ni de la teneur en cuivre dans l'alliage de base. Dans le cas du sol de Fort-Harrouard, l'appauvrissement en cuivre au sein des couches externes se traduit par une dissolution moyenne de plus de 9 atomes de cuivre sur 10.

La structure du 2nd type se définit par une zone interne et une zone externe situées de part et d'autre d'une couche d'oxyde cuivreux. Selon l'ampleur de l'attaque, différentes manifestations sont possibles - *corrosion localisée ponctuelle ou étendue* -. Par ailleurs, la zone externe est essentiellement composée de pdc du cuivre (II) sous forme de dépôts épais à foisonnants. En surface, cela se traduit par des morphologies de corrosion de nature hémisphérique (piqûre, patelle, bubon) ou des dépôts rugueux de type plage ou croûte.

Les morphologies externes des bronzes monophasés corrodés correspondent directement à l'une ou à l'autre structure. Pour le 1er type, on observe des surfaces apparentes homogènes, respectant les traces, décors ou inscriptions tandis que pour le 2nd type, ces mêmes informations sont plus ou moins effacées par la présence d'excroissances.

Cependant, à ces deux types de surface, peuvent s'ajouter des dépôts externes du cuivre si les conditions locales permettent la sursaturation en ions du cuivre à la surface en contact avec le sol. D'une manière générale nous pourrions interpréter la formation de dépôts du cuivre en considérant la solubilité locale du cuivre dans un milieu donné, c'est à dire selon les conditions qui relient *le flux d'ions du cuivre injectés par la corrosion* et *le flux que peut "consommer" le milieu local*. Ces dépôts ne sont donc que la conséquence de la dissolution préférentielle du cuivre vers le milieu extérieur, qui affecte aussi bien la structure du 1er que celle du 2nd type.

Pour les bronzes biphasés, le processus global de corrosion affecte préférentiellement la phase alpha. Il est dans ses effets identique à celui d'un bronze monophasé : attaque de la phase alpha, transport important du cuivre vers le milieu corrosif, formation in situ de composés d'étain insolubles. Mais de par la présence de la seconde phase non altérée, les structures internes sont différentes et les surfaces apparentes présentent un aspect *étamé*. La présence de dépôts de pdc du cuivre est le fait de conditions similaires à celles auxquelles sont soumis les bronzes monophasés précédemment décrits.

Le processus de base de la corrosion des alliages Cu-Sn étudiés, monophasés et biphasés, est une oxydation interne de l'alliage accompagnée d'une dissolution sélective du cuivre. L'étain n'est pas ou peu affecté par ce phénomène de dissolution.

Jusqu'à présent la terminologie utilisée - *corrosion généralisée uniforme / corrosion localisée ponctuelle ou étendue* - est un moyen commode pour décrire et différencier les morphologies de corrosion. Mais de par l'interprétation des processus mis en jeu, cette distinction n'est pas absolument nécessaire et on peut lui substituer les concepts que nous allons développer par la suite.

Le second résultat important, qui résulte de la caractérisation des structures et composition des composés de corrosion, est la mise en évidence de deux phénomènes majeurs qui interviennent sur la nature et la mise en place des faciès de corrosion. Il s'agit d'une part des processus de transport par ou à travers les pdc déjà formés, et, d'autre part, des processus de *vieillessement*.

La présence de *microstructures fantômes* de l'alliage, la mise en évidence de circuits de diffusion rapide, la répartition identique de certains constituants chimiques dans l'une et l'autre structure de corrosion soulignent l'importance des processus de transport d'espèces à travers les pdc. Pour comprendre les mécanismes de corrosion, il est alors indispensable de raisonner en termes de transfert de masse et non plus en fonction des mécanismes interfaciaux de corrosion d'un métal *nu*. L'ensemble des processus de transfert de masse par ou à travers les pdc déjà formés sera regroupé sous le terme de **mécanisme de régulation**. Il en résulte que selon la nature du (ou des) constituant(s) chimique(s) qui contrôlera(ont) la vitesse de corrosion de l'alliage, un des deux types de structures précédemment décrit sera obligatoirement observé. Pour un même milieu corrosif, le mécanisme de régulation doit alors comprendre au moins deux modes :

- le premier, conduisant à la structure du 1er type, se caractérise par l'absence de pdc du cuivre au sein des couches internes de corrosion (à l'échelle du μm).

- le second, aboutissant à la structure du 2nd type, se traduit à la fois par une accumulation d'ions chlorure au niveau de l'interphase alliage sain/zone corrodée et par la présence de pdc du cuivre en contact avec des pdc à teneur élevée en étain au niveau interne. L'attaque de l'alliage est plus importante par rapport au mode précédent.

Ceci revient à préciser les constituants chimiques du système susceptibles d'intervenir directement sur le contrôle de la cinétique globale de la corrosion. D'après nos résultats, il ne peut s'agir que des composés chimiques de l'élément cuivre (*ion cuivreux*) et de l'élément chlore (*ion chlorure*), auxquels il faut ajouter l'eau de contact (*eau interstitielle*) et l'oxygène (*anion oxygène*) toujours présents mais non mis en évidence par la microanalyse X. En effet, les composés du sol (composés du Si, P, Ca, Fe, Al pour les principaux) n'ont d'action que sur les couches externes; l'élément étain n'est pas affecté par un phénomène de diffusion en première approximation, et les autres éléments métalliques traces ou mineurs peuvent être considérés comme des constituants secondaires par rapport au cuivre et à l'étain. De plus, la présence d'un électrolyte interstitiel se justifie par le fait que la corrosion ne peut pas s'interpréter en termes de processus diffusionnels à l'état solide; le transport des espèces par ou à travers les pdc nécessite la mise en solution de l'alliage au niveau local et à l'échelle atomique.

Par ailleurs, bien que la formation d'un dépôt de pdc du cuivre ne soit qu'un processus de "*second ordre*", son rôle n'est pas à négliger dans les processus de transfert de masse sous contrôle diffusionnel.

En ce qui concerne la notion de vieillissement, nous avons vu à plusieurs reprises que les couches d'altération se mettaient en place après des durées *courtes* devant la durée totale d'enfouissement - durée estimée entre quelques dizaines et quelques centaines d'années -. L'état de stabilité se caractérise par une vitesse de corrosion quasi-nulle, et donc par une valeur égale à zéro du flux de transport des composés du cuivre vers le milieu corrosif. Une évolution possible des altérations doit alors être considérée : nous appellerons **mécanisme de vieillissement** l'ensemble des interactions physico-chimiques entre l'alliage, la structure corrodée et le milieu corrosif à partir de l'instant où un état de stabilité, pas forcément définitif, a été atteint entre ces trois systèmes. Les modes de vieillissement sont nombreux. Ils peuvent a priori tout

aussi bien affecter les pdc au niveau atomique (réarrangements de défauts, déshydratation, ...), être la conséquence de tensions internes au sein des composés de corrosion (microfissures avec formation de pdc du cuivre à coefficient d'expansion volumique élevé, ...) ou d'une évolution du milieu corrosif.

Les mécanismes de formation des structures de corrosion des bronzes archéologiques de Fort-Harrouard peuvent se décomposer en un ensemble complexe comprenant :

- 1° un mécanisme de formation des produits initiaux pour lequel la cinétique réactionnelle est dominée par le processus d'activation à la surface : nous l'appellerons mécanisme de base.
- 2° un mécanisme sous contrôle de transfert de masse à travers les pdc déjà formés, conduisant à l'un des deux types de structures cités précédemment : mécanisme de régulation sous contrôle diffusionnel.
- 3° un mécanisme de vieillissement et/ou reprise de la corrosion sous l'action de contraintes internes

Nous avons pu ainsi mettre en évidence un comportement général de la matière qui, d'après une étude critique de la littérature, semble être valide pour de nombreux autres bronzes archéologiques provenant d'environnements corrosifs divers - sols [22],[35],[50],[89] et [119]; milieu marin [41],[42]; milieu atmosphérique urbain [118] -. Une unification des mécanismes de corrosion des alliages Cu-Sn *anciens* est alors envisageable, tandis qu'une compréhension générale des différentes structures observées est possible. Ceci sera développé au chapitre V. Auparavant, au chapitre IV, nous essaierons de mettre en évidence le mécanisme de base et de préciser le comportement à la corrosion de bronzes *modernes* par des méthodes électrochimiques classiques.

CHAPITRE IV

ETUDE ELECTROCHIMIQUE DU COMPORTEMENT A LA CORROSION DE BRONZES DE SYNTHÈSE

Cette étude a été menée selon une approche classique en science de la corrosion. Son but était d'isoler le comportement de l'étain dans le processus de dégradation de l'alliage. Nous avons travaillé sur des bronzes de synthèse, sur de brèves durées de manipulation. Cependant, très vite, il nous est apparu que l'étude d'un matériau métallique "nu" et le temps imparti ne nous permettaient pas de répondre pleinement à cet objectif. En effet, il aurait été souhaitable de développer l'étude du transfert de masse et de charge à l'interface métal-solution, pour différents potentiels de polarisation du métal, en prenant en compte le paramètre temps. De plus, l'absence quasi-totale de données bibliographiques sur la corrosion des alliages cuivre-étain (matériaux peu utilisés dans l'industrie et de plus réputés peu corrodables), la difficulté de reproduire dans le cadre d'une investigation électrochimique les conditions réelles d'enfouissement, nous ont contraint à limiter notre étude au seul comportement des alliages Cu-Sn dans deux électrolytes aqueux standards au voisinage de leur potentiel d'abandon. Les techniques électrochimiques employées sont d'une part les méthodes stationnaires (suivi de l'évolution du potentiel de corrosion au cours du temps, tracé des courbes courant-potentiel), d'autre part la spectroscopie d'impédance électrochimique AC (Courant Alternatif). Enfin on a étudié, en collaboration avec l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, la dissolution potentiostatique d'un bronze de synthèse dans une solution peu agressive (sans chlorures) en milieu aéré, en faisant appel à la spectrométrie d'absorption atomique.

IV.1 CONDITIONS ET METHODES EXPERIMENTALES

IV.1.1 présentation des échantillons - électrodes de travail

Les échantillons utilisés à des fins d'électrode de travail sont de deux types : d'une part des métaux purs - cuivre et étain "puratronic" de Johnson Matthey Chemicals-, et d'autre part deux nuances de bronze de synthèse obtenues sous forme de plaques de 20x24x1 cm, par coulée à la *cire perdue*, à la Fonderie de Coubertin. La composition de ces dernières, déterminées par microanalyse X sur MEB, est donnée ci-après :

	Cu	Sn	Pb	S	(% massique)
Cu 7Sn	91,5	7,0	1,0	0,5	
Cu14Sn	84,5	14,0	1,0	0,5	

Les éléments Pb et S ont été volontairement ajoutés pour obtenir des compositions proches de celles d'un grand nombre de bronzes archéologiques.

Certains des échantillons des deux nuances de bronzes ont subi un recuit d'homogénéisation d'une heure à 490°C sous atmosphère d'argon. Les bronzes ayant servi d'électrode de travail sont donc :

- a : CuSn7 : bronze brut de coulée à 7% massique d'étain
- b : CuSn7 : bronze à 7% massique d'étain recuit 1 heure à 490°C
- 1 : CuSn14 : bronze brut de coulée à 14% massique d'étain
- 2 : CuSn14 : bronze à 14% massique recuit 1 heure à 490°C

Etat métallurgique des échantillons de cuivre et d'étain :

Ils présentent une structure de recuit : grains homogènes, globalement équiaxes. Du fait de leur pureté, ils ne présentent ni inclusion ni hétérogénéité de composition.

Etat métallurgique des échantillons de bronze :

La structure des alliages Cu-Sn, bruts de coulée, est dendritique et biphasée (phase alpha et eutectoïde alpha+delta). L'eutectoïde alpha+delta, en faible quantité pour le bronze à 14% et en quantité négligeable pour le bronze à 7% Sn, est présent au niveau des espaces interdendritiques comme on peut le voir sur les Figs G1 et G2 (page 156). Les alliages contiennent de nombreuses inclusions de sulfure de cuivre, de forme amibaire, réparties sous forme de grappes principalement dans la phase alpha. Les nodules de plomb de dimensions avoisinant la dizaine de μm sont principalement répartis dans les espaces interdendritiques. Les alliages présentent également de nombreuses microporosités et microretassures.

Les échantillons à 7 et 14% Sn, recuits à 490°C, ont une structure similaire aux bruts de coulée. Mais le recuit a permis l'homogénéisation de la phase alpha par l'atténuation des microségrégations au sein de cette même phase. Les phases eutectoïdiques sont, quant à elles, toujours présentes.

IV.1.2 solutions aqueuses électrolytiques

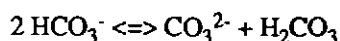
Deux types de solutions aqueuses ont été utilisés. Il s'agit de solutions corrosives standards dont les caractéristiques à 20°C sont données ci-après (tableau IV.1). Nous appellerons ASTM, la solution

comprenant des ions chlorure, et peu agressive, la solution précédente moins les ions chlorure. Les produits chimiques employés sont de qualité R. P. Normapur de la Société Prolabo.

solution	composition	pH		conductivité ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
		aéré	désaéré	
solution ASTM	NaCl, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 (100 mg/l chacun dans de l'eau déminéralisée)	$7,5 \pm 0,1$	$9,0 \pm 0,1$	400 ± 10
solution peu agressive	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 (100 mg/l chacun dans de l'eau déminéralisée)	$7,5 \pm 0,1$	$9,1 \pm 0,1$	200 ± 10

tableau IV.1 : caractéristiques des solutions aqueuses électrolytiques

On a travaillé en solutions aérées d'une part et désaérées d'autre part. Dans ce dernier cas, un barbotage d'azote de qualité U, d'une durée au moins égale à 1 heure, précédait l'immersion de l'électrode dans la solution; la désaération provoque alors un déplacement de l'équilibre :



dans le sens de la formation d'ions CO_3^{2-} en concentration de l'ordre de 0.1 fois la concentration initiale en HCO_3^- des solutions aérées ; il en résulte une augmentation du pH (LAIDANI [114 p.64-67]). Nous avons vérifié expérimentalement que les variations de conductivité et de pH peuvent ici être considérées comme négligeables pour des expériences ne dépassant pas la dizaine d'heures.

IV.1.3 voltampérométrie

Cette méthode expérimentale est désormais classique, aussi nous nous limiterons à ne présenter que les caractéristiques majeures de cette technique dans le cadre de nos expérimentations. On pourra se rapporter pour de plus amples renseignements à BARD et FAULKNER [115 Chapitres 6 et 11.3].

IV.1.3.1 montage expérimental

L'étude voltampérométrique a été réalisée à l'aide d'un montage à trois électrodes. Le montage expérimental comprend :

- un potentiostat (Tacussel type PRT 10-0,5)
- un pilote de potentiel (Tacussel type Servovit)
- un millivoltmètre (Tacussel type MVN 83)
- un enregistreur (Kipp & Zonen BD 40)

- une cellule électrochimique à trois électrodes, d'une contenance utile de 125 cm³, à double paroi permettant de thermoréguler la solution électrolytique ($T=20\pm 2$ °C), et comprenant trois électrodes
- un système de dégazage

Le schéma de montage est représenté sur la Fig. IV.1.

Le potentiel est lu entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. L'intensité du courant est mesurée entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

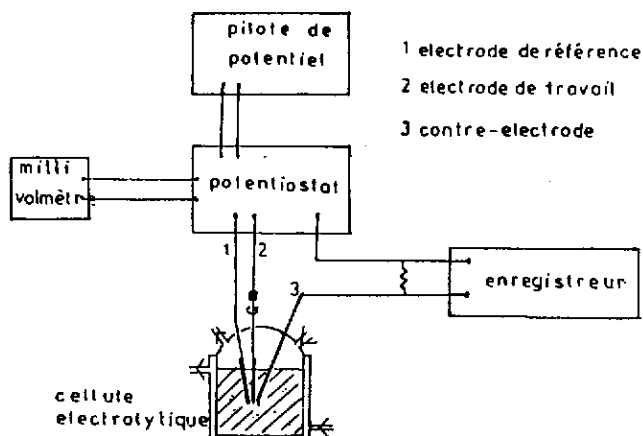


Fig. IV.1 : schéma de montage voltampérométrique

Les électrodes :

a) l'électrode de travail tournante :

L'électrode de travail est constituée de l'un des échantillons décrits au § IV.1.1 (a, b, 1, 2, Cu ou Sn). Chacun des échantillons est usiné sous forme d'un cylindre de 5 mm de diamètre, verni pour éviter les effets de bords lors des mesures (vernis Laconit), puis enrobé dans une résine de type Araldite. Le tout est serti dans un embout en PVDF (marque KEL-F). L'ensemble est monté sur un embout tournant Tacussel type EDI avec un système d'asservissement Controvit.

La surface de travail est donc un disque d'une surface de l'ordre de 0,2 cm². Pour les bronzes, la surface en contact avec l'électrolyte est dans un plan perpendiculaire à la direction de la coulée.

Avant chaque immersion dans une solution corrosive, l'électrode de travail est polie aux papiers abrasifs jusqu'au grade 1200, rincée à l'eau permutée puis nettoyée aux ultra-sons (environ 10 secondes). L'électrode est ensuite séchée par un jet d'air comprimé filtré indirectement appliqué sur sa surface.

b) l'électrode de référence :

Deux types d'électrode de référence ont été utilisés :

- pour les solutions ASTM, nous avons employé une électrode au calomel saturée en KCl (ECS) de type Tacussel (C4), reliée à la cellule par un pont fritté contenant une solution aqueuse de KCl 0,1 M.

- pour la solution peu agressive, nous avons employé une électrode au sulfate mercurieux saturé en sulfate de potassium (ESS) de type Tacussel (S4), reliée à la cellule par un pont frité contenant une solution aqueuse saturée en sulfate de potassium. Ceci afin d'éviter toute contamination de la solution par des ions chlorure qui auraient pu être introduits par l'emploi d'une ECS.

Néanmoins dans l'ensemble du chapitre, les potentiels seront tous donnés par rapport à l'ECS. On rappelle que : $0 \text{ V/ESS} = 0,40 \text{ V/ECS}$, et que : $0 \text{ V/ECS} = 0,241 \text{ V/ENH}$.

c) l'électrode auxiliaire :

Il s'agit d'une électrode de platine Tacussel, formée à son embout d'une plaque d'environ $0,125 \text{ cm}^2$.

IV.1.3.2 mesures et conditions opératoires

Trois types de mesures ont été effectués :

a) étude de l'évolution du potentiel d'abandon au cours du temps ($t < 2$ heures)

L'échantillon (l'électrode de travail) est introduit dans la solution après avoir été préparé comme décrit précédemment. Aucun courant n'est imposé. L'enregistrement de l'évolution du potentiel de l'électrode de travail se poursuit jusqu'à la stabilisation du potentiel de corrosion qui, selon les matériaux métalliques et les solutions, survient après 45 minutes à 2 heures. Au bout de deux heures, dans tous les cas, la variation du potentiel est inférieure à $0,2 \text{ mV}$ par minute.

La vitesse de l'électrode tournante est de 1000 tours/minute soit environ $104,7 \text{ rads/s}$.

b) tracés potentiocinétiques - $I=f(E)$

Les courbes courant-potential ont été enregistrées à partir du potentiel de corrosion stable, soit vers le domaine cathodique soit vers le domaine anodique. La vitesse de balayage est de 1000 mV/heure . La vitesse de rotation de l'électrode de travail est toujours de 1000 tours/minute.

Par convention, le domaine anodique est défini comme étant celui des valeurs positives du potentiel, et le domaine cathodique comme étant celui des valeurs négatives du potentiel, par rapport au potentiel de corrosion du métal ou de l'alliage considéré.

c) dissolution d'un bronze au cours du temps

Un bronze à 7% Sn a été polarisé anodiquement à $400 \mu\text{A/cm}^2$ pendant plusieurs jours dans la solution aérée "peu agressive". Le but étant de montrer que la vitesse de dissolution du cuivre est supérieure à celle de l'étain, différents prélèvements de la solution ont été effectués au cours du temps. Les teneurs en Cu et Sn ont ensuite été dosées par spectrométrie d'absorption.

IV.1.4 Mesures d'impédance AC

IV.1.4.1 Intérêt et théorie simplifiée de l'impédance électrochimique

La mesure de l'impédance d'électrode en fonction de la fréquence est aujourd'hui d'usage courant pour la détermination des mécanismes réactionnels à l'interface métal/solution. Cette méthode consiste en l'analyse de la réponse en fréquence d'une grandeur Y (ici le potentiel d'électrode E) à une perturbation sinusoïdale d'une grandeur X (ici l'intensité I). Cette technique se trouve ainsi être plus sensible que les mesures stationnaires conventionnelles. De plus, les perturbations étant de faible amplitude, les processus à l'électrode ne sont que très légèrement perturbés. L'analyse des diagrammes d'impédance permet de modéliser l'interface électrode/électrolyte par un circuit électrique "équivalent" dont chaque composant est corréléable à un processus physico-chimique (transfert de charge, diffusion, ...) ou à un état de la surface de l'électrode (porosité, film, ...). En ce qui concerne les alliages Cu-Sn, une seule référence scientifique (TAYLOR et MAC LEOD [42]) mentionne l'emploi de cette méthode, pour une solution d'eau de mer.

Nous donnons ici le principe simplifié de l'impédance électrochimique. Nous nous référerons principalement à BARD et FAULKNER [115], à GABRIELLI [116] et à KEDDAM [117].

On définit l'impédance complexe électrochimique, pour une fréquence donnée f de la perturbation sinusoïdale, par :

$$Z(f) = \left(\frac{d\tilde{E}}{d\tilde{I}} \right)_f$$

\tilde{E} et \tilde{I} étant les grandeurs complexes associées à E et I .

En mode galvanostatique, on impose $I = I_0 + \Delta I \cdot e^{j\omega t}$; le potentiel d'électrode E répondra avec un déphasage φ par rapport à I , selon $E = E_0 + \Delta E \cdot \sin(\omega t + \varphi)$ (avec $\omega = 2\pi f$ en rad/s). On aura donc :

$$Z(f) = Z(\omega) = \text{Re}(Z) + j \cdot \text{Im}(Z) = [\Delta E \cdot e^{j(\omega t + \varphi)}] \cdot [\Delta I \cdot e^{j\omega t}]^{-1}$$

Considérons la courbe $I=f(E)$ idéale suivante :

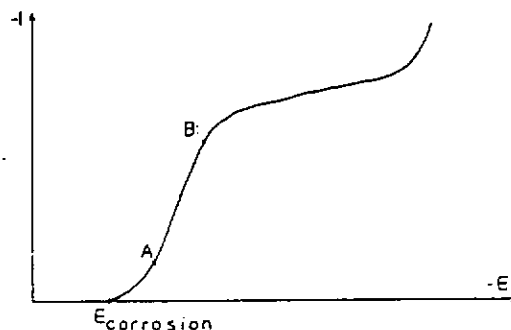


Fig IV.1bis : courbe intensité-potential cathodique pour un système électrochimique réversible idéal $C \rightleftharpoons D$. En A réaction électrochimique prépondérante, en B processus diffusionnel prépondérant.

Le système interface-solution peut alors être représenté en première approximation par le circuit électrique de la Fig. IV.2

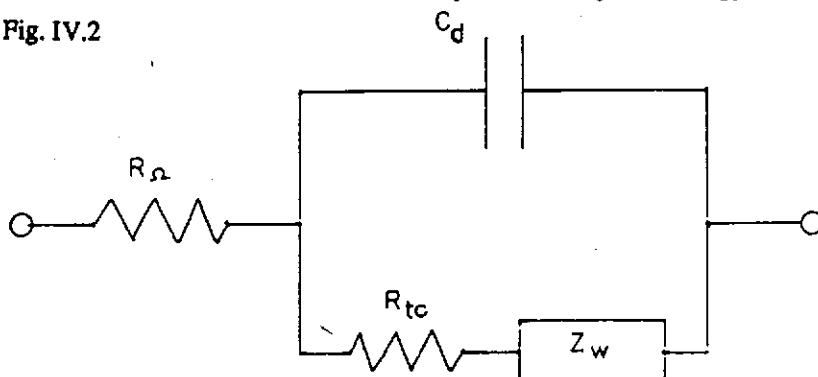


Fig IV.2 : circuit électrique équivalent correspondant à un système électrochimique idéal.

R_{Ω} représente la résistance de l'électrolyte, R_{tc} la résistance de transfert de charge, C_d la capacité de la couche diffuse, et Z_w l'impédance diffusionnelle de Warburg.

Au point A (transfert de charge prépondérant), le diagramme d'impédance en représentation de Nyquist a l'allure de la Fig. IV.3

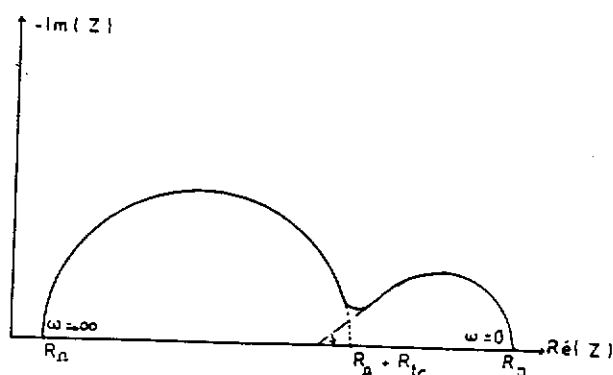


Fig IV.3 : représentation dans le plan de Nyquist du circuit équivalent à la Fig. IV.2 (processus de transfert de charge prépondérant).

Inversement, au point B (processus diffusionnel prépondérant), le diagramme obtenu a l'allure de la Fig. IV.4.

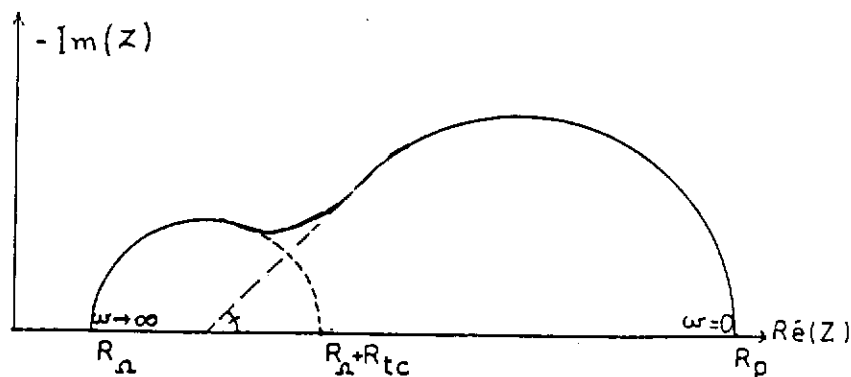


Fig. IV.4 : diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist (cf Fig. IV.2).

La première boucle (HF) correspond au transfert de charge. Elle permet de déterminer R_{Ω} et R_{tc} . La fréquence à son sommet donne la capacité de double couche selon :

$$C_d = [\omega_{max} \cdot R_{tc}]^{-1} = [2\pi \cdot f \cdot R_{tc}]^{-1}$$

La seconde boucle (BF) correspond au processus de diffusion et débute par une portion de droite faisant un angle de 45° . La fréquence à son sommet vérifie :

$$f = [2,5 D] \cdot [2\pi \cdot \delta_N^2]^{-1} \quad \text{avec : } \delta_N : \text{l'épaisseur de la couche de diffusion de Nernst}$$

D : le coefficient de diffusion de l'espèce corrosive.

On définit la résistance de polarisation R_p correspondant à l'état stationnaire ($\omega=0$) par :

$$R_p = \left(\frac{dE}{dI} \right)_{(f=0)}$$

Remarquons que dans la réalité les diagrammes d'impédance électrochimique sont beaucoup plus complexes. Par exemple, un film semi-conducteur (oxyde par exemple), formé à la surface du métal, introduit dans le circuit électrique de nouvelles capacités dues à des charges superficielles d'espace. D'autre part, dans certains cas (dissolution anodique de certains métaux [116]), un phénomène inductif peut apparaître; celui-ci se traduit dans le plan de Nyquist par une boucle BF située dans le cadran $(+Re(Z), +Im(Z))$.

IV.1.4.2 conditions opératoires

L'ensemble du dispositif de mesure est représenté schématiquement sur la Fig. IV.5.

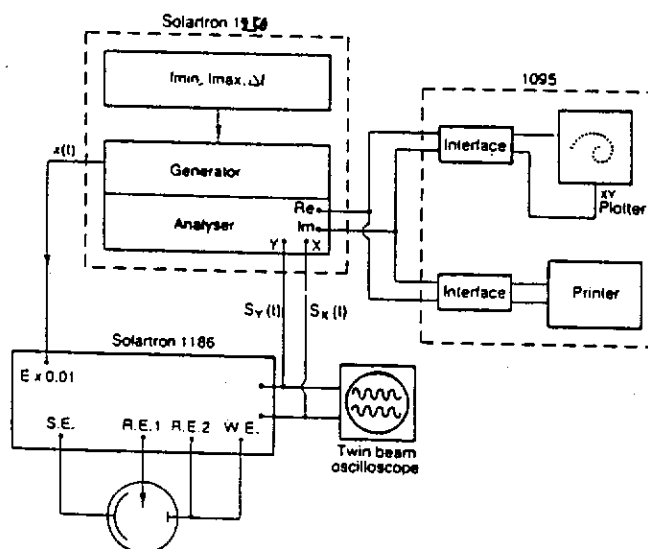


Fig. IV.5 : système de mesure d'impédances AC d'après GABRIELLI [116].

L'ensemble des mesures a été effectué en mode galvanostatique à $I=0 \mu A$.

L'ensemble des mesures a été effectué en mode galvanostatique à $I=0 \mu\text{A}$.

Le montage comprend :

- un analyseur de réponse en fréquence Solartron 1250
- une interface électrochimique Solartron Enertec 1186
- un oscilloscope pour la visualisation des signaux
- une table traçante
- une cellule électrochimique à trois électrodes (la même que précédemment)

L'électrode de travail est préalablement immergée dans l'électrolyte pendant deux heures jusqu'à stabilisation du potentiel d'abandon. Elle est ensuite polarisée à l'intensité constante $I_0=0 \mu\text{A}$, c'est à dire au potentiel de corrosion. Le générateur d'impulsions sinusoïdales impose un courant $\Delta I \cdot \sin(\omega t)$ de faible amplitude. La réponse en potentiel $\Delta E \cdot \sin(\omega t + \phi)$ est amplifiée puis envoyée au corrélateur de l'analyseur de fonction de transfert qui calcule l'impédance $Z(f)$.

Les mesures ont été faites, selon des fréquences décroissantes, dans une gamme allant de 50 kHz à 5 mHz. L'intégration du signal se fait sur 250 cycles en hautes fréquences (jusqu'à 1 Hz) et sur 15 cycles en basses fréquences. L'intégration a été faite après 50 cycles de stabilisation en hautes fréquences et après 5 cycles en basses fréquences. L'amplitude du signal sinusoïdal varie entre $\pm 0,5 \mu\text{A}$ et $\pm 0,2 \mu\text{A}$ selon les solutions. La vitesse de rotation de l'électrode de travail est de 1000 révolutions par minute. Les diagrammes ont été enregistrés 2 heures après l'immersion. Les tracés effectués après des temps d'immersion supérieurs à 2 heures, par manque de répétabilité, ne seront pas présentés.

IV.2 RESULTATS

IV.2.1 Evolution du potentiel d'abandon en fonction du temps ($t < 2$ heures)

Les enregistrements de l'évolution du potentiel d'abandon jusqu'à un état quasi-stationnaire ne permettent d'avoir qu'une idée générale du comportement des matériaux étudiés.

En première approximation, l'ensemble des bronzes (a, b, 1 et 2) a un comportement proche de celui du cuivre : accroissement rapide du potentiel vers les valeurs positives, puis stabilisation et obtention d'un potentiel quasi-stationnaire après des durées d'immersion toujours inférieures à 1 heure. Ces potentiels de corrosion stables sont proches de celui du cuivre. Ceci correspond à la formation d'un film passif en surface. Cependant, quelques différences de comportement entre le cuivre et les alliages Cu-Sn sont observées. Elles se traduisent par une évolution différente des potentiels d'abandon au cours des vingt premières minutes :

- en milieu aéré, pour le cuivre, le potentiel croît toujours uniformément vers une valeur constante, alors que pour les alliages Cu-Sn l'évolution du potentiel peut être de nature complexe et les courbes peuvent présenter plusieurs points d'inflexion.
- en milieu désaéré, à la différence du cuivre, les courbes $E=f(t)$ des alliages Cu-Sn ne correspondent pas toujours à un phénomène d'anoblissement de l'électrode mais au contraire le potentiel d'abandon décroît jusqu'à une valeur stationnaire. On admet généralement que l'anoblissement correspond à l'édification d'une couche protectrice du fait que celle-ci a souvent un potentiel supérieur.

Le tableau suivant présente les potentiels de corrosion de l'ensemble des échantillons en fonction des différents électrolytes.

tableau IV.2 : potentiel de corrosion des échantillons dans les différents électrolytes (après 120 minutes d'immersion) - moyenne des valeurs et dispersions sur deux ou trois courbes.

SOLUTION		potentiel d'abandon (mV/ECS)					
		Cu (cuivre)	a (Sn7 brut)	b (Sn7 recuit)	1 (Sn14 brut)	2 (Sn14 recuit)	Sn (étain)
aérée	ASTM (avec chlorures)	-43 ± 2	-49 ± 6	-37 ± 5	-60 ± 12	-94 ± 3	-566 ± 73
	"peu agressive" (sans chlorures)	-21 ± 10	-33 ± 12	-44 ± 11	-50 ± 10	-62 ± 17	-584 ± 150
désaérée	ASTM (avec chlorures)	-166 ± 54	-236 ± 27	-218 ± 19	-329 ± 20	-239 ± 30	-590 ± 210
	peu agressive (sans chlorures)	-174 ± 53	-211 ± 12	-208 ± 10	-233 ± 45	-210 ± 35	-500 ± 280

Du tableau IV.2, on relève les points suivants :

- en présence d'oxygène, les potentiels du cuivre et de ses alliages ont des valeurs plus positives du fait de la réduction de l'oxygène à la surface d'une part, et du fait de l'augmentation de pH dans les solutions désaérées par rapport aux solutions aérées (processus connus par ailleurs). En milieu désaéré, il faut souligner la dispersion des résultats, qui traduit une évolution dans le temps de la surface et de la nature du film formé. Par ailleurs, il est à noter que l'absence d'oxygène n'empêche pas la formation d'une couche d'oxyde cuivreux [62].

- l'addition d'étain au cuivre devrait entraîner une diminution du potentiel. Ce phénomène est observé ici à des degrés variables selon la nature des échantillons. D'une manière générale, en milieu désaéré, les bronzes évoluent vers des valeurs négatives. Par ailleurs, le métal étain a un potentiel

d'abandon, bien que non répétable, nettement inférieur à celui du cuivre. La non répétabilité traduit l'importance de l'état de surface de l'électrode d'étain, difficilement maîtrisable.

- **l'effet des ions chlorure** n'est pas très clair. En milieu aéré, on observe néanmoins une déstabilisation du film d'oxyde de surface pour les bronzes et le cuivre qui se traduit par une évolution discontinue ou continue du potentiel d'abandon vers des valeurs plus négatives; alors que pour l'étain pur, en milieu aéré ou désaéré, l'évolution du potentiel d'abandon au cours du temps ne dépend pas de la présence des ions chlorure. Les ions chlorure ont donc pour effet de déstabiliser la couche d'oxyde de cuivre existant sur le cuivre et sur les bronzes.

- **l'influence du recuit d'homogénéisation** sur les bronzes à 7% et 14% d'étain (échantillons b et 2) se traduit par :

- un état quasi-stationnaire plus rapidement atteint par rapport au brut de fonte de même composition.
- un état quasi-stationnaire souvent moins perturbé (moindres fluctuations du potentiel d'abandon surtout en milieu ASTM) et un comportement général plus reproductible.

IV.2.2 courbes potentiocinétiques $I=f(E)$

Les résultats de voltampérométrie seront présentés à partir des courbes cathodiques et anodiques en milieu aqueux peu agressif désaéré. Ensuite, nous considérerons successivement l'effet de l'oxygène (milieu peu agressif aéré), celui des ions chlorure (milieu ASTM désaéré), et enfin l'action de l'oxygène et des ions chlorure (milieu ASTM aéré). Dans le cadre de ce travail, il n'a pas été nécessaire d'effectuer les corrections de chute ohmique pour la compréhension générale des principaux phénomènes observés; bien que la résistance du circuit soit importante - de l'ordre de 200 Ohm.cm² pour les solutions ASTM et de 800 Ohm.cm² pour les solutions peu agressives -.

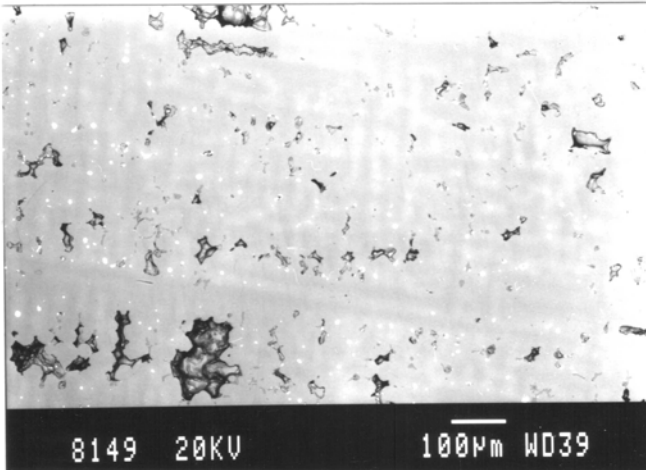
IV.2.2.1 milieu aqueux désaéré peu agressif (sans Cl⁻)

Nous décrirons brièvement les tracés $I=f(E)$, tout d'abord du côté cathodique puis du côté anodique, en partant dans chaque cas du potentiel de corrosion. Ensuite nous présenterons les états de surface observés après le balayage anodique.

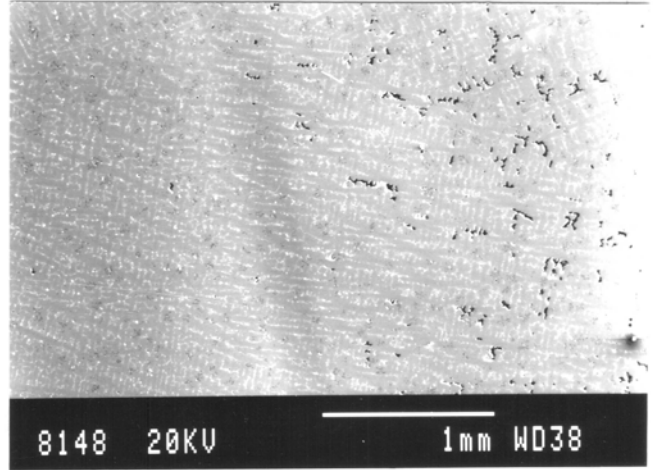
Les courbes $\log(I)=f(E)$ cathodiques puis anodiques sont reportées respectivement sur les Figs. IV.6 et IV.7 page 159, pour les six échantillons.

On s'est heurté, au cours des tracés potentiocinétiques, à un problème de répétabilité fréquent dans les études de corrosion. Si les différents phénomènes électrochimiques se produisent toujours sensiblement au même potentiel, l'intensité des pics, la hauteur des paliers ne sont pratiquement jamais rigoureusement identiques sur plusieurs enregistrements réalisés, a priori, dans les mêmes conditions. Pour les bronzes brut de fonte, dont les hétérogénéités microstructurales et de composition sont très importantes, ce problème peut pas être négligé. Nous y reviendrons par la suite.

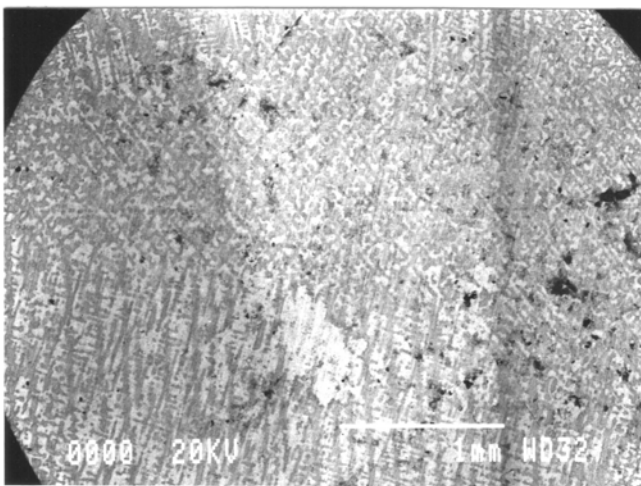
PLANCHE G - Figs. G1 à G6 : microstructure et état de surface des électrodes



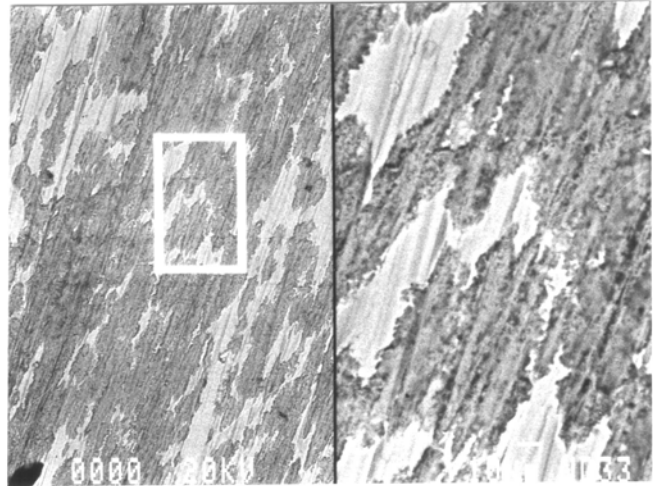
G1



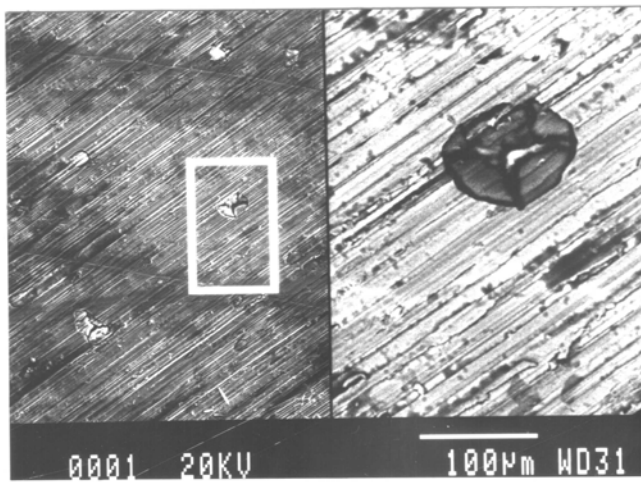
G2



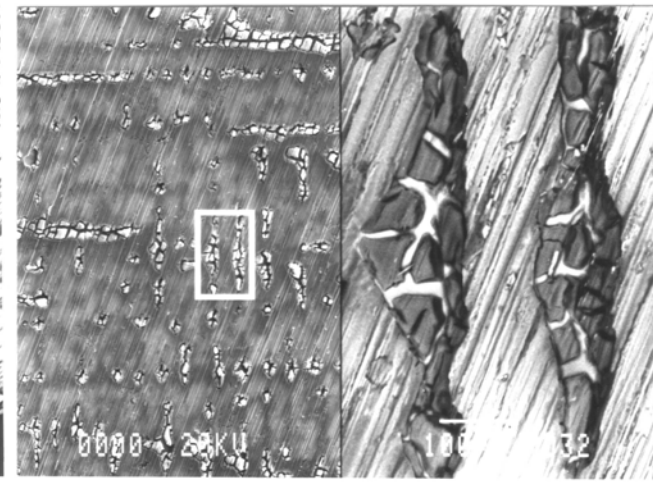
G3



G4



G5



G6

Légendes de la PLANCHE G

Fig. G1 : bronze de synthèse à 7% Sn brut de coulée. Coupe métallographique parallèle à la direction de coulée. MEB électrons rétrodiffusés. En blanc, les inclusions de plomb. A noter les nombreuses porosités au niveau des espaces interdendritiques. La différence de contraste (gris clair - gris sombre) résulte des microségrégations liées à la coulée.

Fig. G2 : bronze de synthèse à 14% Sn brut de coulée. Coupe métallographique parallèle à la direction de la coulée. MEB électrons rétrodiffusés. Structure dendritique biphasée : en clair l'eutectoïde alpha+delta, en gris la phase alpha, en noir les porosités interdendritiques.

Après balayage anodique en milieu aqueux peu agressif aéré, MEB électrons rétrodiffusés :

Fig. G3 : électrode de bronze Sn7 recuit (échantillon b).

Fig. G4 : électrode de cuivre. La répartition des zones d'attaque n'est pas ici à rattacher à une microségrégation de l'alliage comme pour la Fig. G3.

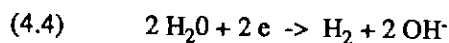
Fig. G5 : électrode de bronze Sn14 recuit (échantillon 2).

Fig. G6 : électrode de bronze Sn7 (échantillon a), après balayage anodique en milieu aqueux peu agressif aéré. MEB / à gauche : électrons secondaires / à droite (zoom) : électrons rétrodiffusés. On remarquera l'influence de la microstructure de l'alliage (effet des microségrégations) sur l'ampleur et la répartition des zones d'attaques. A droite, les pdc gris ont des rapports massiques Cu/Sn de l'ordre de 1, les "filets blancs" ont une composition proche de celle de l'alliage de base.

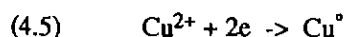
a) résultats (milieu aqueux peu agressif désaéré) :

A partir des courbes cathodiques de la Fig. IV.6, nous observons des différences de comportement selon les matériaux métalliques. En partant du potentiel de corrosion et vers les valeurs négatives du potentiel :

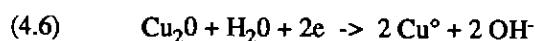
- la courbe cathodique du cuivre débute par un courant de faible intensité (de l'ordre de quelques dixièmes de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), suivi de la réduction d'une espèce à partir d'un potentiel de -350 mV/ECS, à laquelle succède un palier de diffusion de faible densité de courant (environ $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). La réduction de l'eau avec dégagement d'hydrogène gazeux se produit à partir de -1100 mV/ECS, selon :



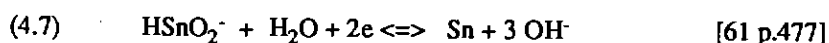
Par rapport à d'autres travaux (par exemple [61], [62]) les résultats sont cohérents; ils s'accordent avec les valeurs des potentiels oxydo-réducteurs des espèces. La première vague, près de E_{cor} correspond à la réduction en surface des ions cuivriques en solution :



tandis que la seconde vague peut être attribuée à la réduction de l'oxyde cuivreux en Cu° :



- le potentiel de corrosion de l'étain est probablement fixé par la teneur en ion Sn(II) - ici, en milieu alcalin, il s'agit principalement de l'ion bistannite - passés en solution selon une réaction du type :



La courbe cathodique de l'étain montre l'existence d'un courant initial de très faible intensité sur un domaine de potentiel de l'ordre de 200 à 300 mV, suivi de deux vagues à -710 et vers -860 mV/ECS (la deuxième étant d'intensité légèrement supérieure à la première). La pente très élevée au début de la première vague indique la réduction d'un oxyde SnO ou SnO_2 (thermodynamiquement, à $\text{pH} = 9$ et à des potentiels inférieurs à -600 mV/ECS, l'oxyde stable est SnO_2 anhydre). En effet, le très faible courant entre E_{cor} et la première vague de réduction peut alors s'expliquer par la présence d'oxyde d'étain à la surface, qui limite la réduction des espèces au potentiel de corrosion et par là même diminue la densité de courant. La deuxième vague mal résolue correspond probablement à la réduction de l'oxyde stanneux et aussi à la réduction d'espèces de la solution n'ayant pas pu se réduire du fait de la présence de l'oxyde stannique en surface.

La réduction de l'eau selon la réaction (4.4) s'observe à partir de -1,35 V/ECS. La surtension de réduction de l'eau sur l'étain est supérieure à celle observée sur le cuivre, résultat connu par ailleurs.

- les courbes cathodiques des bronzes présentent certaines analogies avec celle du cuivre. Ceci peut se justifier par la faible proportion d'étain dans les alliages.

La réduction d'espèces démarre à des potentiels cathodiques très voisins de celui du cuivre.

La première vague, attribuée pour le cuivre à la réduction des ions cuivriques en solution, est cependant plus importante que celle observée dans le cas du cuivre. Ceci signifie que dans les alliages, au potentiel de corrosion, le cuivre se dissout dans une proportion plus importante.

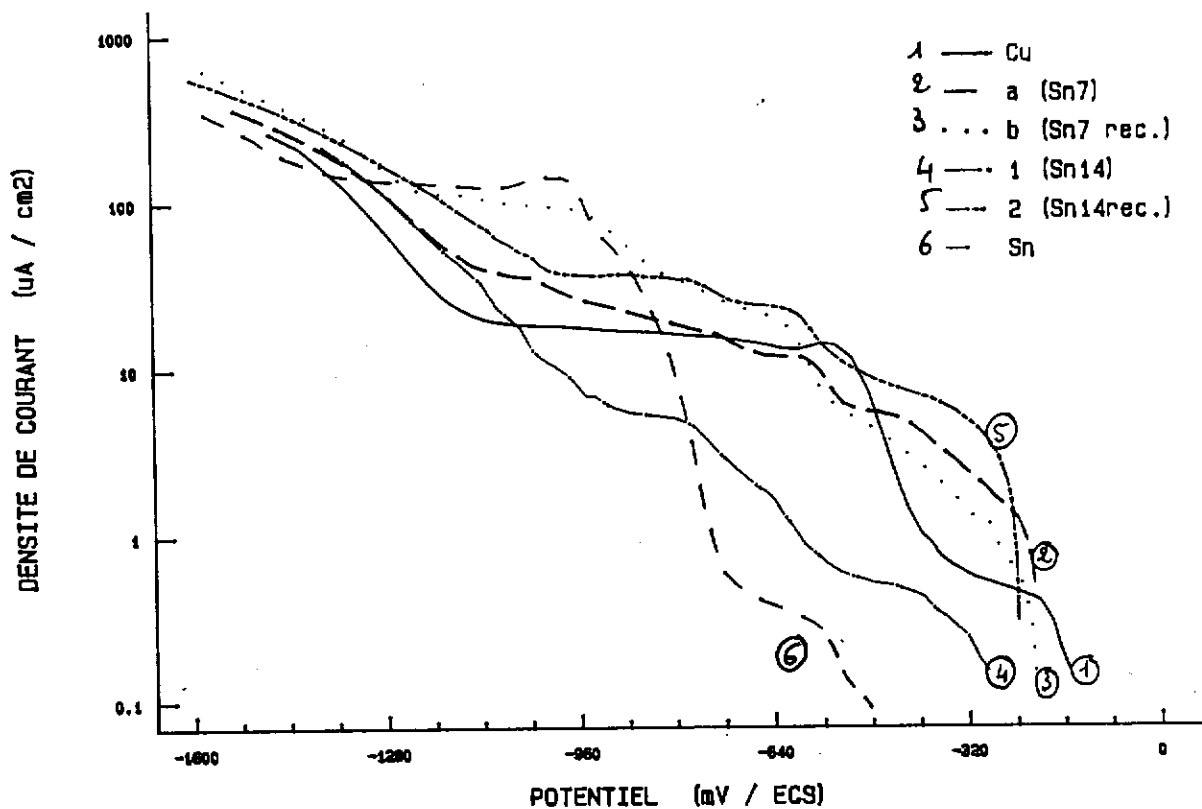
En ce qui concerne la deuxième vague, correspondant à la réduction de l'oxyde cuivreux, la densité de courant au maximum est équivalente à celle enregistrée sur le cuivre. La formation d'oxyde cuivreux sur les bronzes, au potentiel de corrosion, ne serait donc pas empêchée par la présence d'étain.

Par contre, le palier de diffusion observé sur le cuivre, n'est pas aussi nettement observé dans le cas des alliages. En effet dans ce cas, nous voyons une succession de paliers de réduction, plus ou moins bien définis, qui correspondent à la présence de composés d'étain en surface d'une part et à celle des éléments ajoutés dans l'alliage d'autre part, sans que l'on puisse vraiment préciser la nature de ces phénomènes.

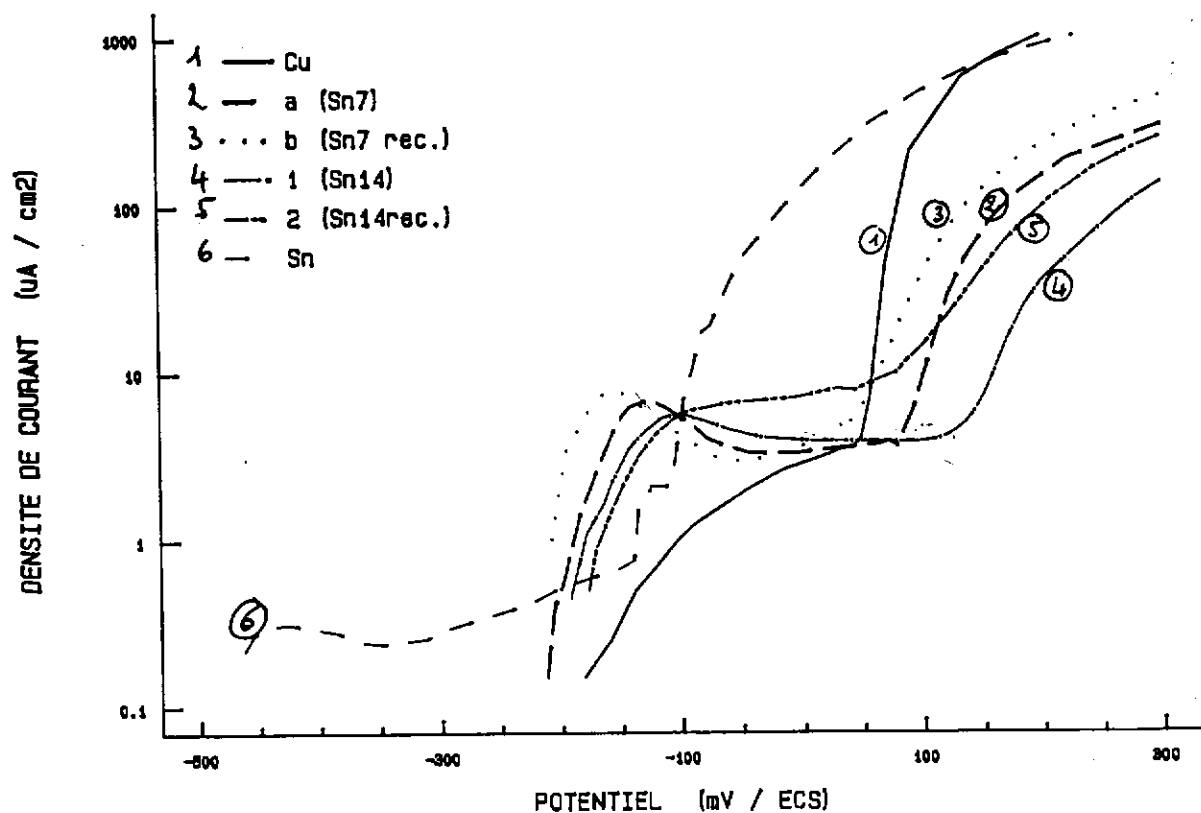
Enfin, la réduction de l'eau se produit à des valeurs de surtension légèrement plus faibles que pour le cuivre pur.

Fig. IV.6 (en haut) et Fig. IV.7 (en bas) : tracés potentiocinétiques des 6 échantillons étudiés - milieu aqueux "peu agressif" désaéré.

polarisation cathodique
MILIEU AQUEUX DESAERE -PEU AGRESSIF-



polarisation anodique
MILIEU AQUEUX DESAERE -PEU AGRESSIF-



Par ailleurs, il faut remarquer le cas particulier de l'alliage à 14% Sn brut de coulée, qui se distingue des autres, et dont le comportement se rapproche de celui de l'étain. Cependant, de par la nature des bronzes utilisés, il est difficile de préciser plus avant leur comportement.

Les courbes anodiques en milieu peu agressif désaéré (Fig. IV.7), à partir du potentiel de corrosion, montrent que :

- pour le cuivre, il se produit tout d'abord un phénomène d'oxydation de faible densité de courant lié à la dissolution du cuivre puis à la croissance d'un film d'oxyde cuivreux à la surface. De + 40 à + 80 mV/ECS, la densité de courant croît exponentiellement avec le potentiel, il y a oxydation du cuivre en cuivre (II) (pente de l'ordre de -30 mV/décade log). Pour des valeurs supérieures du potentiel, on observe une augmentation brutale du potentiel et la formation d'oxyde cuivrique.

- pour l'étain, sur un large domaine de potentiel, on observe que l'électrode est idéalement polarisable, ceci étant probablement dû à la présence d'un film d'oxyde stannique. La passivité de l'étain est alors très importante, le film d'oxyde jouant le rôle d'isolant de l'alliage (comportement totalement différent de celui de l'oxyde cuivreux vis à vis du cuivre). A partir de -140 mV/ECS la densité de courant croît avec le potentiel : il y a rupture du film d'oxyde puis oxydation des ions Sn^{2+} en Sn^{4+} ($E^\circ = -91 \text{ mV/ECS}$) et enfin dissolution de l'alliage.

- pour les bronzes, nous n'observons pas le palier de passivité de l'étain pur, malgré la présence d'étain (même en faible quantité). Par contre, nous observons l'oxydation d'une espèce dès le commencement de la courbe, qui plafonne rapidement à une valeur de densité de courant sensiblement équivalente à celle enregistrée pour le cuivre pur. Ceci signifie que par rapport au cuivre, il y a blocage d'une réaction en surface à partir d'un potentiel de l'ordre de -100 mV/ECS : pour les bronzes, le film de surface formé ne peut être assimilé seulement à un oxyde cuivreux pur comme pour le cas du cuivre.

D'autre part, vers les potentiels plus positifs, nous observons une surtension d'oxydation accrue par rapport au cuivre pur : le film de surface précédent est plus résistant à la corrosion que le film d'oxyde cuivreux sur le cuivre pur. Cette résistance semble plus forte pour les bronzes à teneurs élevées en Sn ou brut de fonte.

Du côté anodique, les alliages Cu-Sn sont plus résistants à la corrosion que le cuivre; d'une manière imagée, "tout se passe comme si il y avait addition des effets des oxydes d'étain et du cuivre".

Aspect des électrodes après balayage anodique (milieu aqueux peu agressif désaéré) :

L'électrode de cuivre (Fig. G4 page 156) présente à sa surface des zones tantôt peu altérées, tantôt fortement attaquées. Ces dernières sont noires en microscopie optique et gris sombre en microscopie électronique.

La surface de l'électrode d'étain présente des structures d'attaque localisée importantes. Ces structures sont constituées de pdc brun noir entourés de pdc gris au niveau des bords. Il s'agit probablement d'oxyde stanneux noir, éventuellement hydraté, et d'oxyde stannique (cf tableau II.1).

Pour les deux nuances de bronze, on observe en surface deux types d'aspects caractéristiques d'une attaque différentielle : le premier se caractérise par un éclat doré (couleur du bronze) et parfois rosé, le second s'observe sur des zones de couleur gris sombre au microscope optique et au MEB (Fig. G3 p. 156). Ces dernières sont liées à la microstructure de l'alliage, comme on peut le constater en comparant la Fig. G3 à la Fig. G2 : ces zones d'attaque localisée, grises, correspondent aux arborescences dendritiques.

Pour les alliages de synthèse nous avons également fait des analyses de composition élémentaire afin de mesurer le rapport massique Cu/Sn. Elles ont été effectuées par microanalyse X sur MEB, dans des conditions équivalentes à celles des surfaces corrodées externes des bronzes archéologiques. Pour les bronzes à 7% Sn, la composition moyenne des pdc gris se caractérise par des rapports massiques Cu/Sn de l'ordre de 7 ± 1 , avec des maximums de 2,5 près des bords de l'électrode, alors que dans l'alliage ce même rapport est de l'ordre de 13. Pour les bronzes à 14% Sn, le rapport massique Cu/Sn des pdc gris sombre est de l'ordre de $0,5 \pm 0,3$, alors que dans l'alliage celui-ci est de l'ordre de 6.

Par ailleurs la structure eutectoïdique est nettement visible et ne semble pas affectée par un phénomène d'oxydation.

b) Interprétation :

Les bronzes se comportent globalement comme le cuivre pur, avec cependant les différences suivantes :

- au potentiel de corrosion, une dissolution plus grande d'espèces du cuivre dans la solution;
- la formation d'une couche d'oxyde qui ne peut simplement être assimilée à la couche d'oxyde cuivreux du cuivre pur : du côté anodique, le film passif formé sur les bronzes est plus résistant;
- du côté cathodique, la multiplicité des vagues de réduction des alliages Cu-Sn souligne la formation de nombreuses espèces au potentiel de corrosion, espèces que nous ne pouvons pas définir.

Par ailleurs, du côté anodique, les électrodes sont soumises à une attaque localisée après formation d'un film passif. Ceci signifie que les valeurs de densité de courant observées sur les courbes anodiques aux potentiels élevés ne traduisent pas le phénomène observé. A partir d'un certain potentiel, la surface des électrodes est partiellement bloquée et un facteur correctif de surface devrait alors être introduit.

A cela, il faut ajouter l'étroite corrélation entre les rapports massiques Cu/Sn des produits de corrosion obtenus par polarisation anodique, avec ceux mesurés sur les bronzes archéologiques : ils varient de 7 à 2,5 pour les bronzes à 7%, et sont de l'ordre de 0,5 pour les bronzes à 14% Sn. Cela montre que, tout comme pour les bronzes archéologiques, on met en évidence une dissolution de plus de quatre atomes de cuivre sur cinq.

IV.2.2.2 effet de l'oxygène (milieu aqueux aéré peu agressif)

Rappelons au préalable que pour l'ensemble des bronzes et pour le cuivre, la présence d'oxygène provoque un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs positives, ceci n'étant pas vrai pour l'étain pur.

Les courbes $I=f(E)$ pour les balayages cathodiques et anodiques sont respectivement reportées sur les Figs. IV.8 et IV.9. Comme précédemment, nous étudierons d'abord les tracés cathodiques puis ensuite les courbes anodiques, et ce à partir du potentiel de corrosion.

Du côté cathodique, la réduction de l'oxygène sur les électrodes s'ajoute à toutes les vagues de réduction précédemment observées en milieu désaéré.

Pour le cuivre, nous observons deux vagues de réduction. La première, liée à la réduction des ions cuivriques passés en solution, est similaire à celle enregistrée en milieu désaéré. La seconde vague, à partir de -300 mV/ECS, correspond à la réduction de l'oxygène en OH^- et est suivie du palier de réduction de l'oxygène, qui masque la réduction de l'eau.

Pour l'étain, nous observons une augmentation brutale de la densité de courant à partir de -500 mV/ECS. Ceci correspond à la réduction simultanée de la couche d'oxyde d'étain de surface et de l'oxygène. Il en résulte que la couche d'oxyde est extrêmement isolante et qu'il est nécessaire de la réduire pour observer la réduction de l'oxygène. La densité de courant du palier de diffusion de l'oxygène (à partir de -1100 mV/ECS) est équivalente à celle du plateau enregistré pour le cuivre.

Le comportement de l'ensemble des bronzes se rapproche de celui du cuivre. La première vague de réduction correspond à la réduction des ions cuivriques passés en solution; il faut remarquer que les densités de courant au niveau des maximums de cette vague sont nettement supérieures à celles pour les mêmes ions en milieu désaéré : en présence d'oxygène, la quantité d'ions cuivriques dissous au potentiel de corrosion est plus importante. En ce qui concerne la deuxième vague liée à la réduction de l'oxygène, nous voyons que la densité de courant est supérieure à celle observée sur le cuivre : O_2 se réduit plus facilement sur les alliages Cu-Sn que sur le cuivre pur.

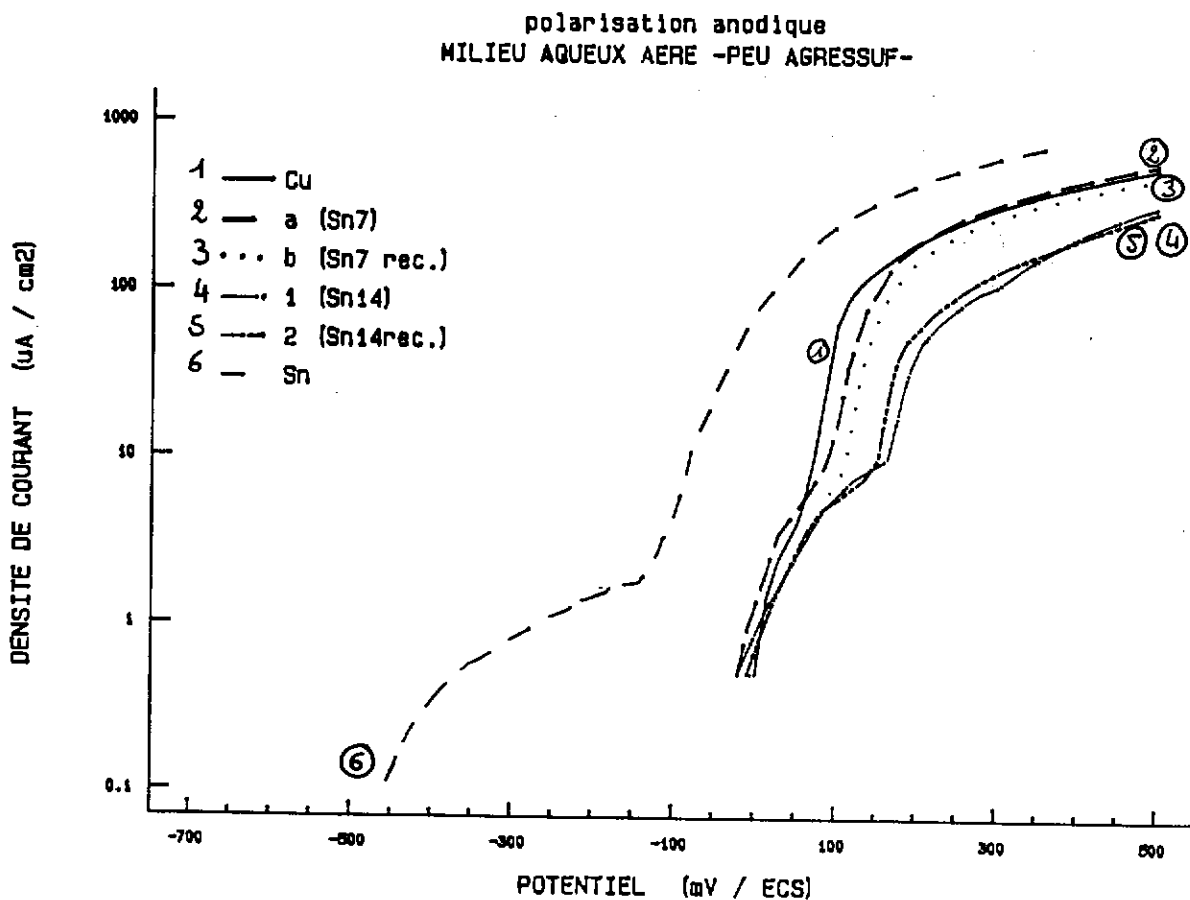
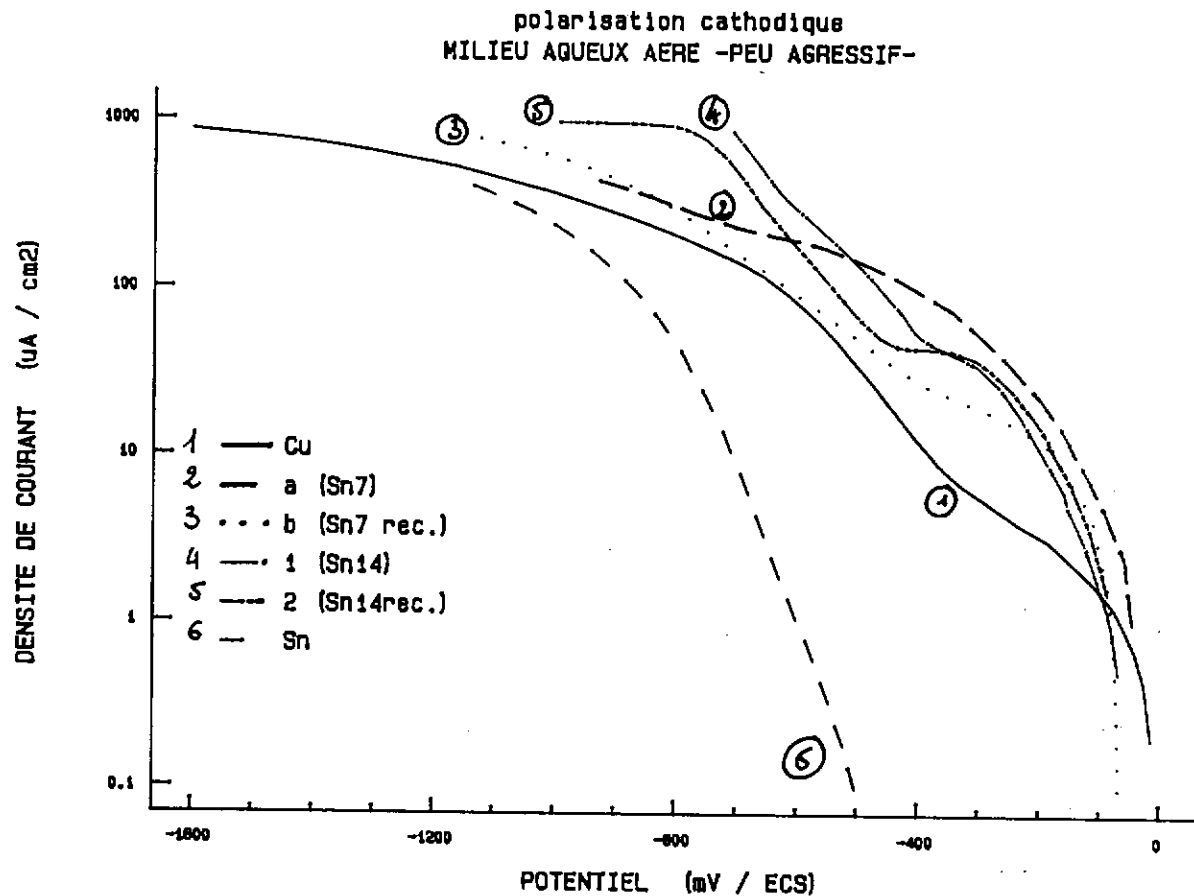
Du côté anodique, par rapport aux courbes en milieu peu agressif désaéré, nous observons que:

- le cuivre se dissout plus facilement : nous n'observons pas de palier entre la première vague, correspondant à l'oxydation du cuivre en ions cuivreux, et la seconde vague liée à l'oxydation en ions cuivriques.

- l'étain a un comportement anodique équivalent à celui précédemment observé : palier de faible densité de courant à partir du potentiel de corrosion, et rupture du film d'oxyde à un potentiel de -130 mV/ECS comme en milieu désaéré. L'oxygène ne modifie pas le comportement de l'étain.

- les bronzes ont un comportement global analogue à celui du cuivre. Mais, tout comme en milieu désaéré, on observe une surtension de dissolution plus importante que celle du cuivre. Elle est d'autant plus grande que la teneur en étain dans l'alliage de base est élevée ou que le bronze est recuit.

Fig. IV.8 (en haut) et Fig. IV.9 (en bas) : tracés potentiocinétiques des 6 échantillons étudiés - milieu aqueux "peu agressif" aéré.



L'observation visuelle des électrodes après oxydation montre des faciès d'attaque similaires à ceux observés en milieu désaéré, comme on peut le constater sur la Fig. G6. Les rapports massiques Cu/Sn sont du même ordre de grandeur que ceux du paragraphe précédent.

Il en résulte qu'en milieu aéré peu agressif, le cuivre se comporte comme un métal "nu" électrochimiquement; au potentiel de corrosion, la couche d'oxyde cuivreux sur le cuivre pur ne se comporte pas comme un oxyde passivant.

Pour l'étain, nous n'observons pas de différence par rapport au milieu désaéré : l'étain se comporte toujours comme un métal idéalement polarisable. Au potentiel de corrosion et sur un large domaine de potentiel, le film d'oxyde d'étain à la surface est très protecteur et *isole*, en quelque sorte, le métal de l'électrolyte.

Les bronzes ont, comme en milieu désaéré, un comportement global similaire à celui du cuivre. Cependant, par rapport au cuivre, la réduction de l'oxygène se produit plus facilement, et, au potentiel de corrosion, la dissolution d'espèces du cuivre est plus importante. De plus, les couches d'oxyde sur les bronzes ont un caractère protecteur légèrement supérieur à celui des couches formées à la surface du cuivre.

En milieu aqueux aéré ou désaéré sans ions chlorure, la corrosion des alliages Cu-Sn ne correspond pas à une *moyenne*, pondérée des rapports des surfaces, des comportements du cuivre et de l'étain. Elle ne semble pas assimilable à un simple couplage galvanique entre l'étain et le cuivre.

IV.2.2.3 rôle des chlorures (milieu 'ASTM')

L'effet des ions chlorure sur la corrosion des bronzes sera décrit et présenté à partir des résultats précédemment obtenus dans la solution *peu aggressive*. On notera que la solution ASTM est en fait une solution *peu aggressive* à laquelle 100 ppm de NaCl (soit 61 ppm de chlorures) ont été ajoutés. Nous étudierons tout d'abord le rôle des ions chlorure en l'absence d'oxygène (milieu ASTM désaéré) puis ensuite en présence d'oxygène (milieu ASTM aéré).

a) milieu ASTM désaéré

Les résultats sont donnés sur la Fig. IV.10 page 166 pour la partie cathodique et sur la Fig. IV.11 page 166 pour la partie anodique.

Les chlorures influent sur la nature des espèces formées au potentiel de corrosion, comme nous l'avons précédemment mentionné au § IV.2.1. Cependant les potentiels de corrosion, en milieu désaéré avec chlorures, restent voisins de ceux relevés en milieu désaéré sans chlorures.

Des courbes cathodiques (Fig. IV.10), nous pouvons dégager les points suivants :

- la présence d'ions chlorure induit un effet déstabilisateur de l'oxyde cuivreux formé à la surface du cuivre : la vague de réduction de l'oxyde cuivreux se produit simultanément à la réduction des ions cuivriques passés en solution et présente un maximum de densité de courant inférieur à celui trouvé dans la solution sans chlorures. De plus, les ions chlorure favorisent la formation d'espèces supplémentaires : le palier de réduction présente vers -910 mV/ECS une vague de réduction supplémentaire liée à une probable formation de composés chlorurés du cuivre;

- les chlorures n'ont pratiquement pas de rôle à la surface de l'étain : les courbes en milieu désaéré avec ou sans chlorures sont peu différentes;

- une nette différence entre les bronzes recuits et bruts de coulée est observée, contrairement à ce qui se passe en milieu désaéré sans chlorures. En ce qui concerne les bronzes brut de fonte, les nombreux pics successifs entre -100 et -550 mV/ECS soulignent la formation de plusieurs composés en quantité importante à la surface. L'accroissement brutal de la densité de courant à partir du potentiel de corrosion semble confirmer que les bruts de coulée sont plus réactifs que les bronzes recuits. Ces derniers ont d'ailleurs un comportement proche de celui du cuivre pour des valeurs de potentiels supérieures à -550 mV/ECS. Par ailleurs, pour l'ensemble des bronzes, la présence d'une vague de réduction importante vers -600 mV/ECS met en évidence la présence d'une espèce supplémentaire liée à la présence des ions chlorure;

- enfin, nous n'observons pas de différence notable pour ce qui est de la réaction de réduction de l'eau par rapport à la solution sans chlorures : la surtension de réduction de l'eau est plus faible pour les bronzes que pour le cuivre pur.

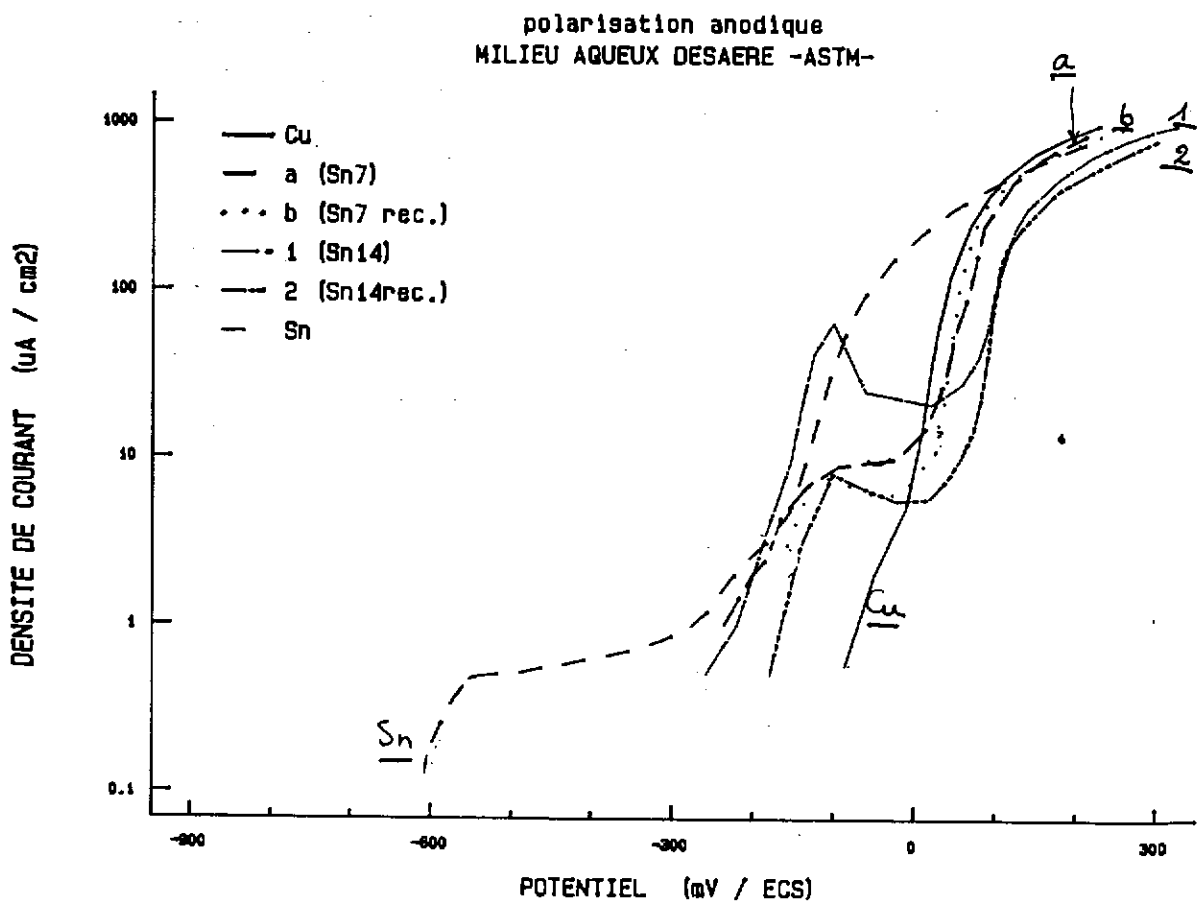
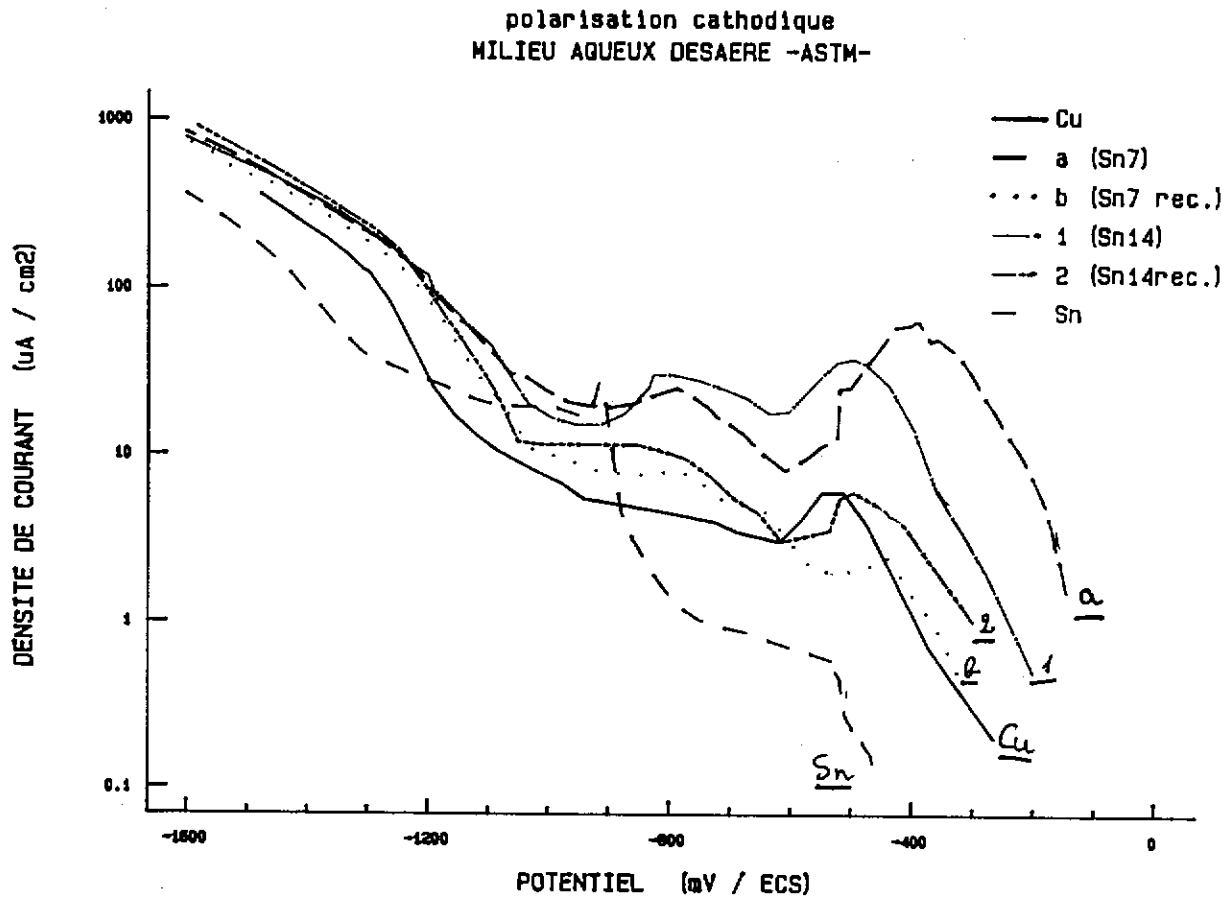
Du côté anodique, Fig. IV.11, nous observons une nette différence entre les comportements de l'étain, du cuivre et des bronzes :

- les ions chlorure ne modifient pas le comportement général de l'étain; ce dernier se comporte toujours comme un métal idéalement polarisable. Le seul effet notable des ions chlorure est le déplacement du potentiel du seuil de dissolution du métal vers des potentiels plus négatifs : la couche passive de surface est donc un peu moins protectrice qu'en milieu sans chlorures.

- en ce qui concerne le cuivre, par rapport au cas de la solution peu agressive, nous n'observons plus de palier entre la première vague d'oxydation du Cu^0 en Cu(I) avec formation d'oxyde cuivreux et la seconde vague correspondant à la dissolution du métal. En présence d'ions chlorure dans la solution, la tendance à la stabilisation de la surface par un film d'oxyde cuivreux n'est pas observée.

- pour les bronzes, à la différence du cuivre pur, on observe un pic d'activité vers -100 mV/ECS lié à la formation d'un film passif, suivi d'un palier de passivation lié au film formé dont le caractère est plus ou moins protecteur. De plus, tout comme en milieu sans chlorure, on voit que le film passif sur les bronzes à 14% présente un caractère plus protecteur que celui recouvrant les bronzes à 7%.

Fig. IV.10 (en haut) et Fig. IV.11 (en bas) : tracés potentiocinétiques pour les 6 échantillons étudiés - milieu aqueux "ASTM" désaéré.



Donc, les ions chlorure diminuent le domaine de passivité des bronzes et accentuent la sensibilité à la corrosion des bruts de fonderie par rapport aux bronzes recuits. Au potentiel de corrosion, les bronzes sont dans un état légèrement actif dans la solution désaérée chlorurée.

L'observation visuelle des électrodes après oxydation montre la présence de nombreux dépôts en surface de couleur verte à bleu-vert. Sous ces dépôts non uniformes, des corrosions localisées de type piqûre sont visualisées sur l'ensemble des échantillons. Ainsi, tout comme en milieu peu agressif désaéré, la surface des bronzes n'est pas homogène et présente deux types d'altération (Figs. G3, G5 et G6 p. 156).

b) milieu ASTM aéré

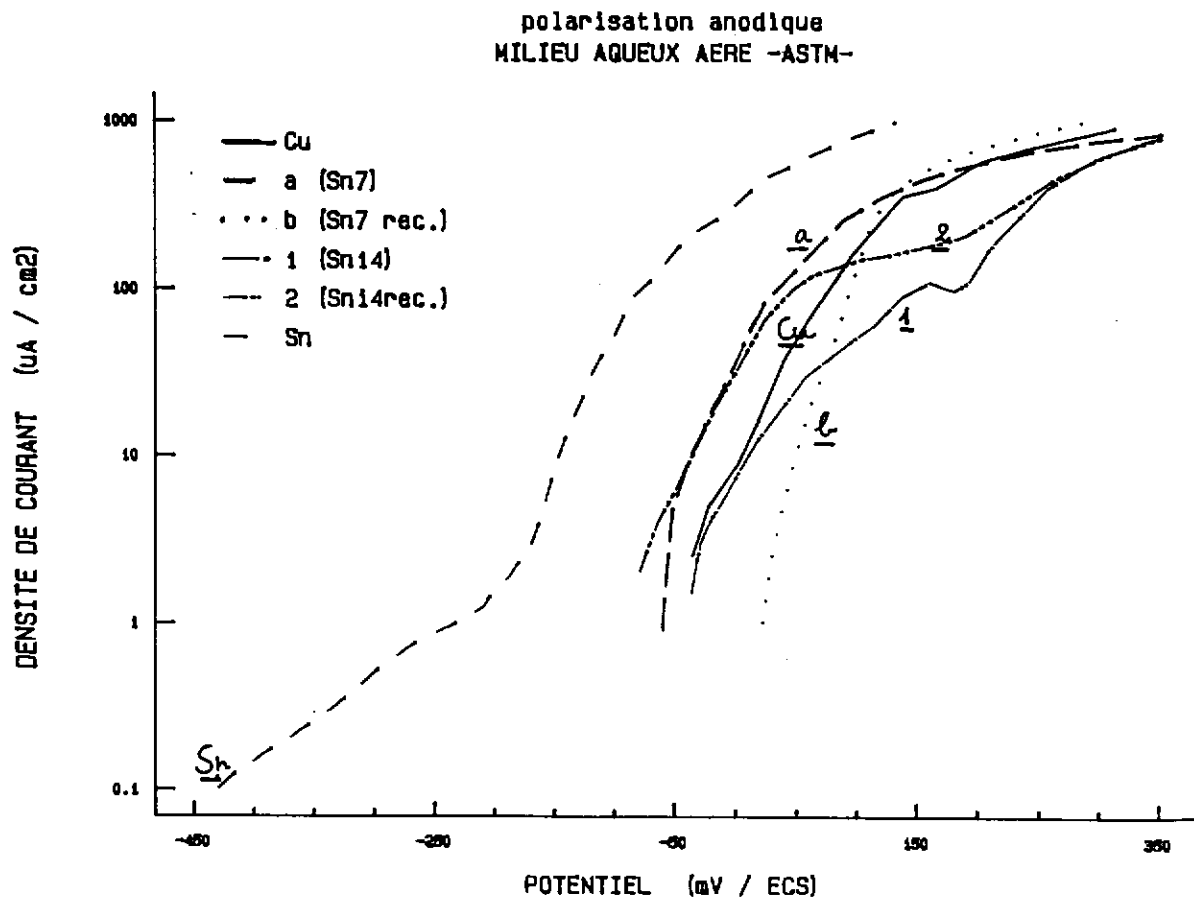
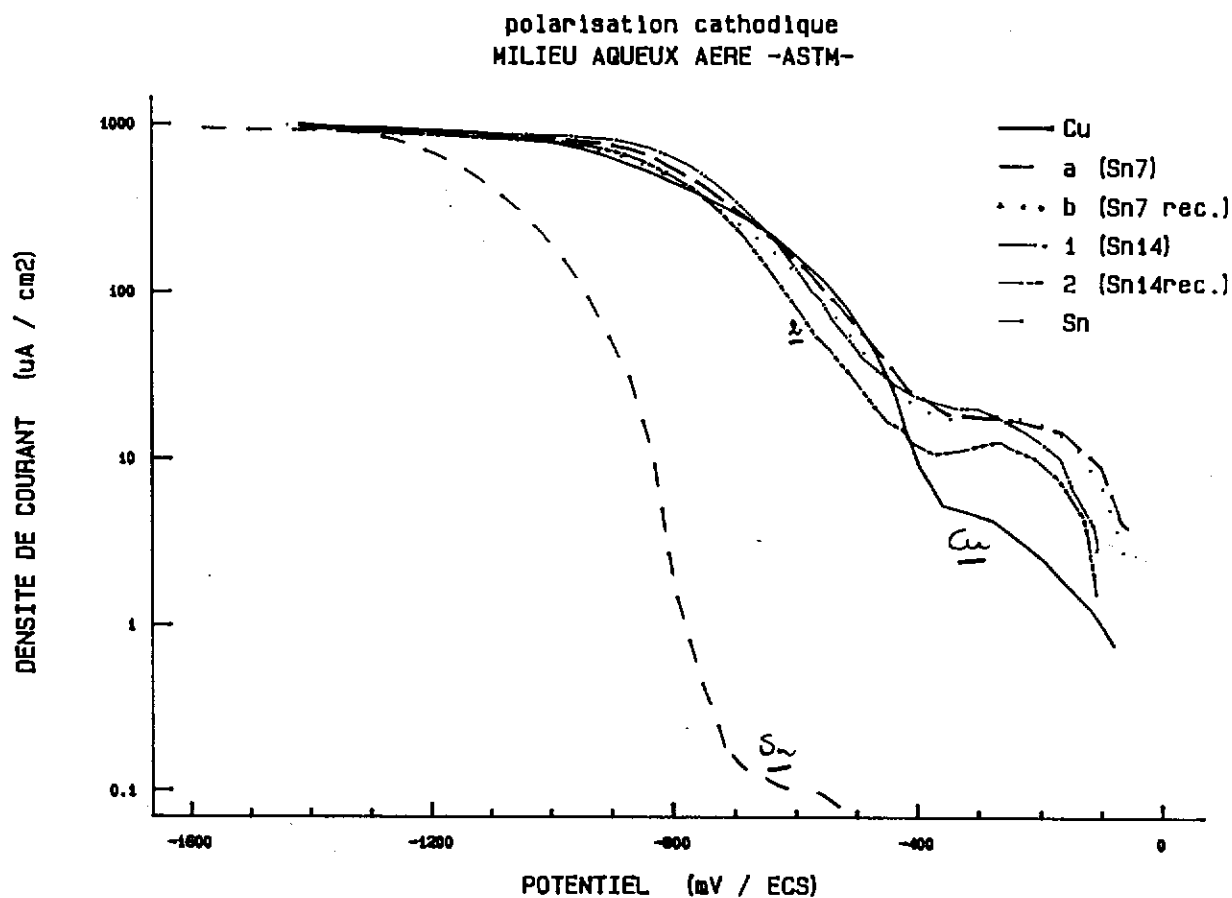
Les courbes cathodiques et anodiques sont respectivement reportées sur les Fig. IV.12 et IV.13 page 168). Par rapport à la solution aérée sans chlorures (Figs. IV.8 et IV.9 page 163) et à la solution ASTM désaérée (Figs. IV.10 et IV.11 page 166), nous voyons que :

- le cuivre et l'étain présentent des courbes cathodiques et anodiques similaires dans les solutions aérées avec ou sans chlorures. Au voisinage du potentiel de corrosion, la présence d'une couche d'oxyde sur le cuivre et l'étain est mis en évidence. Mais dans le cas du cuivre, celle-ci n'est pas protectrice - en présence d'oxygène et d'ions chlorure, la dissolution du métal est importante -, tandis que pour l'étain la couche d'oxyde formée est protectrice et isolante - l'oxygène et les chlorures n'ont pas d'effet sur la corrosion -.
- les bronzes ont des comportements voisins de celui du cuivre; par rapport à la solution aérée peu aggressive, les ions chlorures limitent la formation d'oxyde cuivreux : les maximums des paliers de réduction de l'oxyde cuivreux sont identiques pour l'ensemble des bronzes,

La présence conjointe des ions chlorure et de l'oxygène a tendance, d'une part à homogénéiser le comportement des bronzes et à le rendre voisin de celui du cuivre pur, et d'autre part à favoriser leur dissolution. Dans le milieu aéré avec chlorures, le cuivre et l'ensemble des bronzes sont actifs vis à vis de la corrosion, à la différence de l'étain pur qui, se comportant comme une électrode passive, n'est affecté ni par la présence de l'oxygène ni par celle des ions chlorure.

La dissolution du cuivre et des bronzes étant plus importante en milieu avec chlorures, on observe également des sites d'attaque localisée après balayage anodique, mais en plus faible quantité et avec des densités de répartition beaucoup plus faibles qu'en milieu peu agressif aéré.

Fig. IV.12 (en haut) et Fig. IV.13 (en bas) : tracés potentiocinétiques pour les 6 échantillons étudiés en milieu aqueux "ASTM" aéré.



IV.2.3 mesures d'impédance électrochimique (AC)

Les diagrammes d'impédance tracés en mode galvanostatique, au potentiel de corrosion après deux heures d'immersion, sont présentés en coordonnées de Nyquist sur la Fig. IV.14. Ils mettent en évidence des différences de comportement entre l'ensemble des bronzes d'une part, et le cuivre et l'étain d'autre part. Ces mesures, effectuées au potentiel de corrosion, ont été réalisées afin de préciser certains mécanismes mis en évidence lors de l'étude électrochimique précédente.

La représentation des diagrammes en coordonnées de Bode (amplitude et phase) est donnée sur les Figs. IV.15 A et B pour la solution "peu agressive" et, sur les Figs. IV.15 C et D pour la solution ASTM. Ces diagrammes seront discutés dans un second temps.

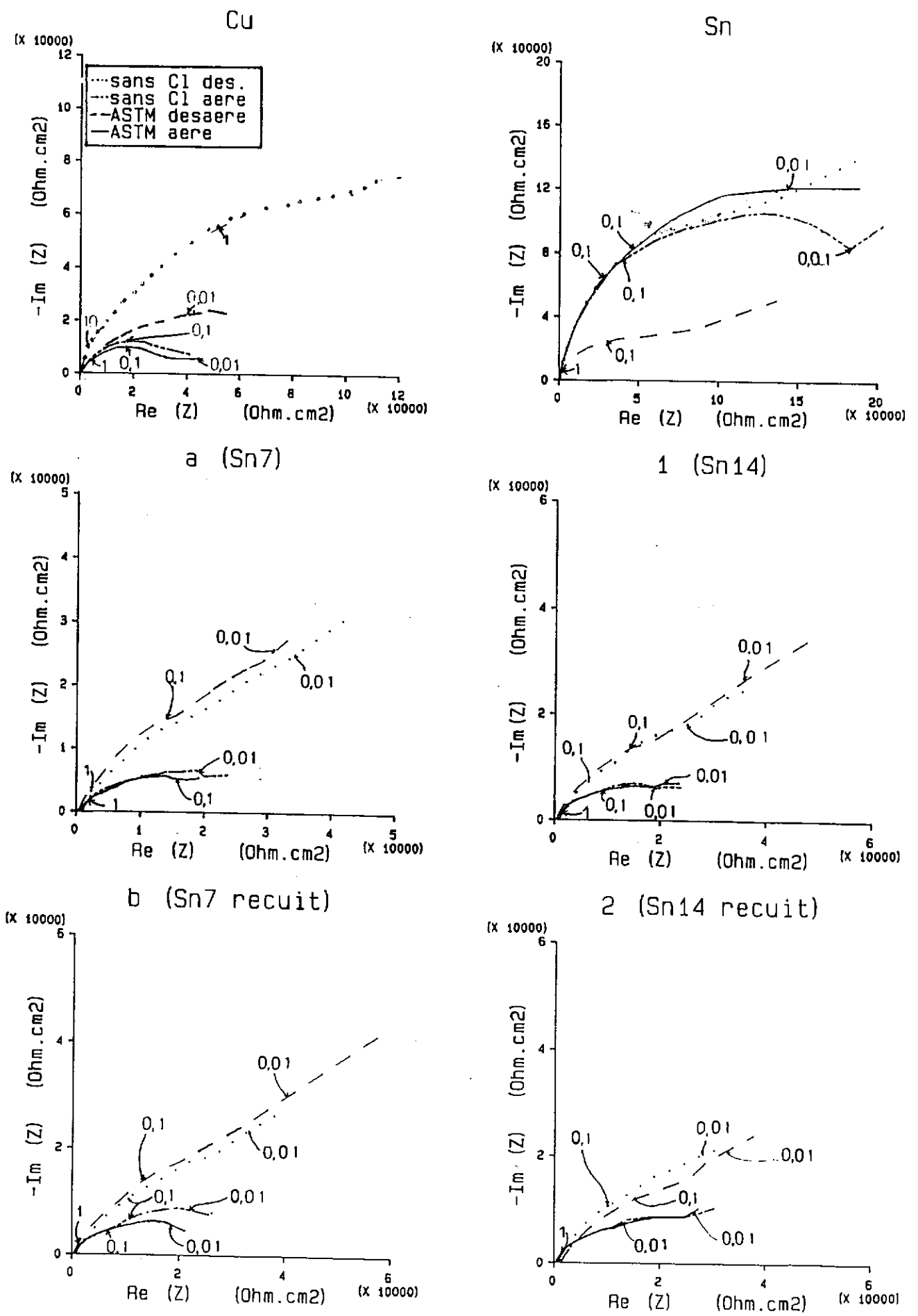
Les diagrammes d'impédance du cuivre peuvent être décrits par plusieurs boucles mal définies (la boucle HF associée au transfert de charge étant décentrée par rapport à l'axe des réels, phénomène bien connu par ailleurs [120]), associées à une impédance de type Warburg traduisant un processus diffusionnel. En milieu désaéré, on observe une grande différence entre les dimensions des boucles capacitives HF, ceci est simplement dû au fait que l'absence d'oxygène rend plus sensible le rôle des ions chlorure comme véhicules du courant électrique. Il en va de même pour les autres matériaux étudiés.

L'électrode d'étain a un comportement similaire à celui du cuivre en milieu désaéré. La courbe de l'étain dans la solution ASTM désaérée se distingue des trois autres; le comportement capacitif de l'électrode aux basses fréquences est moins marqué, et la résistance associée est plus faible.

Les bronzes étudiés ont tous un comportement sensiblement identique. En milieu désaéré, avec ou sans chlorures, les diagrammes présentent des caractéristiques du diagramme du cuivre (décentrage de la boucle HF par rapport à l'axe des réels) : les électrodes de bronze se comportent comme des électrodes semi-bloquantes; le transfert de charges est contrôlé par la diffusion. Comme pour le cuivre, en milieu aéré, avec ou sans chlorures, on observe (Fig. IV.14) un "aplatissement" du diagramme au-dessus de l'axe des réels, la boucle HF étant toujours décentrée; ces tracés correspondent à un circuit équivalent complexe dont les fréquences de coupure sont proches. Ils sont la résultante de plusieurs boucles capacitives dont la dernière est associée à une résistance très élevée. L'ensemble de ces considérations soulignent que le comportement des bronzes est proche de celui du cuivre.

Nous n'observons pas de différences significatives entre les bronzes recuits et les bronzes bruts de fonderie. Ceci signifie qu'au potentiel de corrosion, le comportement électrochimique des bronzes dépend peu du processus d'homogénéisation.

Fig. IV.14 : Diagrammes d'impédance AC obtenus sur des électrodes de cuivre, d'étain et de bronzes en solutions aérées et désaérées sans chlorures (milieu peu agressif) et avec chlorures (milieu ASTM). Mesures effectuées au potentiel de corrosion ($I = 0 \mu A$) en mode galvanostatique, 2 heures après l'immersion. Sur les diagrammes, les chiffres 10, 1, 0,1 et 0,01 sont les fréquences de la perturbation appliquée (en Hz). Représentation dans le plan de Nyquist.



Cu

Sn

a (Sn7)

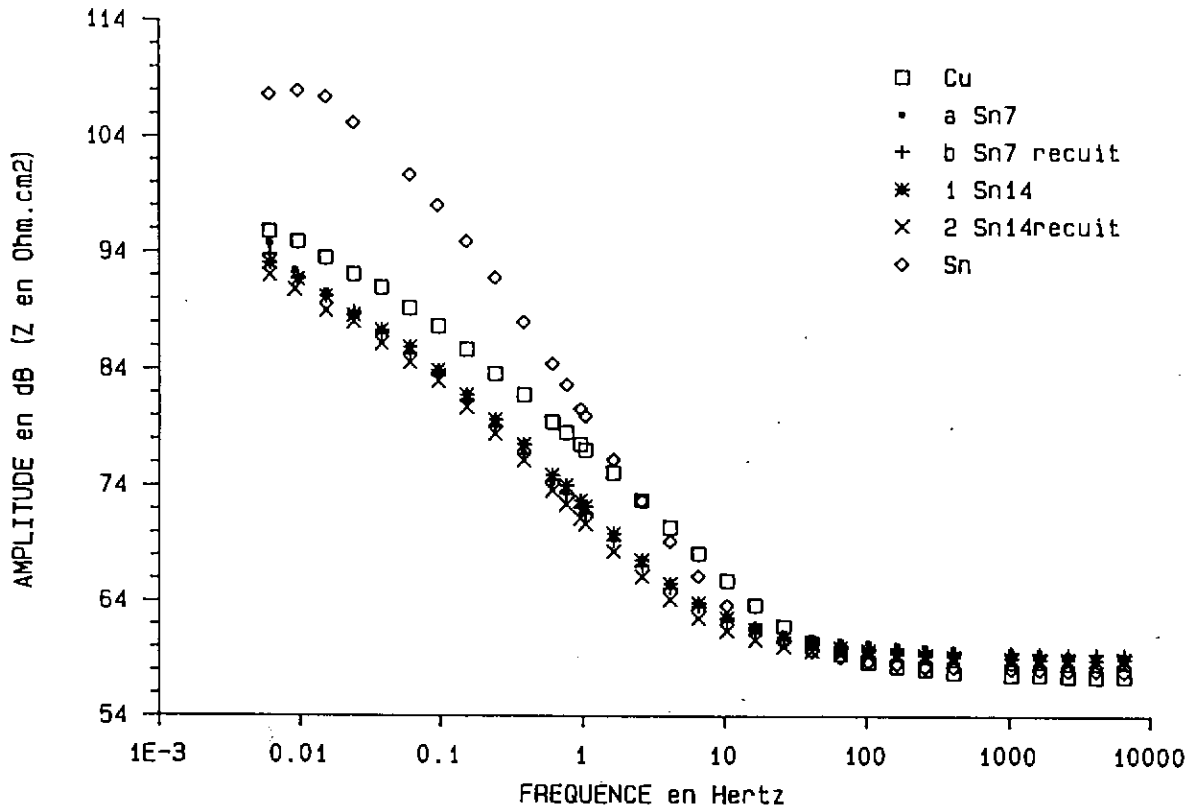
1 (Sn14)

b (Sn7 recuit)

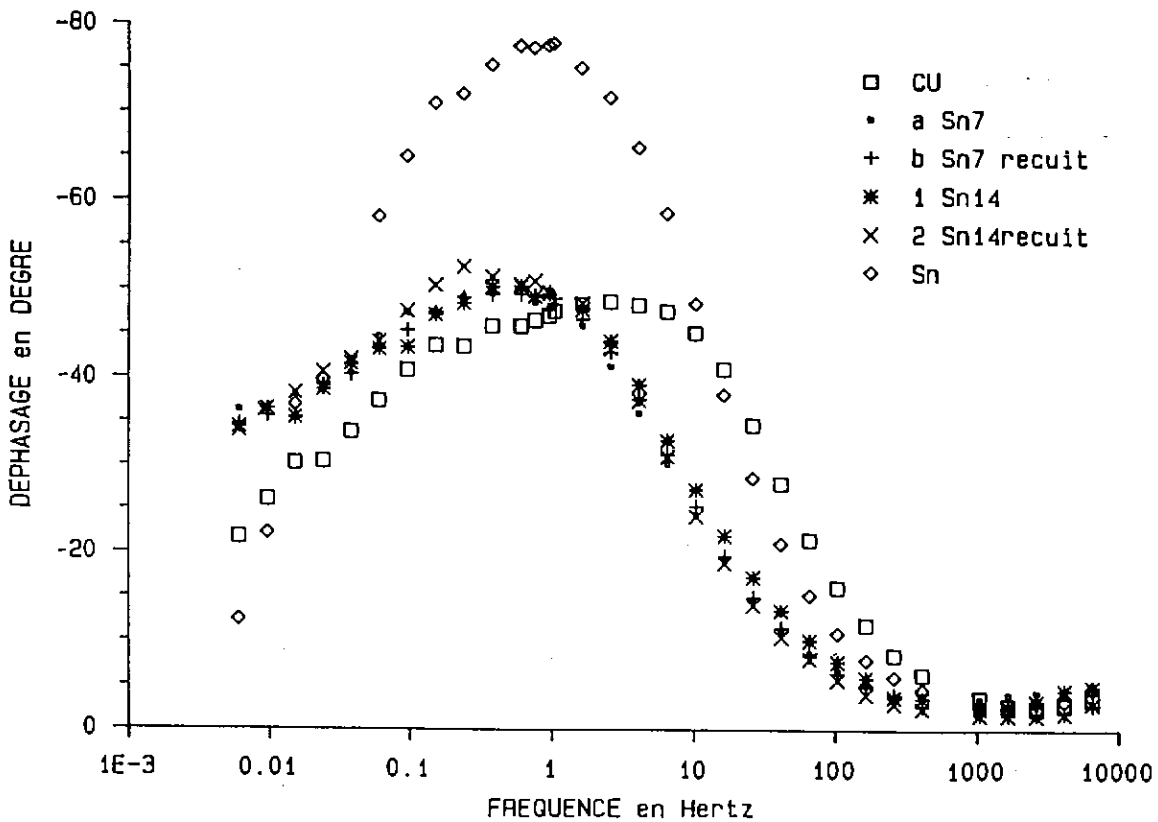
2 (Sn14 recuit)

Figs. IV.15 (A) : Diagrammes d'impédance AC en mode galvanostatique ($I = 0 \mu A$) obtenus sur les 6 échantillons étudiés. Représentation en coordonnées de Bode (amplitude et déphasage) : (A) solution désaérée "peu agressive".

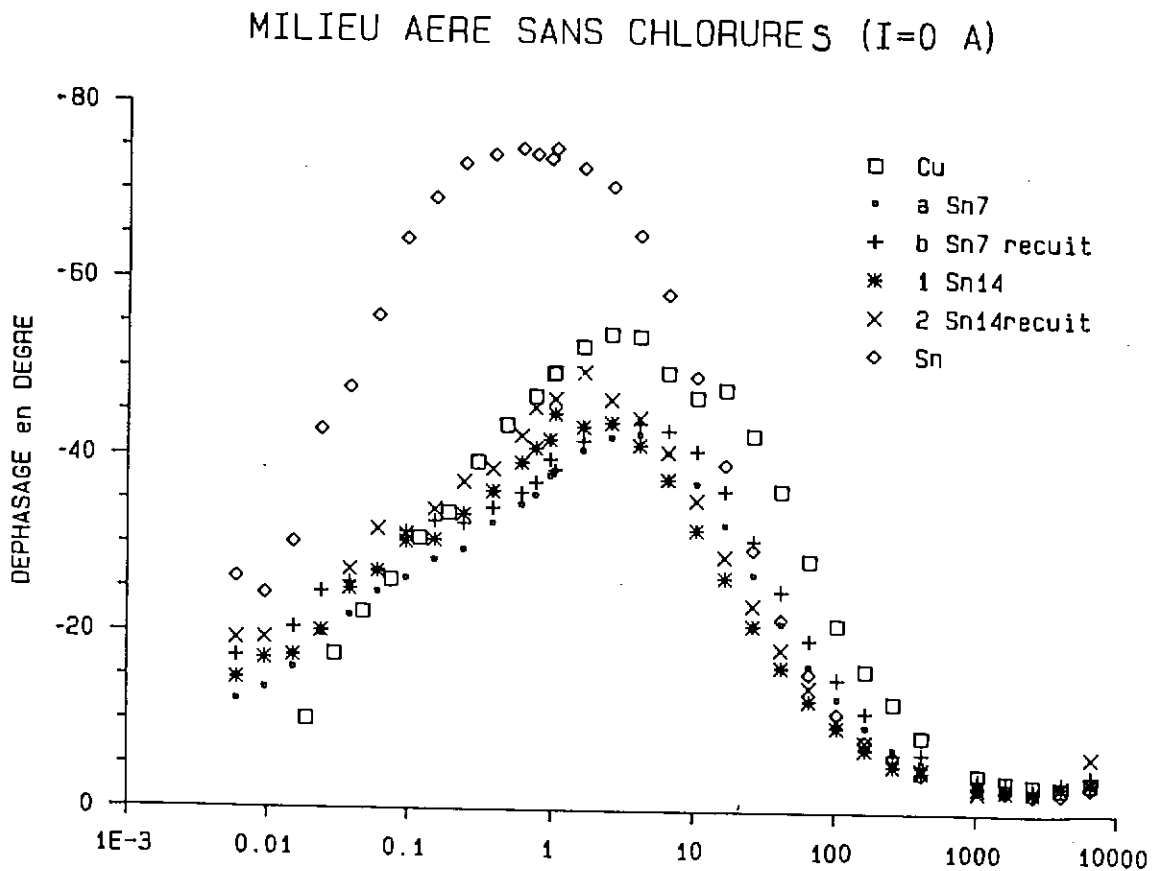
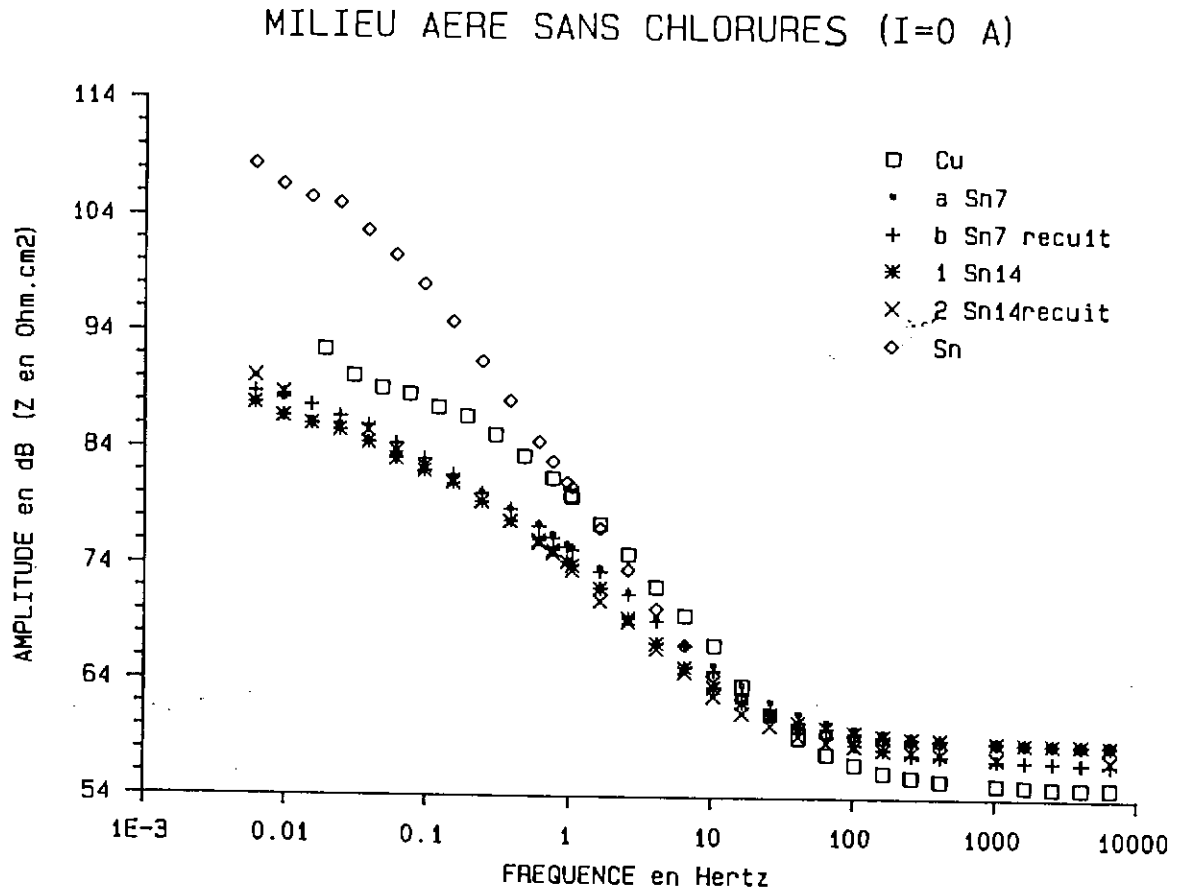
MILIEU DESAERE SANS CHLORURES (I=0 A)



MILIEU DESAERE SANS CHLORURES (I=0 A)

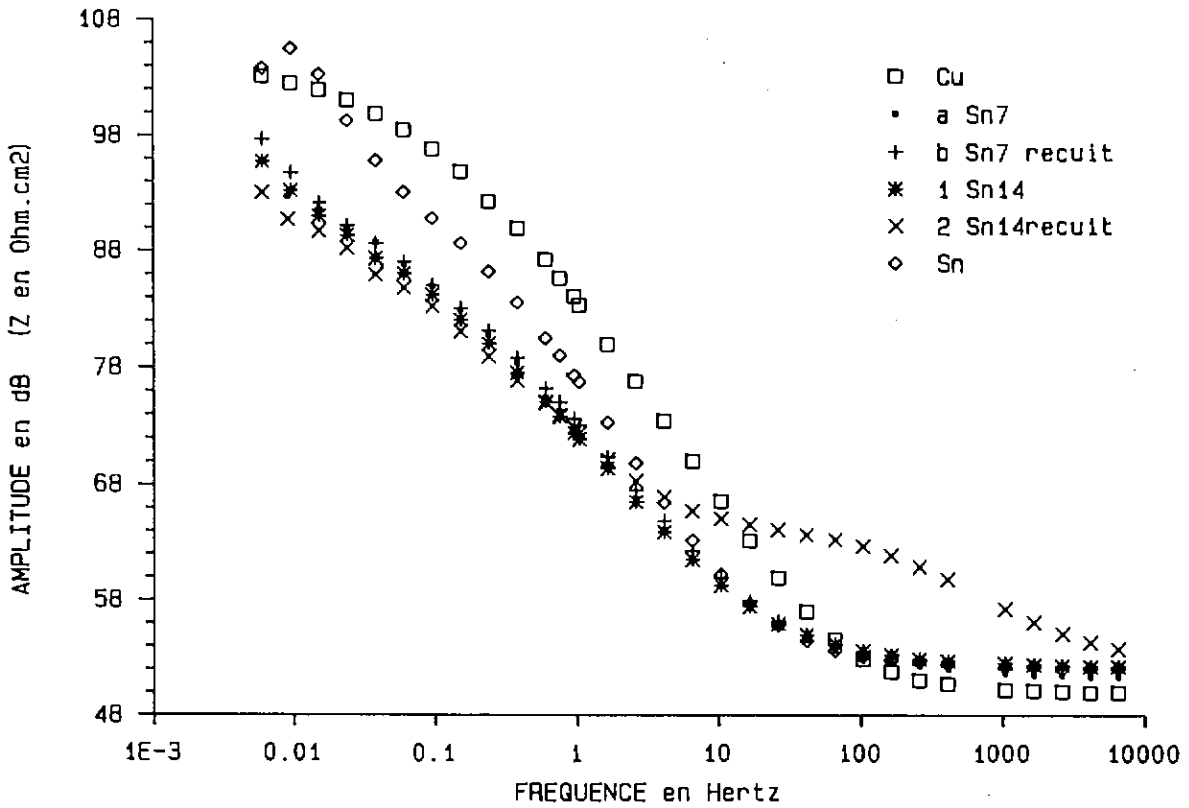


Figs. IV.15 (B) : Diagrammes d'impédance AC en mode galvanostatique ($I = 0 \mu A$) obtenus sur les 6 échantillons étudiés. Représentation en coordonnées de Bode (amplitude et déphasage) : (B) solution aérée "peu agressive".

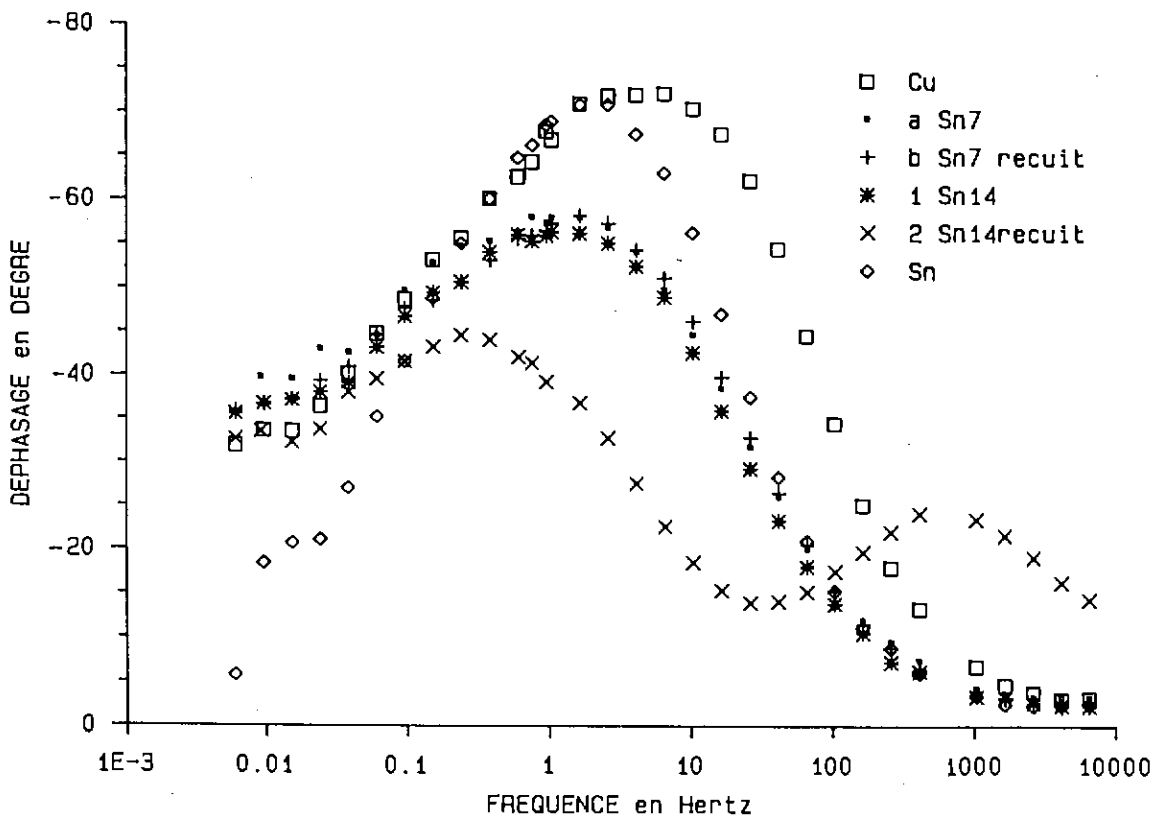


Flgs. IV.15 (C) : Diagrammes d'impédance AC en mode galvanostatique ($I = 0 \mu A$) obtenus sur les 6 échantillons étudiés. Représentation en coordonnées de Bode (amplitude et déphasage) : (C) solution désaérée "ASTM".

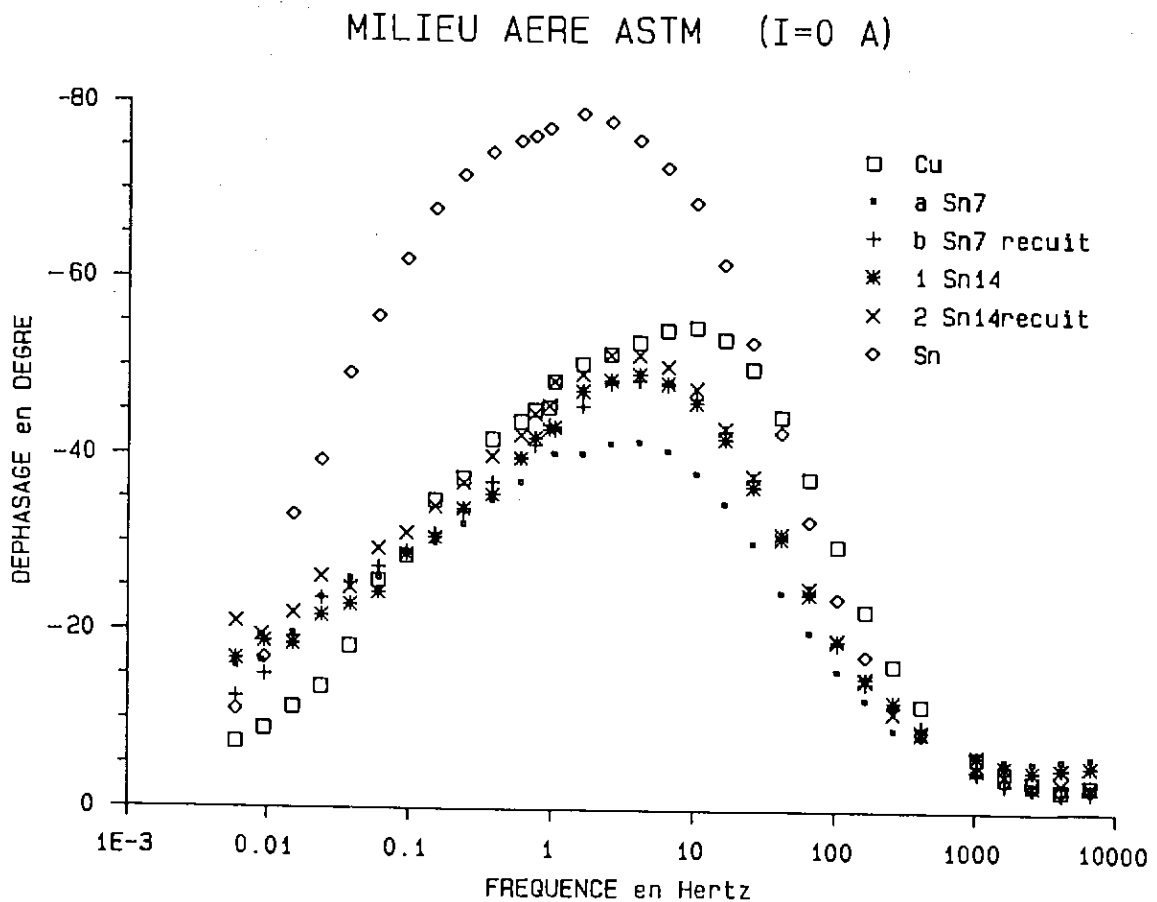
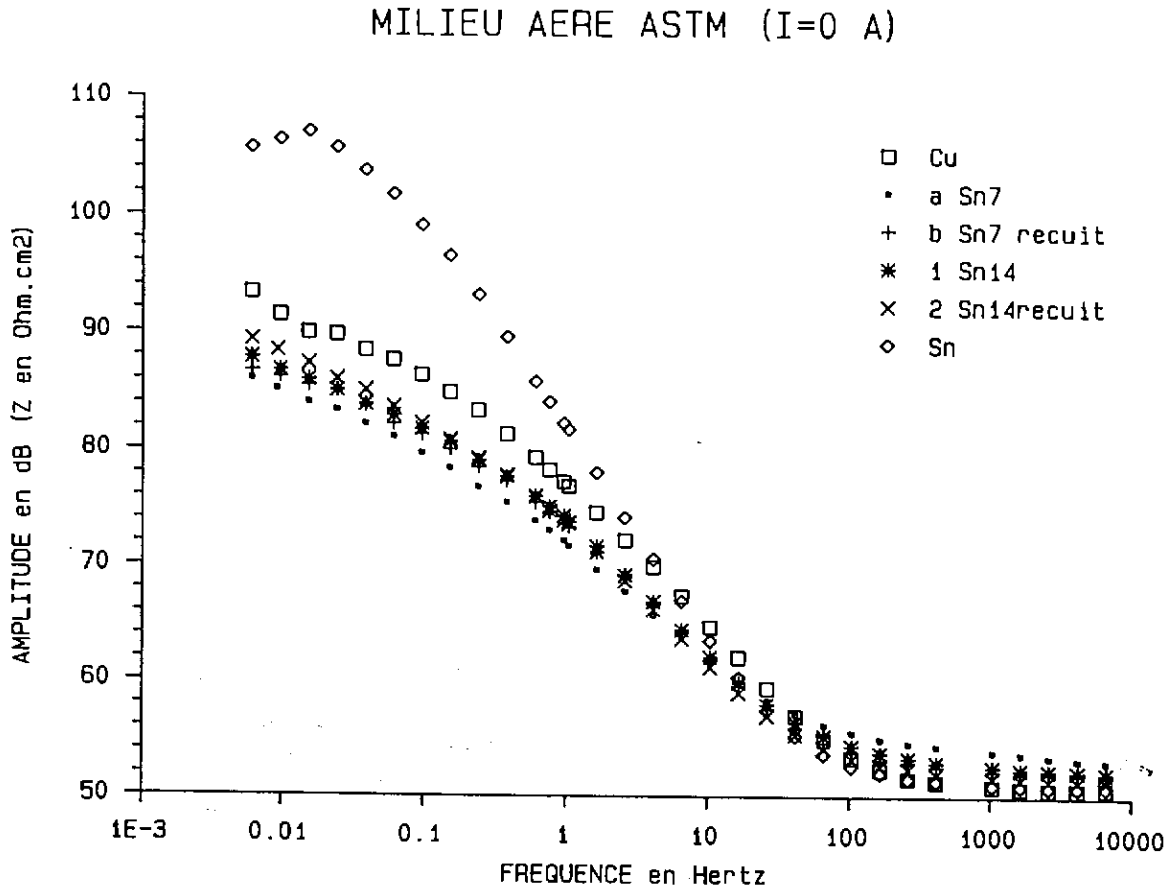
MILIEU DESAERE ASTM (I=0 A)



MILIEU DESAERE ASTM (I=0 A)



Figs. IV.15 (D) : Diagrammes d'impédance AC en mode galvanostatique ($I = 0 \mu A$) obtenus sur les 6 échantillons étudiés. Représentation en coordonnées de Bode (amplitude et déphasage) : (D) solution aérée "ASTM".



A partir des diagrammes de Bode des Figs. IV.15, pour le cas des bronzes, on remarque que les pentes des courbes "amplitude en fonction de Log(f)" n'ont pas des valeurs de 20 dB par décade comme attendu dans le cas d'une capacité unique dans un circuit R-C simple. Les pentes, entre 14 dB et 10 dB par décade, suggèrent l'existence de deux ou plusieurs circuits R-C parallèle montés en série, et de constantes de temps voisines.

Les valeurs de résistances de la solution ont été déterminées pour chaque échantillon. Elles sont données pour mémoire dans le tableau ci-après.

tableau IV.3 : valeurs des résistances de cellule en Ohm.cm² pour l'ensemble des électrodes en fonction des différents milieux corrosifs.

milieu corrosif :	peu agressif aéré	peu agressif désaéré	ASTM aéré	ASTM désaéré
Cu	565 ± 40	750 ± 55	345 ± 20	320 ± 20
a (Sn7)	865 ± 65	790 ± 55	350 ± 20	400 ± 20
b (Sn7 recuit)	870 ± 65	900 ± 70	430 ± 20	375 ± 20
1 (Sn 14)	710 ± 50	920 ± 70	405 ± 20	410 ± 25
2 (Sn 14 recuit)	860 ± 65	880 ± 70	405 ± 20	410 ± 25
Sn	740 ± 50	870 ± 70	375 ± 20	440 ± 30

En conclusion, au potentiel de corrosion, la présence soit d'oxygène soit d'anions chlorures dans la solution électrolytique favorise le processus de transfert de charge et donc la dissolution du cuivre; la courbe obtenue en milieu désaéré sans chlorures présente une résistance de transfert de charge bien supérieure par rapport à celle en milieu aéré. Pour l'étain, au regard des résultats obtenus à partir des courbes d'impédancemétrie, on peut penser que les ions chlorure en milieu désaéré déstabilise la couche d'oxyde formé au potentiel de corrosion (la résistance de transfert de charge est plus faible) mais ce résultat est différent de ce que nous avons montré en voltampéramétrie. Enfin, nous montrons que le comportement des bronzes est proche de celui du cuivre.

IV.3 INFLUENCE DU TEMPS

L'étude ci-après a été réalisée afin de vérifier que le phénomène prépondérant dans la corrosion des bronzes se traduit par une dissolution anodique favorisant le passage du cuivre en solution.

IV.3.1 démarche expérimentale

L'étude a été réalisée sur les échantillons de bronze à 7% massique d'étain. Du fait de la similitude entre les résultats en électrochimie et les objets archéologiques en ce qui concerne les rapports massiques Cu/Sn (page 161), l'électrolyte utilisé a été la solution "peu agressive" en milieu aéré. Certains échantillons ont subi un recuit d'homogénéisation à 750°C. Après polissage, rinçage et séchage des échantillons, les électrodes ont été polarisées anodiquement à +0,4 V/ECS de façon à imposer un courant initial de l'ordre de 1 mA/cm² (dissolution potentiostatique). A intervalles de temps réguliers, un prélèvement de la solution, de l'ordre de 1/1000 du volume total, est effectué après agitation. Les quantités de Cu et Sn sont ensuite dosées par spectrométrie d'absorption atomique. Les manipulations ont porté sur deux échantillons pour des temps de polarisation de 50 heures.

IV.3.2 résultats

Les analyses des solutions montrent que la quantité de cuivre passée en solution varie linéairement en fonction du temps. Pour l'étain, la quantité de cuivre présente dans la solution est toujours inférieure à la limite de détection de la mesure.

Les observations des électrodes par microscopie optique et électronique à balayage et les mesures de composition des produits de corrosion montrent que :

- les microstructures d'attaque sont similaires à celles obtenues après le balayage anodique en milieu peu agressif aéré (Figs. G3, G5 et G6 page 156) Les surfaces présentent des zones d'attaques localisées qui semblent s'initialiser au niveau des espaces interdendritiques. Leur densité de répartition évolue peu avec le temps;
- les pdc formés sur les zones d'attaque localisée se caractérisent par de faibles teneurs en Cu et par des teneurs élevées en Sn. Les valeurs des rapports massiques Cu/Sn sont de l'ordre de 3 ± 1 : à nouveau du même ordre de grandeur que ceux obtenus après balayage anodique en milieu peu agressif et aussi similaire à ceux des bronzes archéologiques.
- les dépôts vert-bleu sont essentiellement constitués de composés du cuivre.

IV.3.3 interprétation

L'ensemble des résultats montre que la dissolution anodique de l'alliage ne se produit pas par dissolution sélective de l'étain. La présence de composés de corrosion à teneurs élevées en étain, au sein de la surface corrodée, peut s'interpréter par une dissolution préférentielle du cuivre. Les alliages Cu-Sn, en milieu peu ou moyennement agressif, sont soumis à une corrosion sélective du cuivre avec en surface précipitation éventuelle de composés du cuivre II.

IV.4 DISCUSSION ET CONCLUSION

Nous nous sommes attaché dans ce chapitre à caractériser le comportement électrochimique des alliages Cu-Sn. Nous avons comparé les comportements des électrodes de cuivre, d'étain et de bronze dans deux milieux corrosifs aqueux standards, avec et sans ions chlorure, aéré et désaéré. Les méthodes électrochimiques employées nous ont permis de réunir un certain nombre d'informations, notamment sur le rôle de l'élément étain dans les bronzes en présence d'oxygène et d'ions chlorure.

Les résultats montrent que les alliages Cu-Sn ont un comportement proche de celui du cuivre, et très différent de celui de l'étain. Il est d'autant plus voisin de celui du cuivre que la solution comporte des ions chlorure et qu'elle est aérée. Néanmoins, la présence d'étain dans ces alliages conduit à la formation d'un film passif qui n'est pas uniquement composé d'oxyde cuivreux mais contient vraisemblablement des composés de l'étain.

En milieu désaéré, les alliages Cu-Sn sont des matériaux passivables, qui présentent des surtensions d'oxydation souvent supérieures à celle du cuivre. Le système électrochimique dans ce domaine est lent, ce qui explique les fortes variations du potentiel d'abandon stationnaire. Les réactions électrochimiques sont fonction de la nature et de l'épaisseur des films passifs formés à la surface au potentiel de corrosion.

En milieu aéré, nous avons montré que, comme sur le cuivre, l'oxygène favorise la corrosion des alliages Cu-Sn. D'un point de vue électrochimique, les surfaces de ces alliages se comportent sensiblement comme si elles étaient *nues*; mais il apparaît une différence entre les bronzes biphasés et les bronzes monophasés qui pourrait être attribuée à l'influence de l'oxyde d'étain plus développée pour les bronzes biphasés.

En présence de chlorures, la limitation de la croissance du film d'oxyde formé au potentiel de corrosion a été mise en évidence, notamment en ce qui concerne l'oxyde cuivreux. Aussi nous pouvons supposer que l'oxyde cuivreux est présent sur les alliages Cu-Sn, en plus d'autres composés que nous avons pu observer mais non identifier.

Nous avons aussi remarqué une dissolution sélective de l'alliage se traduisant par le passage en solution d'espèces du cuivre. Il n'y a pas dissolution sélective de l'étain. Dans le milieu aqueux *peu agressif*, les produits de corrosion obtenus après oxydation présentent des coefficients d'appauvrissement en cuivre du même ordre de grandeur que ceux des bronzes archéologiques. Ceci est probablement liée à la nature peu agressive du sol de Fort-Harrouard et à son pH légèrement alcalin; dans d'autre milieu (cf tableau III.7 page 84) les rapports Cu/Sn massique peuvent être différents.

Par ailleurs, l'agressivité du milieu semble être un facteur qui influe non seulement sur la vitesse de corrosion, chose connue par ailleurs, mais qui interviendrait aussi sur la quantité d'appauvrissement en élément cuivre au sein des couches de corrosion. Ceci signifierait que selon l'agressivité du milieu, nous aurons des pdc dont les rapports massiques Cu/Sn sont différents.

La composition de l'alliage exerce surtout une influence sur le caractère protecteur des couches de surface, d'autant plus importante que la teneur en étain est élevée. Par ailleurs, le traitement d'homogénéisation ne semble pas affecter le comportement général des bronzes. Il est certain cependant qu'il favorise le développement d'un film passif au potentiel de corrosion, et par là-même permet des conditions d'expérimentation plus reproductibles. En effet ces échantillons sont loin d'être idéaux pour une investigation électrochimique. Cependant, il faut remarquer que les bronzes biphasés bruts de coulée peuvent avoir un comportement électrochimique équivalent à celui des bronzes monophasés recuits; ce qui signifie que pour les bronzes anciens, la microstructure de l'alliage n'exerce pas une influence particulière sur le comportement à la corrosion. Ceci semble signifier que la phase delta soit n'influe pas ou peu sur les processus de corrosion, soit n'est pas en quantité suffisante pour que son effet soit observable dans ces conditions de manipulation.

Cette étude mérite d'être approfondie car, suite au manque de références de base sur la corrosion de ces alliages, nous n'avons pu donner qu'un aperçu général. Il faudrait en particulier poursuivre les travaux sur la structure et le rôle du film protecteur formé sur les bronzes afin de mettre en évidence l'influence de l'étain sur les processus physico-chimiques intervenant au potentiel de corrosion. Ceci pourrait se faire par exemple par voltampérométrie cyclique sur un bronze à 7 % recuit, la phase delta ne semblant pas interférer directement sur la nature du film passif. Le choix d'un milieu purement aqueux semble satisfaisant pour caractériser les processus à l'électrode, même s'il ne permet pas d'appréhender les influences respectives des multiples effets des composés du sol.

Et en ce qui concerne la spectroscopie d'impédance AC, il serait intéressant, d'une part, d'utiliser aussi une vitesse de rotation de l'électrode Ω plus importante, les fréquences réduites ω/Ω tendant vers zéro étant atteintes pour un temps "trop" long, pendant lequel l'interface évolue de manière non négligeable. D'autre part, afin de préciser le rôle de l'étain, il serait souhaitable de compléter l'étude par une exploration à des potentiels soit anodiques soit cathodiques, en milieu aéré et désaéré, et pour différents temps d'immersion.

CHAPITRE V

SYNTHESE DES RESULTATS ET APPLICATIONS - VERS UN MODELE UNIFIE DE LA CORROSION DES BRONZES ANCIENS -

Ce chapitre réunit l'ensemble des informations qui déterminent le niveau actuel de compréhension auquel nous sommes parvenus. Nous avons vu (§ III.5 page 144) que le mécanisme général de la corrosion des bronzes archéologiques enfouis pouvait se décomposer en un mécanisme de base (dissolution préférentielle du cuivre, enrichissement relatif en étain), un mécanisme de régulation sous contrôle diffusionnel à travers les pdc, et un mécanisme de "vieillessement".

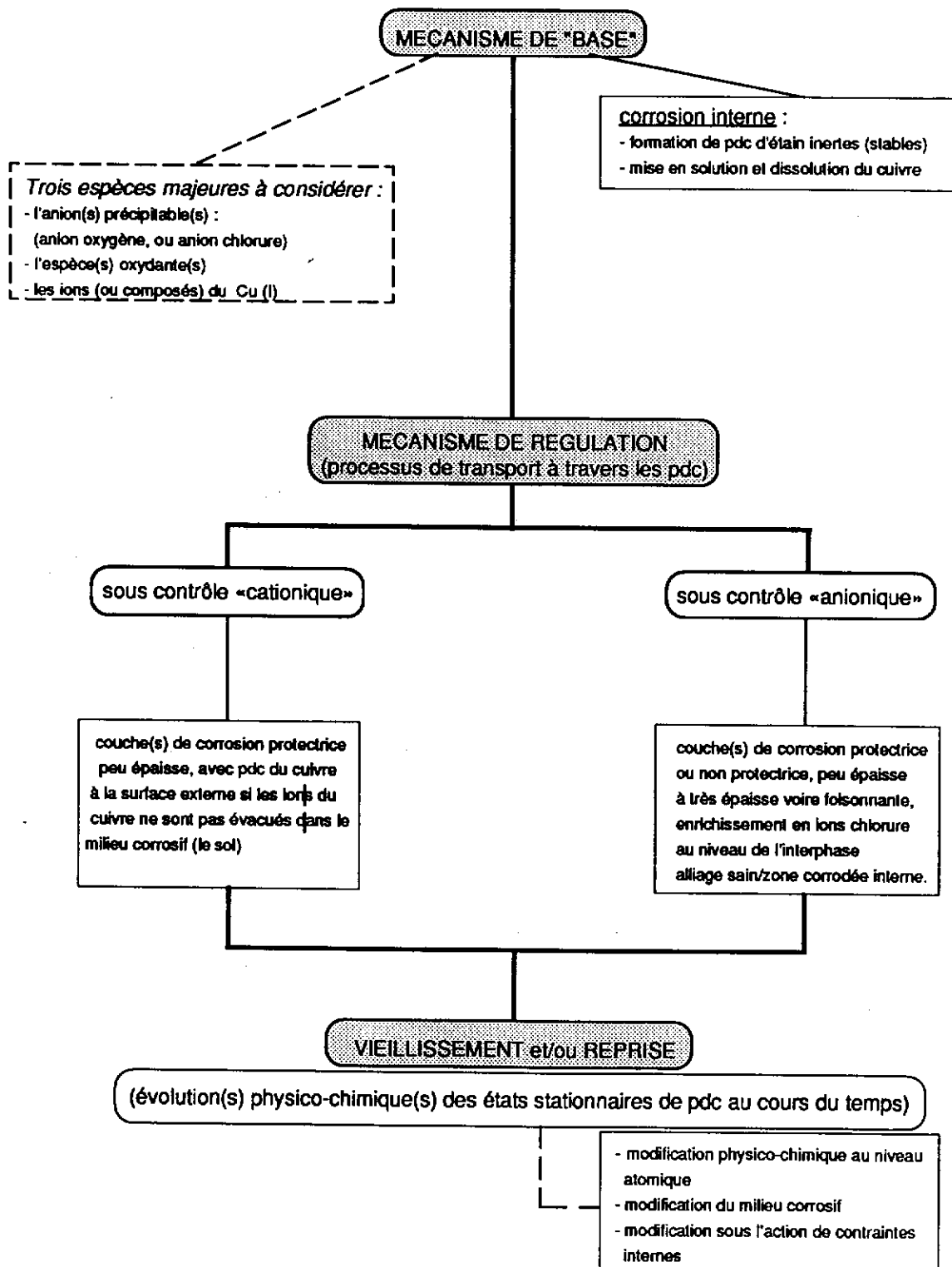
Le développement du mécanisme général fait l'objet de la première partie de ce chapitre. Dans un premier temps, nous considérerons un alliage Cu-Sn "idéal", "nu" et monophasé dans un milieu homogène. Puis dans la deuxième partie de ce chapitre, nous discuterons des applications, tant pour l'exploitation archéologique que pour la conservation-restauration des vestiges en bronze.

V.1 MODELE SIMPLIFIE DE LA CORROSION DES BRONZES ARCHEOLOGIQUES

V.1.1 description

Nous allons développer le mécanisme général en nous appuyant, pour une partie, sur les résultats et démonstrations de CROLET [81;113] sur les mécanismes de corrosion sous "dépôt". Le modèle proposé est présenté dans le tableau V.1. Nous avons montré, au chapitre III, que le processus général de corrosion des bronzes monophasés est proche de celui des bronzes biphasés. D'un point de vue pratique, nous nous situons au niveau d'une surface d'un alliage Cu-Sn homogène monophasé et "nu" (un bronze "idéal"), plongé dans un environnement corrosif homogène et non précisé (un sol, un environnement aqueux, ...).

Tableau V.1 :
Mécanisme général de la corrosion d'un bronze archéologique «idéal» dans un milieu corrosif homogène (cf texte).



V.1.1.1 le mécanisme de base

Le mécanisme que nous avons appelé mécanisme de base peut se décomposer en différentes étapes :

- 1° une étape de transfert de charge sur l'étain, avec formation en surface de composés de cet élément, inertes chimiquement;
- 2° une étape de mise en solution locale du cuivre au contact de l'électrolyte;

A partir de ces deux étapes conduisant à la formation de pdc tridimensionnels, les étapes ultérieures considèrent l'existence de pdc formés en surface (Fig. V.1).

- 3° le transport des ions ou composés du cuivre de la zone interne corrodée vers la surface externe et le milieu corrosif;
- 4° le transport d'espèces "précipitables" (anions principalement) provenant du milieu corrosif et allant vers l'alliage sain. Il s'agit d'espèces chimiques qui forment des composés de corrosion avec les ions métalliques.

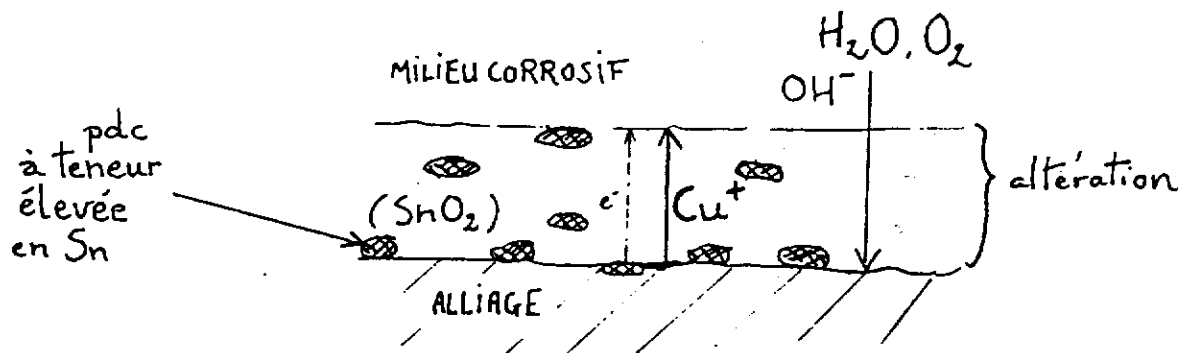


Fig. V.1 : schéma du mécanisme de base conduisant à la dissolution préférentielle du cuivre et à la formation in-situ de composés de l'étain.

Ce mécanisme conduit à la formation de pdc qui respecte le volume de l'objet : il s'agit d'une corrosion interne avec oxydation sélective de l'élément le moins noble (l'étain), qui forme des composés insolubles, et dissolution de l'élément le plus noble (le cuivre). Les composés d'étain très stables, initialement formés au niveau de l'interface zone corrodée/alliage sain, ne participent plus directement au processus de corrosion et de transport du cuivre vers le milieu corrosif (le sol). Ils sont donc présents au sein des couches de corrosion au fur et à mesure que l'interphase corrosion/alliage se déplace vers l'intérieur de l'objet.

Par ailleurs, le domaine de validité de ce mécanisme pourrait être suffisamment large en potentiel et en pH. Comme nous l'avons montré sur un large domaine de potentiel, les alliages Cu-Sn sont passivables et leur potentiel est proche de celui du cuivre. Le mécanisme de base devrait alors être observé pour les cas où le milieu corrosif n'est pas trop agressif (sol calcaire, atmosphère ...) et pour lesquels l'oxyde d'étain reste stable. Rappelons que d'après les diagrammes potentiel-pH [59], le domaine de stabilité de l'oxyde d'étain s'étend sur un domaine de pH compris entre 3,5 et 9,5.

Trois types d'espèces interviennent directement dans le processus de corrosion (Fig. V.1). Ces espèces sont :

- l'(les) espèce(s) oxydante(s) de la réaction cathodique : par exemple, H_2O ou O_2 de l'électrolyte local.
- les espèces "précipitables", essentiellement des espèces anioniques, provenant du milieu corrosif. Ces anions peuvent éventuellement influencer sur le pouvoir oxydant du milieu : principalement l'"anion oxygène", et éventuellement l'anion chlorure.
- les ions ou composés du cuivre I de la réaction anodique, provenant du front de corrosion.

Ce mécanisme correspond à la formation des premiers composés de corrosion à la surface de l'objet.

V.1.1.2 le mécanisme de régulation à travers les composés de corrosion déjà formés.

Après un temps variable et pour une certaine épaisseur de la couche de pdc, un régime stationnaire sous contrôle du transfert de masse d'une des espèces réactives peut s'établir à travers les pdc initialement formés, constituant un **mécanisme de régulation**. Le processus mis en place vise à réaliser l'équilibre entre le flux d'ions du cuivre produits par la corrosion et le flux d'ions du cuivre injectés dans le milieu corrosif. La vitesse de corrosion est proportionnelle au flux des ions du cuivre produits par la corrosion. Si les pdc formés ont un certain caractère protecteur, il y a diminution de la vitesse de corrosion. Les raisons en sont a priori nombreuses, et les développer serait hasardeux (blocage des chemins diffusionnels, limitation de contact entre l'électrolyte interstitiel et l'alliage sain, ...).

Nous avons montré au chapitre III page 118 l'existence de deux types essentiels de morphologies qui permettaient de regrouper l'ensemble des cas observés. De plus, nous avons démontré (page 138) que le processus global de corrosion d'un bronze biphasé est dans ses effets identiques à celui d'un bronze monophasé. Dans le but de comprendre comment ces deux morphologies de corrosion ont pu se développer, deux modes de régulation de la couche de pdc sont à envisager :

- A) soit le processus est régi par le transfert des ions du cuivre vers la surface externe des produits de corrosion déjà formés. On parlera de "contrôle cationique".
- B) soit le processus est sous contrôle du transfert de masse des anions précipitables, provenant de l'électrolyte du sol et allant vers l'interface zone corrodée/alliage sain. On parlera de "contrôle anionique".

Nous allons développer ces deux mécanismes en supposant qu'initialement des pdc sont présents à la surface. Ces mécanismes, A et B, nécessitent un transport majoritaire des espèces par une phase liquide généralement appelée électrolyte interstitiel [81 p.113], présente au sein même des pdc déjà formés.

A) mécanisme sous "contrôle cationique"

Dans le cas où la morphologie d'altération peut être rattachée à la structure type décrite à la Fig. III.13a page 118 - couches externe et interne caractérisées par un appauvrissement en élément cuivre et respect du

volume de l'objet -, le processus de formation des pdc serait cinétiquement contrôlé par le transport des espèces du cuivre de l'interface alliage sain/zone corrodée vers l'extérieur.

A partir des pdc initialement formés selon le mécanisme "de base", dans des conditions où ils sont protecteurs, les échanges milieu corrosif - alliage s'effectuent principalement par des microporosités dans les pdc (Fig. V.2a).

Au contact de l'alliage, il y a dissolution du cuivre et formation d'espèces du cuivre qui sont évacués vers le milieu extérieur. L'étape cinétique la plus lente étant le transport des espèces du cuivre, la mise en solution du cuivre au niveau du front de corrosion favorise une sursaturation en espèces du cuivre sur l'alliage. Il en résulte la formation de précipités de composés du cuivre au niveau du front de corrosion (Fig. V.2a).

Ces précipités s'ajoutent à ceux de l'étain qui continuent à se former selon le mécanisme de base précédemment décrit. L'accès de l'électrolyte interstitiel à l'alliage est alors limité par la présence des précipités du cuivre, en plus de celle des composés insolubles de l'étain. Il y a blocage partiel de la réaction anodique sur l'alliage sain et donc limitation du passage en solution des ions du cuivre (I) selon le mécanisme de base.

Au niveau des pdc déjà formés, le transport des ions du cuivre s'effectue en permanence par l'électrolyte interstitiel des microporosités. Au contact des précipités de cuivre, la concentration en espèces du cuivre de l'électrolyte interstitiel va alors diminuer jusqu'à atteindre un seuil suffisamment bas permettant une dissolution des précipités du cuivre présents sur l'alliage.

Le processus évolue comme précédemment (Fig. V.2b) :

- au contact de l'alliage, la réaction anodique va conduire à la mise en solution du cuivre jusqu'à un seuil de concentration Cu_s , pour lequel il y a formation de précipités du cuivre au contact de l'alliage - la corrosion est bloquée -,
- le transport des ions ou espèces du cuivre s'effectuant en permanence à travers les microporosités, la concentration en espèces du cuivre au contact des précipités du cuivre diminue,
- les précipités du cuivre sont de nouveau dissous - la corrosion reprend -.

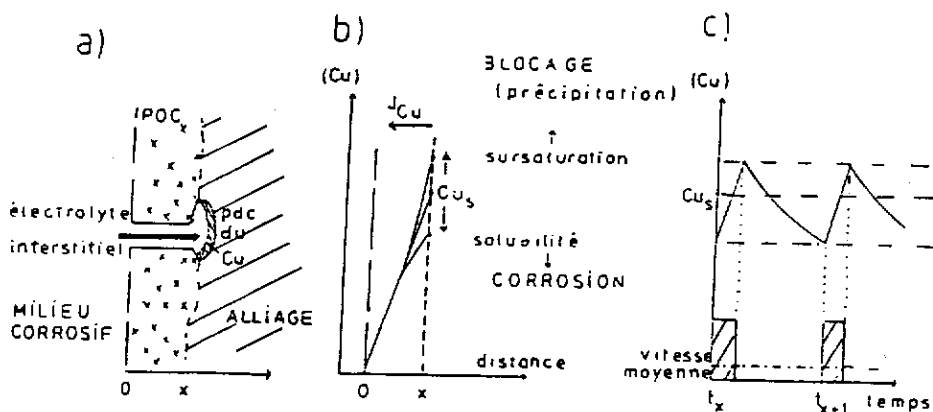


Fig. V.2 : corrosion avec mécanisme de régulation sous contrôle cationique, d'après [113].

En (a), blocage de la corrosion par précipitation de composés du cuivre avec l'anion précipitable (en hachuré, précipités d'étain déjà formés selon le mécanisme de base).

En (b), schéma du profil supposé de concentration des ions Cu (I).

En (c), régime de corrosion intermittent..

Donc, le transport des ions du cuivre s'effectue en permanence vers le milieu extérieur alors que la dissolution de l'alliage n'intervient que pendant des fractions de temps limitées (Fig. V.2c). Du fait que la précipitation des composés du cuivre aux fronts de corrosion n'est pas permanente au cours du temps, le transport d'anions précipitables (anion oxygène principalement) n'est pas permanent au cours du temps.

Enfin, dans le cas où les espèces du cuivre ne peuvent être consommées par le milieu corrosif, il y a précipitation locale d'espèces du cuivre et formation d'un dépôt soluble de pdc du cuivre (dépôt formé dans des conditions de sursaturations locales). Un tel dépôt pourra se développer en surface si sa vitesse de formation est supérieure à sa vitesse de dissolution. Une couche de pdc du cuivre sera alors apparente. La structure d'altération se composera alors d'une couche de pdc du cuivre externe (malachite, croûte terreuse, ...), et d'une ou plusieurs couches à teneurs relatives élevées en étain (par rapport à l'alliage de base) similaires à la structure type de la Fig. II.13a.

B) mécanisme sous "contrôle anionique"

L'hypothèse d'un mécanisme cinétiquement contrôlé par le transport d'espèces anioniques permet de rendre compte de la deuxième structure d'altération représentée par la Fig. III.13 page 118 - une zone interne souvent très développée, comprenant de l'oxyde cuivreux et présentant des teneurs relatives plus importantes en élément chlore au niveau du front d'altération, et une zone externe de pdc du cuivre II -.

A la différence du mécanisme de régulation sous "contrôle cationique", si la teneur en anion(s) précipitable(s) - celle de l'anion oxygène par exemple - devient suffisamment faible au niveau de l'interphase alliage sain/zone corrodée, l'étape la plus lente du processus de formation de l'altération est le transport de cette espèce entre la surface corrodée et l'alliage sain. Par exemple, ceci peut être le cas par suite d'un processus de corrosion plus intense lié à des conditions agressives plus importantes.

Au contact de l'alliage, il en résulte un appauvrissement en anions précipitables et donc une sursaturation locale en ions du cuivre en présence de l'électrolyte.

L'évacuation de composés de corrosion du cuivre peut se faire soit par transport en phase liquide ou, si les conditions ne sont pas réunies à cause de la morphologie des pdc, la sursaturation locale en ions du cuivre peut aussi entraîner la formation locale de composés du cuivre isolés au sein des pdc à teneur élevée en élément étain, qui sont toujours présents.

Si le processus de diffusion des espèces oxydantes est gêné, par obstruction du contact entre le liquide interstitiel et l'alliage ou pour toute autre raison, on peut obtenir un effet de stabilisation et de protection à partir d'une certaine épaisseur de l'ensemble des pdc. Les composés de corrosion qui en résultent peuvent alors être épais, mais d'épaisseur stable.

Si au contraire, la diffusion des espèces oxydantes est aisée, on aura un effet de non protection quelle que soit l'épaisseur des couches de corrosion : le processus de corrosion n'est pas stabilisé. Le dépôt est foisonnant. La vitesse de corrosion est alors peu ralentie par rapport à l'alliage "nu" dans le milieu considéré.

Dans tous les cas de figure, la quantité d'anions précipitables étant limitée, on aura possibilité de diffusion d'autre(s) anion(s) venant "compléter" ou "suppléer" le transport de l'anion précipitable majoritaire (l'anion oxygène). Un type d'anion "supplémentaire" mis en évidence par l'analyse est l'anion chlorure.

Caractéristiques comparées des deux modes de régulation

Les deux modes de régulation présentés ont des caractères spécifiques : notamment, leurs conséquences sur les faciès de corrosion et sur la nature des pdc sont profondément différentes. Ces mécanismes de régulation interne sont d'ailleurs des cas limites suffisamment différenciés pour être applicables à un grand nombre de cas simples décrits dans ce mémoire ou même dans la littérature.

Leurs caractéristiques comparées sont données dans le tableau V.2 ci-après. Elles ont été extrapolées à partir des deux cas de structures explicités au paragraphe III.5 et à partir des données théoriques de [81].

<p>Régulation sous "contrôle cationique" :</p> <ul style="list-style-type: none"> - les pdc internes ont une teneur moyenne en étain très élevée par rapport à l'alliage de base; - les couches de pdc formées présentent obligatoirement un caractère protecteur important. Elles sont assimilables à de véritables couches passives et sont donc sensibles à l'apparition ultérieure de corrosion localisée; - les composés de l'étain jouent un "rôle d'os-sature" permettant les échanges entre le milieu et l'alliage; - les pdc formés respectent le volume de l'objet à l'abandon : il y a corrosion interne et remplacement isomorphique de l'alliage corrodé par les pdc; - la limite de la surface à l'abandon équivaut à la limite externe des pdc (si aucun dépôt soluble n'est présent en surface); - la vitesse globale de la réaction doit nécessairement être faible. <p>Ce mode de régulation conduit à une structure du type :</p> <p>1° "corrosion généralisée uniforme" (Fig. III.13a p. 118), si les composés du cuivre sont évacués dans le milieu corrosif.</p> <p>2° une couche externe de pdc du cuivre (plage verte, croûte terreuse) et une couche interne</p>	<p>à teneur élevée en élément étain (assimilable à 1°), si les composés du cuivre s'accumulent en surface.</p> <p>Régulation sous "contrôle anionique" :</p> <ul style="list-style-type: none"> - sursaturation importante en ions du cuivre et formation de dépôts du cuivre en surface ou au sein des pdc formés; - accumulation d'anions chlorure au niveau de la zone corrodée interne en contact avec l'alliage; - les structures et la nature des pdc sont complexes : associations de pdc à fortes teneurs en étain avec, éventuellement, des dépôts "solubles" de pdc du cuivre (oxyde cuivreux par exemple); - si les pdc formés sont protecteurs : l'épaisseur corrodée peut être importante mais la corrosion est stabilisée; - si les pdc ne sont pas protecteurs : les produits de corrosion sont foisonnants, la formation des structures de pdc est contrôlée par une succession d'équilibres de solubilité, conduisant à une structure stratifiée de plusieurs composés solides; - modification du volume par rapport au volume à l'abandon : la surface à l'abandon n'a pas été conservée. <p>Ce mode de régulation conduit à une structure du type "corrosion localisée" (Fig. III.13b p. 118).</p>
--	--

tableau V.2 : caractéristiques des deux modes de régulation à travers les pdc

V.1.1.3 le "vieillissement" et/ou reprise

Chaque mode de régulation conduit nécessairement à un état d'équilibre entre l'alliage, les pdc et le milieu corrosif, après un temps de l'ordre de 10 à 200 ou 300 ans. Il y a obligatoirement évolution des composés et structures de corrosion au cours du temps. On distingue deux processus d'évolutions :

- a) processus de vieillissement au niveau des constituants internes, au sein même des pdc;
- b) processus de reprise soit en relation avec une modification du milieu corrosif, soit sous l'action de contraintes mécaniques internes.

a) vieillissement des composés chimiques constituant les pdc :

Au sein des composés chimiques constituant les pdc, un effet de réarrangement ou de modification interne au niveau atomique, de nature physique ou chimique intervient : modification structurale, réarrangement de défauts cristallins, diffusion interne, conséquences de modifications des conditions d'électroneutralité locale, ...

Nous ne sommes pas en mesure de préciser ce type de vieillissement, et encore moins d'en mesurer les effets.

b) reprise :

sous l'action de contraintes mécaniques internes.

Ce cas est le plus important et probablement le plus fréquent.

Les causes des contraintes internes sont nombreuses : accommodation entre les couches de corrosion et l'alliage sain, formation de composés du cuivre au sein des couches de corrosion, tensions exercées par le milieu sur les couches de corrosion (par exemple dans un sol argileux).

Toute fissuration en contact avec le milieu corrosif extérieur deviendra alors une zone privilégiée d'échange entre le milieu et l'alliage ou les pdc formés. Le transfert des ions du cuivre se fera par cette zone. Une sursaturation locale en ions du cuivre sera favorisée. On observera la précipitation de pdc du cuivre à coefficient volumique élevé.

Si la sursaturation locale est faible, le composé du cuivre ainsi formé (hydroxycarbonate, hydroxysilicate, hydroxyphosphate, ...) pourra en s'édifiant servir de "bouchon". Un nouvel état d'équilibre sera rapidement atteint conduisant à la formation de "strates" de pdc à teneur élevée en étain fractionnées et séparées par des pdc du cuivre - c'est l'exemple de la "dérive des pdc" (terme que nous avons utilisé par analogie avec la dérive des continents) des Fig. C8 et D1. -.

Par contre, si la sursaturation locale en ions du cuivre est forte, ou si le système est trop perturbé, les conditions de corrosion sont modifiées de façon importante. Le composé ainsi formé induira de nouvelles contraintes et le processus pourra se répéter; la corrosion reprendra, engendrant un dépôt de pdc du cuivre (I) ou (II) en quantités importantes. Ainsi dans le cas d'un système sous "contrôle cationique", il pourra y avoir modification de la nature des espèces assurant le contrôle diffusionnel, et un mode de régulation "anionique" peut s'instaurer. On aura localement un couplage galvanique entre la zone sous contrôle cationique, à pdc à

teneurs élevées en étain, qui sera cathodique et la zone de fissure qui sera anionique pour laquelle l'alliage sera en situation de corrosion. Ce qui permet d'expliquer l'existence côte à côte de deux zones de structure différente.

Les fissures qui ne sont pas en contact avec le milieu extérieur corrosif constituent une nouvelle interface par où les ions du cuivre vont pouvoir se concentrer et précipiter. A la différence du cas précédent, il s'agira essentiellement de précipités du cuivre (I) - oxyde cuivreux -. De plus, dans certains cas, selon les valeurs de potentiel de l'alliage, la possibilité de redéposition du cuivre métallique par réduction des ions cuivreux présents n'est pas à exclure.

sous l'action d'une évolution du milieu corrosif

Deux cas sont à envisager.

Le premier correspond à une évolution du caractère agressif du milieu. Si celui-ci favorise la dissolution des couches de corrosion, une reprise de la corrosion est possible.

Le second est relatif à un état non stationnaire pour lequel il existe une possibilité de formation de dépôts de pdc du cuivre sur les pdc riches en Sn déjà formés, sous l'action d'une modification du milieu. Une telle évolution du milieu corrosif peut correspondre à une évolution des conditions hydrographiques d'un sol suite à un tassement de celui-ci, à une évolution du climat (climat plus sec), ... On aura alors un mécanisme de régulation sous dépôt soluble qui pourra se superposer à celui déjà existant. Si un état quasi-stationnaire est déjà atteint, ce dépôt n'aura pas grande incidence sur l'évolution du système (ce cas correspond par exemple aux Fig. C6, C7 ou F2). Par contre si l'état de stabilité entre l'alliage et le milieu n'est pas atteint, la formation de dépôt en surface pourra introduire une limitation du transport de l'anion précipitable et par là-même favoriser un mécanisme de régulation sous "contrôle anionique".

V.1.2 discussion

Le modèle présenté s'applique à une surface "nue" et homogène d'un bronze "idéal", plongé dans un milieu corrosif homogène non précisé. Il s'agit d'un modèle qualitatif qui permet de rendre compte d'un grand nombre de phénomènes, dont les principaux sont :

- la dissolution sélective du cuivre indépendamment de la teneur en étain de l'alliage de base (phase alpha), alors que l'étain est théoriquement l'élément le plus actif électrochimiquement;
- la présence à la surface externe soit de composés du cuivre, soit de composés à teneurs élevées en étain. La présence de pdc du cuivre est directement la conséquence de la dissolution préférentielle du cuivre, et non de celle de l'étain;

- l'observation d'états fossilisés à des degrés d'avancement divers caractérisant différents états stationnaires atteints. Ces derniers, d'une part, sont la conséquence de processus de corrosion "brefs" devant la durée totale d'enfouissement, et d'autre part ils sont liés aux propriétés des matériaux métalliques étudiés, réputés pour être passivables dans de nombreux sols;
- la formation de composés de corrosion respectant le volume de l'objet;
- la similarité des structures internes de corrosion de type piqûre (corrosion localisée "ponctuelle") avec celles affectant des surfaces beaucoup plus étendues (corrosion localisée "étendue");
- la présence de chlorures "actifs" (processus de régulation sous contrôle anionique) à l'interphase zone corrodée/alliage, et de chlorures "passifs" (processus de régulation sous contrôle cationique) dans les couches externes.

On voit que les composés de corrosion présentent un certain nombre de propriétés : caractéristiques de surface, épaisseur, Ces propriétés ne sont pas fonction de la composition des pdc (silicates, phosphates, chlorures, ...) mais plutôt de la nature des processus de transport mis en évidence et qui ont conduit à leur formation.

Ainsi, des processus de transport similaires conduiront à un parallélisme certain entre les propriétés des structures de corrosion et aussi entre leurs morphologies. C'est le cas par exemple, de la régulation sous contrôle anionique qui, par l'accumulation d'ions chlorure à l'interphase alliage/zone corrodée, peut induire la "maladie du bronze". Nous y reviendrons un peu plus loin dans la partie "Applications" de ce chapitre.

Le terme **morphologie** doit cependant être redéfini à partir des interprétations ci-dessus. En effet, l'aspect externe d'un bronze corrodé est la conséquence des deux modes de régulation possibles associés à des processus de vieillissement et/ou reprise de la corrosion. La structure des composés de corrosion et leur faciès externe ne définissent que la morphologie de ces composés. Par exemple un dépôt de cuivre (II) à la surface d'un objet (plage ou croûte verte apparente) peut tout aussi bien être associé à une structure protectrice de faible épaisseur (structure résultant d'un mécanisme de transport sous contrôle cationique), ou à une structure plus épaisse et comprenant généralement de l'oxyde cuivreux (contrôle anionique). Le premier cas (Figs. C6 et C7) est défini par une morphologie sous contrôle cationique associé à un dépôt de pdc du cuivre et le second (Figs. D5 et E4), par une morphologie sous contrôle anionique également associé à un dépôt de pdc du cuivre.

Toutes ces considérations peuvent être finalement étendues à des objets d'époques, de métallurgies, ou d'environnements corrosifs différents, car on s'aperçoit qu'il existe une étroite similarité entre les structures de corrosion des objets étudiés avec des données de la littérature comme nous l'avons souligné à plusieurs reprises au cours de ce travail [2; 22; 24; 35; 41; 42; 50; 55; 89; 100; 103; 104; 118].

Le mécanisme proposé pour les objets archéologiques enfouis pourrait être généralisé à l'ensemble des alliages Cu-Sn "anciens", qu'ils soient ternaires (Cu-Sn-Pb) ou quaternaires (Cu-Sn-Pb-Zn). En effet, le plomb n'étant pas miscible dans les bronzes, sa présence ne devrait pas modifier fondamentalement le mécanisme

général. Quant à l'élément zinc pour des teneurs inférieures à 10 %, élément soluble dans les bronzes, son comportement dans un bronze devrait être équivalent à celui du cuivre, si l'on se réfère, toute proportion gardée, au cas des laitons monophasés comprenant 1% d'étain (laiton *Amirauté*) dans des milieux corrosifs "naturels" [71, chap. 4].

Il est donc fort probable que le modèle proposé s'applique, à des variantes près, non seulement à des bronzes Cu-Sn d'époques, d'environnements et de métallurgies différentes, mais aussi à l'ensemble des alliages Cu-Sn depuis l'Age du Bronze.

Le modèle qualitatif proposé est basé sur un phénomène de corrosion interne de l'alliage, régi par des processus diffusionnels. Un des pivots de ce modèle est la formation de composés d'étain stables et inertes chimiquement. Cependant, si il s'avère que les composés d'étain formés sont solubles, en présence de complexants ou dans des conditions corrosives très agressives, ce mécanisme ne convient pas.

De plus, au sein des dépôts de surface (croûte terreuse, dépôt externe de pdc du Cu), nous avons montré que les teneurs en étain sont faibles devant celles du cuivre, il n'en reste pas moins vrai que le modèle proposé ne rend pas compte de ce résultat.

Un autre point non explicité par ce modèle est la valeur du coefficient d'appauvrissement en cuivre au sein des couches corrodées, qui, comme nous l'avons souligné à plusieurs reprises, varie avec le type de milieu corrosif - pour un bronze à 10 %, le rapport Cu/Sn est de l'ordre de 2 en milieu atmosphérique, de 0,5 dans un sol tempéré jusqu'à 0,2 en milieu marin (cf tableau III.7 p 84) -. Il semblerait donc que, si on classe les milieux par agressivité croissante, les valeurs du coefficient d'appauvrissement en cuivre au sein des pdc seront également croissantes. Ceci pourrait être rattaché à un équilibre entre les flux des ions du cuivre produits par la corrosion et le flux des ions du cuivre consommés dans le milieu corrosif. A partir d'un état stabilisé, la teneur résiduelle en cuivre serait la conséquence de l'égalité entre le terme de potentiel de diffusion (migration) et le terme de potentiel chimique au sein des pdc formés.

D'autre part, il sera nécessaire de définir plus précisément chacun des trois mécanismes proposés à partir d'une modélisation des transports et équilibres de solubilité des différentes espèces. Nous n'avons, en effet, pas considéré les espèces du sol (silicates, aluminates, phosphates, ...). Or, nous avons vu au § III.5, que de telles espèces étaient présentes au sein des pdc externes. Même si ces composés ne jouent pas un rôle direct lors de la mise en place des structures de corrosion, leur présence induit nécessairement une modification des conditions de transport des réactifs dans les pdc (ions du cuivre ou anions "précipitables") et modifie également la solubilité locale des ions du cuivre.

En conclusion, il s'avère que nous avons désormais un outil de compréhension, qui caractérise le comportement du matériau métallique, qui associe les morphologies aux propriétés des composés de corrosion, et qui est suffisamment puissant pour intégrer un grand nombre de cas d'études. Sa mise en forme devra bien sûr être poursuivie et développée.

Cependant, nous verrons que son application, à travers des exemples ponctuels, permet déjà d'en illustrer l'intérêt et d'en souligner l'importance pour de futures utilisations.

V.2 APPLICATIONS ET PERSPECTIVES

D'une manière générale, pour un objet provenant d'une fouille archéologique, deux grandes possibilités se présentent :

- soit l'objet est "isolé" en vue de son exploitation (étude, restauration, ...) ou de sa présentation,
- soit l'objet est stocké.

Dans le premier cas, l'objet est au moins nettoyé et est généralement conservé selon des conditions où il pourra perdurer. Dans le second cas, de beaucoup le plus fréquent, se pose le problème de la conservation du vestige; l'utilisation de ce dernier à des fins d'exploitation scientifique reste alors très limitée.

Aussi se pose le problème du décriptage de ces témoins matériels, à savoir : la lecture historique de l'objet, mais aussi la lecture du matériau métallique sain et altéré, auquel s'ajoute l'évaluation de l'état de stabilité (ou d'altération) du matériau qui est à la base de tout acte de conservation.

Dans ce contexte, l'intérêt de notre travail est double :

- d'une part, permettre une lecture des informations à partir des faciès d'altération externes, sans avoir nécessairement recours à l'examen métallographique,
- d'autre part, prévoir l'évolution de l'altération ultérieure de l'objet et, par là-même, ouvrir la voie à la notion de diagnostic.

Ce dernier point s'applique directement à la conservation préventive des bronzes exhumés : une juste évaluation de l'état de l'objet permet un juste choix du mode d'action à envisager en vue de sa pérennité et de son exploitation. Une véritable politique de conservation de ces vestiges est alors possible.

V.2.1 applications à la lecture archéologique des bronzes enfouis

V.2.1.1 informations d'ordre archéologique : position du problème

En partant de la lecture et de l'analyse des morphologies de corrosion, nous nous limiterons à préciser les types d'informations d'ordre archéologique : l'état de surface à l'abandon - informant sur l'utilisation du vestige, ses éventuels traitements de surface (patinage, étamage, ...) -, les conditions d'abandon, et l'évolution du milieu corrosif environnant.

Nous avons vu au cours de ce mémoire, que la répartition des pdc et que les processus de transport de masse étaient prépondérants. Ces derniers, de type soit anionique ou soit cationique, fixent la morphologie externe des altérations. A l'inverse, une morphologie donnée doit permettre d'identifier un processus de formation donnée.

La surface externe d'un bronze ancien présente plusieurs morphologies. Si nous considérons individuellement chacune de ces morphologies, les informations présentes concernent soit l'état de surface à l'abandon ou soit le milieu corrosif.

Par exemple dans le cas d'un processus cationique, on peut affirmer que l'on a conservation de la forme et du volume de l'objet; la surface à l'abandon est alors "fossilisée" par la corrosion. De nombreuses informations relatives à la surface à l'abandon sont alors présentes, elles se rattachent alors à la vie de l'objet depuis sa fabrication jusqu'à son abandon (traces de mises en forme, d'utilisation, ...). Dans le cas des autres types d'attaques, transport "anionique", la surface et le volume ne sont pas respectées par la corrosion et mis à part les cas d'érosion, crevasses ..., le volume aura augmenté par rapport au volume originel : les informations susceptibles d'être présentes concerneront principalement le milieu corrosif.

Mais sur un même objet, il existe des zones à processus de *transport cationique* et des processus de *transport anionique*. Aussi, dans un deuxième temps, il est intéressant d'effectuer la comparaison des rapports et distributions des différents types de morphologies externes. En effet, la répartition et la distribution des différentes morphologies sont à relier soit à des hétérogénéités de constitution du matériau (alliage et surface), soit à des hétérogénéités du sol à l'échelle de l'objet.

Dans le cas d'un sol homogène, les hétérogénéités de morphologies seront liées au matériau métallique, et l'observation permettra de conclure à des zones perturbées liées à des déformations mécaniques ou à des traitements de surface (attaques plus importantes au niveau des parties de l'objet laissées dans un état écroui, ...).

Dans le cas d'un sol hétérogène, les hétérogénéités de surface de l'ensemble de la surface du vestige (à l'échelle du centimètre) sont la conséquence et de celles du sol et de celles du matériau métallique, sans que l'on puisse les attribuer de façon univoque à l'un de ces deux systèmes. Cependant l'examen des morphologies et de la composition des surfaces devrait permettre la mise en évidence d'événement chronologique ayant affecté la croissance et la mise en place des pdc.

Mais, la nature et la qualité des informations resteront tributaires de chaque échantillon, et ne seront que ponctuelles. Elles seront donc fonction de l'état général d'altération du bronze étudié.

Néanmoins, on voit qu'il est désormais possible de déduire des morphologies de corrosion un certain nombre d'informations d'ordre archéologique. Bien que la nature et la qualité des informations contenues dans les composés de corrosion restent à définir, les applications sont a priori nombreuses. Par exemple, il est envisageable, à partir de l'étude des surfaces corrodées, de savoir si un tumulus funéraire d'un prince celte, à chambre, s'est effondré peu de temps après sa construction ou très longtemps après. Il est également possible d'appréhender la mise en forme de l'objet; par exemple si un objet est plutôt brut de fonte ou écroui, si il a été

usé, éventuellement patiné ou mis en contact avec des matériaux organiques (masque de métal sur une âme en bois),...

V.2.1.2 remarques

1° L'épaisseur des couches de pdc n'est absolument pas liée à la durée d'enfouissement ou à l'âge d'un objet. Elle est directement la conséquence du mode d'élaboration des couches de corrosion, et des conditions d'état stationnaire au cours du temps. Nous avons vu en effet que les structures de corrosion se mettent en place après des temps *brefs* (10 à 200 ou 300 ans) devant la durée d'enfouissement. Les couches de corrosion d'un bronze du II^{ème} millénaire ne sont pas plus épaisses que celles d'un bronze d'époque romaine ou médiévale. L'épaisseur des couches de corrosion traduit l'état de stabilité du matériau métallique enfoui dans un milieu corrosif.

2° La couleur apparente d'un bronze corrodé n'est pas fonction de sa teneur en étain et encore moins de la composition de l'alliage de base. Pour le cas des "belles patines", respectant la surface du vestige à l'abandon, elle est fonction de la composition et des teneurs en éléments du sol. Par ailleurs, un vestige métallique corrodé de couleur verte est un alliage cuivreux : ce peut être un laiton (alliage Cu-Zn), un bronze (alliage Cu-Sn), un bronze au plomb (alliage Cu-Sn-Pb) ou tout autre alliage contenant du cuivre (par exemple, alliage Ag-Cu).

3° Vouloir déterminer la composition d'un bronze à partir de la composition de ses produits de corrosion est illusoire.

4° La justification de l'ancienneté d'un alliage base cuivre "ancien" par la présence de pdc du cuivre relève du non-sens. Ce n'est pas parce que l'on décèle la présence de cuprite (oxyde cuivreux) ou de malachite (hydroxycarbonate de cuivre) qu'un objet est ancien ! Ces composés du cuivre ne sont ni significatifs de la corrosion d'un bronze, ni caractéristiques d'une mise en place de la corrosion au moment de l'abandon : ils peuvent résulter d'une évolution du milieu corrosif après plusieurs siècles d'enfouissement, ou bien être la conséquence d'un processus de vieillissement suite à des contraintes internes au sein des couches de corrosion ... Par contre, il serait beaucoup plus intéressant de s'attacher aux traces contenues dans les pdc du cuivre et à leur structure fine, paramètres qui caractérisent, et le milieu corrosif de leur formation, et le matériau métallique. Ce sont d'ailleurs ces paramètres qui pourraient être utilisés pour voir si de tels dépôts sont "artificiels" ou liés à des conditions naturelles de corrosion.

5° L'ensemble des structures de corrosion se met en place après un laps de temps relativement court et le processus de base de corrosion conduit à la dissolution préférentielle du cuivre. S'il s'avère qu'une propriété physique ou chimique des composés de l'étain formés in situ est dépendante du temps, et qu'elle est mesurable, elle pourrait servir d'horloge interne. L'instant initial étant supposé être, celui à partir duquel l'état station-

naire est établi (10 à 200 ans après l'enfouissement), il serait alors envisageable d'authentifier les bronzes à partir des couches de corrosion externes protectrices et à teneurs élevées en élément étain.

6° Les couches externes passives (régulation sous contrôle cationique) portent l'empreinte du milieu corrosif et donc du type de sol (calcaire, argileux, sableux, ...) dans lequel l'objet s'est corrodé. L'analyse de ces surfaces doit alors permettre de remonter au type de sol dans lequel un objet a été enfoui. C'est une méthode indirecte d'authentification du milieu corrosif dans lequel a séjourné un vestige métallique ancien, qui pourrait être utilement appliquée aux objets d'origine douteuse.

V.2.2 applications à la conservation-restauration

V.2.2.1 bronzes corrodés : stabilité définitive ou évolution

Du point de vue de la conservation des bronzes anciens, le problème de la stabilisation de la corrosion doit se poser en premier. On pourra alors décider si un traitement de conservation est à réaliser d'urgence, doit être envisagé ou n'est pas nécessaire, cela avec l'idée qu'un traitement revient moins cher, prend généralement moins de temps et limite la perte d'informations scientifiques ou artistiques quand il est appliqué avant la déstabilisation des structures corrodées.

Le problème fondamental est donc de définir la notion de stabilité des composés et structures de corrosion à partir du moment où le vestige est dans un nouvel environnement corrosif.

Rappelons que d'une manière générale, un objet, au moment de sa mise au jour, a atteint un état de stabilité définitive avec le sol. Le fait de le changer de milieu modifie donc cet état. Il est alors important de savoir si l'état de stabilité définitif, atteint dans le sol, va perdurer dans le milieu atmosphérique de "stockage" de l'objet.

Bien que nous ne soyons pas encore en mesure de proposer une solution précise, nous pouvons néanmoins définir l'orientation à suivre, en utilisant le mécanisme général défini au § V.1.

Pour définir un critère de *stabilité définitive*, nous devons considérer les deux systèmes mis en jeu : la nature des structures corrodées et les conditions de stockage.

En ce qui concerne la nature des structures corrodées, nous avons montré que les propriétés des composés de corrosion n'étaient pas tant liées à leur composition chimique que fonction du processus de régulation interne et donc du modèle diffusionnel correspondant. Pour un milieu de stockage donné, nous en déduisons que les morphologies de corrosion susceptibles d'évoluer sont celles qui résultent d'un mécanisme de régulation sous contrôle anionique. En effet, les structures associées à ces morphologies sont caractérisées non seulement par une accumulation d'ions chlorure au niveau de l'interphase alliage/zone corrodée, mais

aussi par une concentration locale en ions du cuivre importante au contact de l'alliage : la force disponible pour la diffusion des ions du cuivre, et donc pour la reprise de la corrosion, est alors très élevée. Les structures de ce type sont aisément identifiables par la présence d'oxyde cuivreux rouge généralement situé sous des composés verts. Autrement dit, la présence d'oxyde cuivreux sur un bronze corrodé signifie un risque potentiel d'évolution de la corrosion dans le milieu de stockage. Pour déterminer un critère de *stabilité définitive* des composés de corrosion, il sera donc nécessaire de préciser ce risque potentiel (épaisseur de l'altération, quantité de chlorures, ...).

En ce qui concerne les conditions de stockage, nous pouvons les classer en deux catégories selon qu'elles respectent ou ne respectent pas les "normes" de conservation, définies empiriquement (humidité relative < 45%, endroit aéré et frais (15 à 19 °C), absence d'émanations de substances chimiques). Dans l'absolu, les évolutions possibles des pdc ne sont pas uniquement le fait de la présence d'ions chlorure. Ils sont aussi la conséquence de toute action du milieu extérieur pouvant induire la reprise d'un processus de régulation sous contrôle anionique (augmentation de l'humidité relative, dégagement de vapeurs acides dans un tiroir en bois, ...). Nous pouvons en déduire que l'évolution des morphologies de corrosion - par exemple, le cancer du bronze, cf ci-après - nécessite obligatoirement une *période d'incubation*. Cette dernière sera plus ou moins longue selon les morphologies, étant donné que ces évolutions sont liées à des processus sous contrôle diffusionnel. D'où le fait que dans la pratique, on répète plusieurs fois le test en chambre humide afin de vérifier la stabilité des phases corrodées, et qu'il est parfois nécessaire de récidiver après une ou plusieurs années.

Par ailleurs, nous avons vu que l'épaisseur des couches de corrosion traduit la capacité du système à atteindre un état de stabilité dans le sol. Tout traitement de restauration visant à dégager la surface afin de lui rendre une lisibilité, provoque obligatoirement une déstabilisation du système. Dans ce cas, les zones liées à une structure sous contrôle anionique sont a priori toujours des zones à risque. Elles le sont d'autant plus que les conditions de stockage ne respectent pas les normes de conservation.

V.2.2.2 la maladie du bronze et les traitements de stabilisation

Le problème majeur pour la conservation des bronzes est celui de la *maladie du bronze* ou *cancer du bronze*. Elle est la conséquence d'une accumulation d'ions chlorure au contact de l'alliage, pendant la durée d'enfouissement de l'objet. Une fois l'objet sorti de terre, bien qu'apparemment sain, un processus cyclique de corrosion peut s'établir, entraînant une évolution des structures de corrosion. On observe alors l'apparition d'efflorescences vert clair pulvérulentes à la surface de l'objet. Ces dernières détruisent non seulement d'une manière irréversible la surface attaquée, mais sont aussi susceptibles de s'étendre.

Le processus de corrosion cyclique est attribué [14] à la présence de chlorure cuivreux (CuCl) au niveau de l'interphase zone corrodée/alliage sain. D'après le mécanisme général, nous pouvons attribuer ce cas

de corrosion à des processus diffusionnels sous contrôle anionique. Mais d'après nos résultats, nous devons réviser notre interprétation du rôle du chlorure cuivreux (CuCl) supposé être la cause première de ce phénomène de corrosion cyclique. La formation de CuCl au contact de l'alliage n'est que le stade ultime d'un processus déjà engagé et n'en est pas la cause; de plus, il n'est pas nécessaire que la teneur en ions chlorure atteigne des valeurs de sursaturation extrêmes pour que le système évolue. La "maladie du bronze", problème essentiel pour la conservation des bronzes, est en fait à redouter dès qu'une structure sous contrôle anionique est observée, comme nous l'avons montré précédemment dans le cas des objets provenant d'un sol.

Pour combattre ce phénomène cyclique trop souvent observé, plusieurs méthodes de conservation -restauration ont été développées soit à titre préventif (cas des objets marins) soit à titre curatif [121]. L'ensemble de ces méthodes fait appel à des traitements de stabilisation de natures chimiques (protection par des inhibiteurs par exemple) ou électrochimiques (déchloration par électrolyse essentiellement). Or, actuellement deux méthodes de contrôle d'efficacité de traitement sont employées : le test en chambre humide (procédé chimique) et la mesure de la quantité d'ions chlorure passés en solution (procédé par électrolyse). Ces deux méthodes ne sont pas satisfaisantes. Nous avons montré qu'il existait à la fois des chlorures "actifs", situés au niveau de l'interphase alliage sain/alliage corrodé, et des chlorures "passifs", au sein des couches externes. Donc, les ions chlorure extraits lors d'un traitement de déchloration par électrolyse peuvent provenir de la mise en solution soit de chlorures "passifs" soit de chlorures "actifs".

Nous en déduisons que :

- pour un traitement par électrolyse, la quantité d'ions chlorure passés en solution ne peut simplement rendre compte de l'efficacité d'un traitement de déchloration. En effet, un traitement "efficace", selon ce critère, peut entraîner tout aussi bien la dissolution des chlorures "actifs" que des chlorures "passifs", et donc la dissolution des couches protectrices stables.
- tout traitement, pour être efficace, doit éliminer uniquement les chlorures internes ou conduire à la stabilisation des structures de régulation sous contrôle anionique.

La mise au point d'un traitement de stabilisation et de tests d'efficacité fiables devront donc répondre à cette dernière condition. Au regard des nouvelles recherches [113], le développement des méthodes électrolytiques pourrait être envisagé non plus seulement comme traitement de déchloration mais aussi comme un traitement de stabilisation à part entière. Ceci peut être obtenu par un contrôle du potentiel cathodique plus stricte appliquée au matériau métallique lors d'un traitement d'électrolyse. Puisque, comme le montre CROLET [113], il existe des effets d'irréversibilité dans les mécanismes de régulation des composés de corrosion formés, qui peuvent faire basculer des structures à régulation sous contrôle anodique en structures sous contrôle cathodique, les premières étant à risques d'évolution, les secondes ne l'étant pas.

CONCLUSION

A partir d'une sélection d'objets archéologiques provenant du site de Fort-Harrouard, nous avons pu préciser les mécanismes de la corrosion des bronzes *anciens*.

Dans le premier chapitre, nous avons montré la spécificité des matériaux métalliques étudiés, notamment le fait que les couches corrodées des vestiges matériels transportent des informations de nature historique et technologique. Il est alors nécessaire d'avoir une approche différente des études *classiques* de corrosion pour comprendre et exploiter les altérations des bronzes archéologiques. Nous avons insisté sur la primordialité de la sélection d'un corpus d'objets cohérent au regard des phénomènes de corrosion à étudier. Enfin, nous avons souligné que le milieu corrosif actuel (le sol archéologique) n'est pas significatif du contexte d'abandon de l'objet.

En nous appuyant sur les données de la littérature, nous avons montré au deuxième chapitre que les altérations de ces matériaux sont mal connues. Cependant la plupart des auteurs s'accordent pour reconnaître que le phénomène de corrosion des alliages Cu-Sn est lié à une dissolution sélective de l'étain; le modèle structural classique de l'altération des bronzes est généralement assimilé à celui du cuivre. Nous avons ensuite montré l'insuffisance de ce modèle pour expliquer les nombreux *cas particuliers*, tous caractérisés par la présence de produits de corrosion (pdc) à teneur élevée en étain. A partir de l'étude critique des résultats, le choix d'objets représentatifs des phénomènes à étudier a pu être justifié, tout comme la non prise en considération du sol archéologique de découverte.

Au troisième chapitre, l'étude a été menée à partir d'une sélection d'un corpus de trente objets de l'Age du Bronze. La stratégie d'échantillonnage a permis de fixer les paramètres *temps*, *type de milieu corrosif* et *type de métallurgie* pour ne considérer que les paramètres *teneur en étain de l'alliage* et *état d'avancement de la corrosion*. Nous avons pu alors caractériser les surfaces externes apparentes en fonction des structures internes de corrosion, en considérant le matériau métallique.

Dans un premier temps, les surfaces corrodées externes sont formées de composés de corrosion à teneurs élevées en étain et de composés de corrosion du cuivre et peuvent se regrouper selon leur forme et leur nature. Elles ont été classées selon deux types de surface :

1° les surfaces formées d'une couche passive de pdc riches en étain, dont la limite externe correspond à la limite de la surface à l'abandon.

2° les surfaces essentiellement constituées de pdc du cuivre II, assimilées à des zones de corrosion localisée *ponctuelle* (piqûres, patelles, bubons) ou *étendue* (plage ou croûte).

Dans un deuxième temps, à partir des résultats précédents, les microstructures et compositions internes de quatre objets ont été caractérisées à partir de coupes métallographiques. A ce propos, nous insistons tout particulièrement sur le fait qu'il est préférable d'effectuer un grand nombre d'analyses sur quelques objets plutôt qu'un petit nombre d'analyses sur un grand nombre d'objets.

Nous montrons que le phénomène majeur de la corrosion des bronzes est la dissolution préférentielle du cuivre, avec pour conséquence la présence de pdc internes à teneur élevée en étain. Ce dernier point remet en cause la plupart des résultats obtenus jusqu'à présent.

Au quatrième chapitre, l'étude du comportement à la corrosion de bronzes de synthèse par des méthodes électrochimiques a permis de confirmer ce processus de dissolution du cuivre.

A partir de l'ensemble des résultats obtenus, nous avons pu proposer au chapitre cinq un modèle général qualitatif de la corrosion des bronzes *anciens*. Il se décompose en un mécanisme de base, un mécanisme de régulation et un mécanisme de vieillissement. Selon le mode de régulation des couches de corrosion, les structures de corrosion seront de deux types, la présence de dépôts de pdc du cuivre n'étant que la conséquence du mécanisme de base. Le modèle général paraît adapté à la plupart des bronzes archéologiques, de milieux et d'origines diverses, et pourra ainsi être aisément confirmé lors d'études ultérieures.

Enfin, nous avons mis en évidence le fait que la stabilité des altérations est essentiellement fonction du mode de régulation des couches de pdc et non pas de leur composition. Concernant ce dernier point, seule la présence au niveau du front de corrosion d'ions chlorure en relation avec une couche d'oxydes cuivreux en surface indique une possibilité de corrosion active. Ceci devra être pris en compte lors de tout traitement de conservation-restauration.

Dans un contexte où le développement des méthodes de conservation-restauration est en plein essor [121], ce travail montre que la connaissance de l'altération des matériaux reste une donnée fondamentale pour la préservation des vestiges archéologiques. Il permet ainsi de proposer de nouvelles bases pour de futures applications dans ce domaine.

BIBLIOGRAPHIE

Contrairement à l'usage, les références seront indiquées avec le titre de l'article ou du livre. Ce choix répond à un souci plus grand d'informations ; la multiplicité des disciplines concernées en est la cause première.

- [1] LEWIN S. Z., ALEXANDER S. M., "The composition and structure of natural patinas",
- Part I copper and copper alloys, section A : Antiquity to 1929, AATA Supplement, 6 (4) (1967), 201-283 ;
- Part I copper and copper alloys, section B : 1930 to 1967, AATA Supplement, 7(1) (1968), 279-370.
- [2] CHEVREUL, "Sur la composition chimique des statuettes de bronze trouvées par M. MARIETTE", C.R.A.S. 43 (1856), 733-737 et 989-990.
- [3] BERTHELOT M., "Sur l'altération lente des objets de cuivre, au sein de la terre et dans les musées", C.R.A.S. 118 (1894), 768-770.
- [4] ROSENBERG G. A., "Antiquités en fer et en bronze. Leur transformation dans la terre contenant de l'acide carbonique et des chlorures et leur conservation", Glydendalske Boghandels Sortiment, Copenhagen, 1917.
- [5] RATHGEN F., "Die Konservierung von Alterumsfunden", Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1926.
- [6] FINK C. G., POLUSHKIN E. P., "Microscopic study of ancient bronze and copper", Trans. Amer. Inst. Mining Met. 122 (1936) 90-120.
- [7] VERNON W. H. J., "Laboratory study of the atmospheric corrosion of metals :
I. Corrosion of copper in certain synthetic atmospheres, with particular reference to the influence of sulfur dioxide in air of various relative humidities", Trans. Farad. Soc. 27 (1931), 255-277 ;
II. Discussion", Trans. Farad. Soc. 27 (1931), 582-585.
- [8] GETTENS R. J., "Mineral alteration products on ancient metal objects", in *Recent Advances in Conservation*, G. Thomson (éd.), London, Butterworths, 1963, 89-92.
- [9] GETTENS R. J., "Patina noble and vile", in *Art and Technology : A Symposium on classical bronzes*, S. Doehringer, D. G. Mitten and A. Steinberg Editors, MIT Press, Cambridge, MA, 1970, 57-72.
- [10] GETTENS R. J., FRONDEL C., "Chalconatronite : an alteration product on some ancient Egyptian bronzes", *Studies in Cons.* 2 (1955), 64-75.
- [11] OTTO H., "Röntgen-Feinstrukturuntersuchungen an Patinaprobe", *Freiburger Forschungshefte*, vol. B 37 (1959), 66-77.
- [12] OTTO H., "Über röntgenographisch nachweisbare Bestandteile in Patinaschichten", *Die Naturwissenschaften*, 48 (1961), 661-664.
- [13] LEWIN S. Z., "A new approach to establishing the authenticity of patinas on copper base artifacts", in *Application of Science in Examination of Works of Art*, Ed. J. Young, 1970, 62-66.
- [14] ORGAN R. M., "Aspects of bronze patinas and its treatment", *Studies in Cons.* 8 (1963), 1-9.

- [15] ORGAN R. M., "The conservation of bronze objects", *ibidem* [9], 73-84.
- [16] JEDRZEJEWSKA H., "The conservation of ancient bronzes", *Studies in Cons.* 9 (1964), 23-31.
- [17] MARABELLI M., "Preservation of corroded bronzes", *Termotecnica* 27 (1973), 302.
- [18] PLENDERLEITH H. J., *The conservation of antiquities and works of art*, London, Oxford University Press, 1962 (traduction française : Paris, Eyrolles, 1966).
- [19] PLENDERLEITH H. J., TORRACA G., "La conservation des métaux sous les tropiques", in *La conservation des biens culturels, notamment en milieu tropical*, Collection Musées et Monuments, vol. XI, UNESCO, 1969, 255-268.
- [20] FRANCE-LANORD A., "Intervention des scientifiques dans l'étude et la conservation des objets métalliques anciens", *Actes de la 1ère Ecole Européenne de Physique appliquée à l'Archéologie*, PACT Conseil de l'Europe, Université d'été d'URBINO, avril 1979, 18 pages.
- [21] CUSHING D., "Principles of corrosion applicable to ancient metals and methods of identifying corrosion products", in *Application of Science in Examination of Works of Art*, Research Laboratory of Fine Arts BOSTON, Massachusetts, USA, 1965, 53-65.
- [22] STAMBOLOV T., *The corrosion and conservation of metallic antiquities and works of art - a preliminary survey*, Central Research Laboratory for Objects of Art and Science, Amsterdam, 1968.
- [23] LEIDHEISER H., *The corrosion of copper, tin and their alloys*, John Wiley & Sons, Inc., 1971.
- [24] BROWN B. F., BURNETT H. C., CHASE W. T., GOODWAY M., KRUGER J., POURBAIX M. (éds), *Corrosion and metal artifacts - A dialogue between conservators and archaeologists and corrosion scientists*, US National Bureau of Standards Special Publication 479, Washington, July 1977, 252 pages.
- [25] TENNENT N. H., ANTONIO K. M., "Bronze disease : synthesis and characterisation of botallackite, paratacamite and atacamite by infra-red spectroscopy", *ICOM Committee for Conservation*, Ottawa, 1981/23/3-1 à 3-11.
- [26] MATTEINI M., MOLES A., LALLI C., "Infra-red spectroscopy : a suitable tool for the characterization of components in bronze patinas", *ICOM Committee for Conservation*, Copenhagen, 1984/22/18-24.
- [27] CEJKA J., CEJKOVA L., URBANEC Z., "Contribution to the study of the effects of the environment on ancient bronze artifacts using the X-ray powder diffraction and infrared spectroscopy", *ICOM Committee for Conservation*, Sydney, vol. I, 1987, 17-24.
- [28] POLAK M., BARAM J., PELLEGGI J., "Auger electron spectroscopy applied to the analysis of archaeological artifacts", *Archaeometry* 25 (1983), 59-67.
- [29] MILLER A. E., GRAEDEL T. E., OPILA R. L., "Copper patinas : an investigation by Auger electron spectroscopy", *Corrosion Science* 7 (1987), 685-694.
- [30] BURMESTER A., KOLLER J., "Known and new corrosion products on bronzes : their identification and assessment, particularly in relation to organic protective coatings", in *Recent Advances in the Conservation and Analysis of Artifacts*, University of London, Jubilee Conservation Conf., July 1987, 97-103.
- [31] MULLER A. J., McCRORY-JOY C., "Chromatographic analysis of copper patinas formed in the atmosphere", *ibidem* [29], 695-702.

- [32] GUINEAU B., "Analyse non destructive des pigments par microsonde raman laser : exemples de l'azurite et de la malachite", *Studies in Cons.* 29 (1984), 35-41.
- [33] GUICHARD V., Application de la microsonde Raman à la détermination des produits de corrosion sur des objets archéologiques en cuivre, Mémoire de l'Ecole Polytechnique, stage au LRMF, Paris, Juin 1985.
- [34] ROBBIOLO L., QUEIXALOS I., HURTEL L., PERNOT M., VOLFOVSKY C., "Etude de la corrosion de bronzes archéologiques du Fort-Harrouard: Altération externe et mécanisme l'altération stratifiée", *Studies in Cons.* 33 (1988) 205-215.
- [35] ODDY W. A., MEEKS N. D., "Unusual phenomena in the corrosion of ancient bronzes", in *Science and Technology in the Service of Conservation*, IIC Washington Congress, N. S. Brommelle & G. Thomson (éds), 1982, 119-124.
- [36] SCHVOERER M., FORRIERES C., "Etude physique et bilan de santé d'un trésor monétaire médiéval", in *Les Cahiers de Physique appliquée à l'archéologie du C.R.I.A.A.*, CNRS, Université de Bordeaux III, 1 (octobre 1983), 5-28.
- [37] BLOCK I., JENSEN N., SOMMER S. M., BUCKINGHAM W. F., "Chloride leaching from outdoor bronzes", ICOM Committee for Conservation, Sydney, vol. III, 1987, 1057-1062.
- [38] ALUNNO-ROSSETTI V., MARABELLI M., "Analyses of the patinas of a gilded horse of St Mark's basilica in Venice : corrosion mechanisms and conservation problems", *Studies in Cons.* 21 (1976), 161-170.
- [39] WEIL P. D., GASPAR P., GULBRANSEN L., LINDBERG R., "The corrosive deterioration of outdoor bronze sculpture", *ibidem* [35], 1982, 130-134.
- [40] HAWKINS D. T., "The restoration of metal monuments : a bibliography, 1933-1986", *ibidem* [29], 771-782.
- [41] MELLO E., PARRINI P., FORMIGLI E., "Alterazioni superficiali dei bronzi di Riace : le aree con patina nera della statua A", in *Due Bronzi da Riace*, *Bolettino d'Arte*, série spéciale n° 3 / 1, 1982, 147-156.
- [42] TAYLOR R. J., MACLEOD I. D., "Corrosion of bronzes on shipwrecks : a comparison of corrosion rates deduced from shipwreck material and from electrochemical methods", *Corrosion-Nace* 41 2 (1985), 100-104.
- [43] MACLEOD I. D., "Conservation of corroded copper alloys : a comparison of new and traditional methods for removing chloride ions", *Studies in Cons.* 32 (1987), 25-40.
- [44] ORGAN R. M., "The current status of the treatment of corroded metal artifacts", *ibidem* [24], 107-142.
- [45] GRAEDEL T. E., "Copper patinas formed in the atmosphere - II. A qualitative assessment of mechanisms", *ibidem* [29], 721-740.
- [46] BERTHOLON R., RELIER C., "Le problème des métaux archéologiques", in *Conservation des sites et du mobilier archéologiques-Principes et méthodes*, *Etudes et Documents sur le patrimoine Culturel* n° 15, UNESCO CC/88/WS/9, 1988, 60-69.
- [47] ADDA Y., DUPOUY J. M., PHILIBERT J., QUERE Y., Corrosion, in *Eléments de Métallurgie Physique*, éd. La Documentation Française, Paris, Tome 6, 1982, 1815-1875.
- [48] FRANNEY J. P., DAVIS M. E., "Metallographic studies of the copper patina found in the atmosphere", *ibidem* [29], 659-668.

- [49] FINK C. G., "Periodic formation of corrosion products", in *The Corrosion Handbook*, éd. H. K. UHLIG, John Wiley & Sons, New-York, 1948, 103.
- [50] SCOTT A. D., "Periodic corrosion phenomena in bronze antiquities", *Studies in Cons.* 30 (1985), 49-57.
- [51] NIELSEN N. A., "Corrosion product characterization", *ibidem* [24], 17-37.
- [52] SOTO L., FRANEY J. P., GRAEDEL T. E., KAMMLOTT G. W., "On the corrosion resistance of certain ancient chinese bronze artifacts", *Corrosion Science* 3 (1983), 241-250.
- [53] TYLECOTE R. F., "The apparent tinning of bronze axes and other artifacts", *Jour. Histor. Metal. Soc.* 19/2 (1985), 169-176.
- [54] TATE J., "Some problems in analysing museum material by nondestructive surface sensitive techniques", *Nucl. Instr. and Meth. B* 14 n°1 (1986), 20-23.
- [55] SAWADA M., "Seido ibutsu no soseito sabi-sabiso to jiganeso ni okeru shuyoseibun no hendo" ("Composition et corrosion de bronzes anciens-Variation des teneurs des éléments principaux entre les couches de corrosion et l'alliage de base"), in *Nara Kokuritsu bunkazai Kenkyusho*, Bull. du 30ème anniversaire, Nara Cultural Properties Research Institute, mars 1983, 1221-1232 (*en japonais*).
- [56] GRAEDEL T. E., "Copper patinas formed in the atmosphere-III. A semi-quantitative assessment of rates and constraints in the greater New- York metropolitan aerea", *ibidem* [29], 741-769.
- [57] GOFFER Z., Archaeological chemistry - corrosion on metals, in *Chemical Analysis*, John Wiley & Sons, Int., vol. 55, chap. 14, 1980, 252-265.
- [58] GRAEDEL T. E., NASSAU K., FRANEY J. P., "Copper patinas formed in the atmosphere - I. Introduction", *ibidem* [29], 639-657.
- [59] TURGOOSE S., "The corrosion of lead and tin : before and after excavations", in *UKIC Occasional Papers*, édés Gwyn Miles et Sarah Pollard, London, n° 3, 1985, 15-26.
- [60] GARRELS R. M., CHRIST C. L., *Equilibres des minéraux et de leurs solutions aqueuses*, Gauthier-Villard éd., Paris, 1967.
- [61] POURBAIX M., *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier- Villars éd., Paris, 1963.
- [62] POURBAIX M., *Leçons en corrosion électrochimique*, 2ème éd., CEBELCOR, Bruxelles, 1975.
- [63] POURBAIX M., "Electrochemical corrosion and reduction", *ibidem* [24], 1-16.
- [64] WAGNER D. D., EVANS W. H., PARKER V. B., SCUMM R. H., HALOW L., BAILEY S. M., CHURNEY K. L., NUTALL R. L., "The NBS Tables of chemical thermodynamic properties", *Jour. Phys. Chem. Ref. Data* 11 (1982), Sup. n°2.
- [65] LEFORT P., "Corrosion des métaux anciens", in *Journées de Paléoméallurgie de Compiègne*, Université Techno. de Compiègne, Février 1983, 309-321.
- [66] *idem* [47], Oxydation, chapitre 44, 1765-1814.
- [67] WILLIAMS J., "Bibliography on underground corrosion", *Materials Performance*, Part 1 : Jan 1982 - Part 10 : Oct 1982.

- [68] ROMANOFF M., "Underground corrosion", National Bureau of Standards, Circular n° 579, Washington, 1957, 227 pages.
- [69] DEFRANOUX J. M., Techniques de l'Ingénieur, Articles M 150 et M 152, 1974.
- [70] PETROCOKINO D., Techniques de l'Ingénieur, Article M 156, 1979.
- [71] SHREIR L. L. (éd), Corrosion, éd. Newnes-Butterworths, London, 2ème éd., Tome 1, 1976.
- [72] HARRIS J. O., "Soil in the corrosion process", *ibidem* [70], chap. 2.5.
- [73] BENARD J., MICHEL A., PHILIBERT J., TALBOT J., Métallurgie générale, éd. Masson, Paris, 2ème éd., 1984, 349-431.
- [74] GUILLAUME L, CONSTANT H., LEMAIRE J.-C., VALENSI G., BRISOU J., "Rôle de certaines bactéries dans la corrosion du cuivre, du nickel et du zinc en milieu doux et marin", *Electrochimica Acta* 15 (1970), 1445-1454.
- [75] TATNALL R. E., "Fundamentals of bacteria induced corrosion", *Materials Performance* sept (1981), 32-38.
- [76] TILLER A. K., "Aspects of microbial corrosion", in *Corrosion Processes*, éd. R. N. PARKINS, Applied Science Publishers, 1982, 115-159.
- [77] KASAHARA K., KAJIYAMA F., "Determination of underground corrosion rates from polarization resistance measurements", *Corrosion-Nace* vol.39 n°12 (1983), 475-480.
- [78] BREVET P., FRIANT G., BRYGO Y., FREMERY J., "Corrosivité de matériaux d'origine industrielle utilisés en remblai vis à vis des métaux", *Bull. Liaison Ponts et Chaussées* 148 mars-avril (1987), 53-59.
- [79] JAKOBS J. A., HEWES F. W., "Evaluation of impressed current anode materials for use in wet soils and sediments containing chlorides and sulfates", *Congrès International de Corrosion Métallique, compte rendu, Toronto 3-7 juin, Con. Nat. Rech. Canada, 1984, vol.4* 78-85.
- [80] **Les ouvrages en terre armée - Recommandations et règles de l'art.** Direction des Routes et de la Circulation Routière, septembre 1979.
- [81] CROLET J. L., "Mécanismes de la corrosion uniforme sous dépôt de corrosion", *Métaux-Corrosion-Industrie* sept (1988), 279-302.
- [82] PATE F. D., HUTTONG J. T., "The use of soil chemistry data to address post-mortem diagenesis in bone mineral", *Jour. of Archaeological Science* 15 (1988), 729-739.
- [83] COURTY M. A., MISKOVSKY J. C., "Introduction : place des sédiments archéologiques au sein des dépôts quaternaires et évolution des techniques", in *Géologie de la Préhistoire*, éd. Géopré, 1987, 385-388.
- [84] COURTY M. A., "Archéologie et sédiment", *Les Nouvelles de l'Archéologie* 31 (1988), 9-14.
- [85] TYLECOTE R. T., "The effect of soil conditions on the long-term corrosion of buried tin bronzes and copper", *Jour. of Archaeological Science* 6 (1979), 345-368.
- [86] COURTY M. A., FEDOROFF N., GUILLORE P., "B. Observations microscopiques - 1 : Micromorphologie des sédiments archéologiques", *ibidem* [83], 439-476.
- [87] SOUTHWELL C. R., BULTMAN J. D., ALEXANDER A. L., "Corrosion of metals in tropical environments - final report of 16-year exposures", *Materials Performance* 15 July (1976), 9-25.

- [88] ISHIKAWA Y., MIKADA K., "Evaluation of corrosion rate of copper alloys by means of polarization measurement", *Corrosion-NACE* 36 Dec. (1980), 649-653.
- [89] GEILMANN W., "Weathering of bronze in sandy soil. A corrosion study", (*en allemand*) *Angewandte Chemie* 68 (1956), 201-212, in [1] ref.289 p.346.
- [90] LUCEY V. F., "Developments leading to the present understanding of the mechanism of pitting corrosion of copper", *British Cor. Jour.* 7 (1972), 36-41.
- [91] BILLIAU M., GREGOIRE M., LABBE J.-P., LEDION J., "La corrosion du cuivre par les eaux de distribution", *Publication du CEFRACOR n° 28*, éd. ENSAM, Paris, 1985, 75 pages.
- [92] MAC LEOD I. D., "Bronze disease : an electrochemical explanation", *ICCM Bulletin*, vol. III n° 1 (1981), 16-26.
- [93] *Metals Handbook*, American Society for Metals, 8ème édition, Vol. 8, USA, 1973.
- [94] SMITH C. S., "Some speculations on the corrosion of ancient metals", *Archaeometry* 18 (1976), 114-116.
- [95] MOHEN J. P., BAILLOUD G., *La vie quotidienne - les fouilles du Fort-Harrouard, L'âge du bronze en France-4*, éd. Picard, Paris, 1987, 241 pages, 108 planches.
- [96] COURTY M. A., communication personnelle de l'auteur de son étude sur la microphorphologie des sédiments archéologiques du site du Fort-Harrouard.
- [97] TENENHAUS M., communication personnelle de l'auteur, livre à paraître.
- [98] HANSON D., PELL-WALPOLE T., *Chill cast tin bronze*, Edward Arnold & Co., London, 1951, p. 60-61.
- [99] LIESEGANG R. E., "Über einige Eigenschaften von Gallerten", *Naturwissenschaftliche Wochenschrift* 11 (1896), 353-369.
- [100] MEEKS N. D., "Surface studies of Roman bronze mirrors, comparative high tin bronze dark age material and black chinese mirrors", in *Proceedings of the 26th international archaeometry symposium*, 16-20 mai 1988, University of Toronto, Canada, 124-127.
- [101] DUCHAFOUR P., *Pédologie / Tome 1 : Pédogénèse et classification*, MASSON éd., Paris, 1977, 477 pages.
- [102] BONNEAU M., SOUCHIER B., *Pédologie / Tome 2 : Constituants et propriétés du sol*, MASSON éd., Paris, 1977, 459 pages.
- [103] GETTENS R. J., "Tin-oxide patina of ancient high-tin bronze", *Bull. of the Fogg Museum of Art*, vol. 11 / 1 (1949), 16-22.
- [104] GETTENS R. J., "The corrosion products of an ancient chinese bronze", *Journal of Chemical Education* Feb. (1951), 67-71.
- [105] MEEKS N. D., "Tin-rich surfaces on bronze - some experimental and archaeological considerations", *Archaeometry* 28, 2 (1986), 133-162.
- [106] DALARD F., GUITTON J., FOULETIER M., "Cinétique de formation d'une couche de passivation -II : Etude théorique de l'oxydation intensiostatique d'un alliage binaire", *Electrochimica Acta* 24 (1978), 871-882.

- [107] SANDERSON M. D., SCULLY J. C., "The selective oxidation behaviour of some Cu alloys", *Corrosion Science* 10 (1970), 165-173.
- [108] BENARD J., *Oxydation des métaux*, 2 tomes, Gauthier-Villars éd., Paris, 1962.
- [109] KOFSTAD P., *Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides*, Wiley Intersciences ed., New York, 1972.
- [110] PHILIBERT J., *Diffusion et transport de matière dans les solides*, Les Editions de Physique éd., Paris, 1985.
- [111] COLLIN V., "Etude d'alliages cuivreux contenant du plomb : analyses isotopiques du plomb et dosage d'autres éléments en relation avec la provenance des minerais et les procédés de mise en forme", thèse de l'Université Paris VI, spécialité Chimie Analytique, 1er trimestre 1990.
- [112] DIDAY, LEMOINE, POUGET, TESTU, *Eléments d'analyses de données*, Dunod éd., Paris, 1982.
- [113] CROLET J. L., "Electrochimie de la corrosion sous dépôt de corrosion", *Métaux-Corrosion-Industrie*, LXIV 764 (1989), 91-106.
- [114] LAIDANI A., *Influence des conditions hydrodynamiques sur la corrosion localisée de l'aluminium*, Thèse de l'Université de Paris VI, spécialité Chimie Appliquée, décembre 1988.
- [115] BARD A. J., FAULKNER L. R., *Electrochimie - principes, méthodes et applications*, Masson éd., Paris, 1983.
- [116] GABRIELLI C., *Identification of electrochemical processes by frequency response analysis*, Solartron Instrumentation Group, Morris Bros. Ltd, 1980.
- [117] KEDDAM M., "Contribution à l'étude du mécanisme de la dissolution anodique par analyse de l'impédance faradique", Doctorat d'Etat es Sciences-Physiques, Avril 1968.
- [118] AUSSET P., PHILIPPON J., AMARGER A., DUBOS J., "Restauration du groupe en bronze de J. DALOU, *le triomphe de la République*, Place de la Nation à Paris", in *Journées sur la Conservation-Restauration des Biens Culturels*, éd. A.R.A.A.F.U., Université Paris I, Paris 2, 3 et 4 Novembre 1989.
- [119] DEMORTIER G., BODART F., HACKENS T., "Analyse de monnaies de bronzes grecques au moyen de la méthode PIXE et par activation aux neutrons rapides - problèmes de méthode", *La Revue d'Archéométrie* 3 (1983), 63-72.
- [120] DESLOUIS C., TRIBOLLET B., MENGOLI G., MUSIANI M., "Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution", *Jour. of Appl. Electrochem.* 18 (1988), 373-393.
- [121] *La conservation en archéologie*, ouvrage collectif coordonné par BERDUCOU M., Masson éd., Paris, à paraître 1er trimestre 1990.

ANNEXE I

Résultats de microanalyse X sur MEB (détecteur Si/Li, méthode ZAF sans étalon).
Caractérisation des structures d'altération interne à partir des coupes métallographiques
- composition élémentaire massique normalisée à 100%.

pdc = produits de corrosion.

Pour chaque coupe métallographique, chaque point d'analyse est défini par :

- une description sommaire (colonne Désignation)
- un numéro de zone d'étude (colonne Zone),
- un numéro d'analyse (colonne Na),
- une variable de classe (colonne V)

Les variables de classes sont caractérisées par les lettres suivantes :

Pour les bronzes monophasés :

Couches "externes"

A : pdc caractérisé par des teneurs élevées en éléments Sn et P (et Ca), correspond aux couches externes de corrosion (couches apparentes), bleuté à vert.

B : pdc riche en éléments Sn et Si, couches externes de corrosion, bleuté à vert.

E : pdc riche en éléments Sn et Si et P, correspond aux couches externes de corrosion, vert.

G : pdc riche en élément Sn et en éléments du sol, associé à des composés de corrosion jaunes ou orange, souvent à la limite entre la couche externe et la couche de corrosion interne.

Couches "internes"

I : pdc constituant les couches de corrosion interne, marron-brun, ne comprenant pas ou très peu d'éléments du milieu corrosif et riche en Sn.

J : pdc jaune à marron clair, situé dans les couches de corrosion interne.

0 : pdc orange, situé dans les couches de corrosion internes associé le plus souvent à J.

Pour les bronzes biphases :

classes A1, A2, A3, A4, A5, D1, D2, D3, D4 et D5

La première lettre de ces groupes de composition correspond à la phase alpha (solution solide terminale) pour la lettre A, et à la phase delta (eutectoïde) pour la lettre D. Le chiffre suivant chacune de ces lettres classe les points d'analyses en fonction de leur localisation. Leur signification est la suivante :

1 : alliage sain en bordure d'une zone altérée.

2 : zone altérée correspondant à la corrosion sélective de la phase delta (en relation avec la présence de microfissures)

3 : zone altérée correspondant à la corrosion sélective de la phase alpha quand l'épaisseur de l'altération est importante. Elle est située au niveau de l'interphase alliage sain/altération interne ou au niveau de l'interphase corrosion sélective de la phase delta/corrosion sélective de la phase alpha.

4 : zone altérée (cas "simple") correspondant à la corrosion sélective de la phase alpha interne.

5 : zone altérée (cas "simple") correspondant à la corrosion sélective de la phase alpha à la limite de la surface externe apparente.

G0 : pdc gris sombre soit en surface soit au niveau des couches internes.

Composés du cuivre :

C : oxyde cuivreux rouge (cuprite).

D : pdc du cuivre II, assimilé à des hydroxycarbonates (malachite), vert.

H : pdc comprenant du cuivre et du chlore, soit de type hydroxychlorures (atacamite, paratacamite) soit de type CuCl (nantokite (?)), vert.

P : pdc comprenant du cuivre et du phosphore, et d'après la stoechiométrie il ne peut être assimilé à la libéthénite ou à la sampléite, produit de corrosion inconnu, vert.

S : pdc comprenant du cuivre et du silicium, et d'après la stoechiométrie il ne peut être assimilé à de la chrysocolle, produit de corrosion inconnu, vert.

Autres pdc :

K : nodule ou inclusion dans les produits de corrosion, souvent très riche en élément étain.

L : "fissure" dans les couches de corrosion, soit au niveau des couches externes, soit au niveau des couches internes, soit dans l'alliage.

De plus nous avons défini les classes suivantes :

M : matériau métallique non altéré.

N : inclusion non métallique (sulfure), soit altérée dans les couches de corrosion soit non altérée dans le substrat métallique.

R : retassure, porosité (matériau métallique).

X : divers, non classé (représente environ 2 points d'analyse sur 100).

F : inclusion métallique (autre que le plomb), altérée ou non altérée.

T : "terre" (altération du sol au contact du matériau métallique), croûte brun-vert en surface.

COUPE TRANSVERSALE 4332-1A

Designation	Zone	Na	V	Cu	Sn	Si	As	S	Fe	Cl	Ni	P	Ca
int. jne	1	1	J	65.57	25.25	1.39	0.35	5.42	0.29	0.82	0.17	0.35	
bleu vert in.	1	2	E	39.90	51.63	4.78	0.95	0.53	0.49	0.28	0.03	1.22	
vert int.	1	3	D	97.77	0.13	0.65	0.20	0.29	0.12	0.04	0.15	0.15	
cuprite	1	4	C	97.81	0.00	0.40	0.12	0.20	0.10	0.83	0.03	0.12	
ex. vert in.	1	5	E	58.86	34.60	2.82	0.89	0.37	0.23	0.41	0.05	1.77	
ex. vert in.	1	6	T	93.81	2.88	1.24	0.45	0.57	0.12	0.12	0.07	0.45	0.30
externe	1	7	T	90.06	8.65	0.60	0.30	0.00	0.22	0.00	0.17	0.00	
ex. vert clr	1	8	T	93.74	3.42	1.96	0.17	0.19	0.11	0.07	0.06	0.28	
ex. vert in.	1	9	S	62.29	4.80	29.23	0.40	0.34	1.14	0.37	0.20	0.21	1.00
ex. vert clr	1	10	T	95.75	1.78	0.93	0.25	0.64	0.03	0.14	0.11	0.37	
jne or.	2	11	J	74.98	20.05	0.58	0.56	0.82	0.29	2.10	0.47	0.15	
jne or.	2	12	J	74.68	21.21	1.02	0.21	0.75	0.35	1.32	0.24	0.23	
jne or.	2	13	J	71.13	24.90	0.44	0.58	0.56	0.27	1.39	0.73	0.00	
marron	2	14	J	70.70	24.84	1.04	0.31	0.71	0.49	1.47	0.21	0.24	
jne or.	2	15	J	71.70	23.76	0.77	0.84	0.65	0.27	1.49	0.37	0.15	
jne or.	2	16	J	71.23	24.73	0.65	0.45	0.36	0.32	1.73	0.30	0.23	
int.	2	17	H	70.92	0.24	0.34	0.08	1.02	0.10	27.02	0.02	0.26	
int.	2	18	H	74.34	0.00	0.05	0.20	0.79	0.05	24.44	0.13	0.00	
int.	2	19	D	93.36	4.55	0.39	0.00	0.23	0.24	0.71	0.38	0.14	
int.	2	20	H	69.50	0.17	0.40	0.13	1.12		26.72	0.10	0.33	
bleu int.	2	21	E	53.56	39.78	3.69	0.90	0.46	0.51	0.18	0.23	0.67	
bleu int.	2	22	E	37.50	54.74	3.46	0.82	0.66	0.61	0.16	0.00	2.05	
bleu int.	2	23	E	40.74	50.48	4.02	1.55	0.42	0.56	0.13	0.08	2.02	
bleu int.	2	24	E	47.35	46.09	3.17	0.74	0.37	0.48	0.06	0.00	1.74	
bleu int.	2	25	E	50.16	44.46	2.60	0.61	0.48	0.43	0.37	0.11	0.79	
bleu int.	2	26	E	42.13	47.76	4.09	1.62	0.50	0.60	0.20	0.15	2.95	
bleu int.	2	27	E	28.96	57.38	4.90	1.21	0.45	2.44	0.49	1.31	2.86	
bleuvert in.	2	28	E	54.04	41.19	1.91	0.74	0.51	0.27	0.46	0.25	0.62	
int. vert	2	29	D	96.00	0.39	0.92	0.00	0.40	0.08	0.12	0.27	0.63	0.28
int. vert	2	30	D	95.92	0.05	2.21	0.07	0.31	0.11	0.04	0.30	0.20	0.10
int. vert	2	31	S	73.81	0.51	24.22	0.38	0.12	0.10	0.00	0.21	0.00	0.33
int. vert	2	32	D	96.96	0.26	0.90	0.00	0.27	0.16	0.08	0.23	0.31	0.16
int. vert	2	33	S	80.17	0.17	18.24	0.01	0.23	0.10	0.00	0.19	0.07	0.37
int. vert	2	34	D	96.60	0.00	2.28	0.00	0.20	0.00	0.04	0.00	0.16	0.04
int. vert	2	35	S	77.94	0.00	21.26	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.47
int. vert	2	36	S	64.54	2.04	31.62	0.00	0.18	0.00	0.04	0.00	0.18	0.97
cuprite	2	37	C	96.12	2.18	0.49	0.13	0.22	0.08	0.44	0.20	0.13	
cuprite	2	38	C	97.53	0.40	0.49	0.01	0.23	0.07	1.02	0.10	0.16	
cuprite	2	39	C	97.74	0.00	0.42	0.00	0.20	0.07	1.33	0.19	0.04	
cuprite	2	40	C	95.95	0.11	0.37	0.10	0.23	0.10	2.89	0.10	0.14	
cuprite	2	41	C	95.68	0.17	0.46	0.00	0.69	0.12	2.60	0.11	0.15	
incl. ds cup.	2	42	X	46.75	49.15	2.38	0.24	0.54	0.49	0.35	0.10	0.00	
cuprite	2	43	C	97.22	0.19	0.56	0.04	0.24	0.07	1.47	0.12	0.09	
cup. sup.	2	44	C	94.17	2.34	0.61	0.00	0.36	0.15	2.02	0.19	0.16	
cup. sup.	2	45	C	95.27	1.84	0.72	0.13	0.27	0.15	1.28	0.14	0.20	
cup. sup.	2	46	C	89.84	6.96	0.72	0.26	0.21	0.10	1.76	0.14	0.01	
cup. sup.	2	47	C	95.37	2.39	0.47	0.00	0.19		1.01	0.10	0.03	
incl. ds cup.	2	48	X	88.03	6.11	3.31	0.28	0.15		1.31	0.26	0.05	

COUPE TRANSVERSALE 4332-1A

(suite)

Designation	Zone	Na	V	Cu	Sn	Si	As	S	Fe	Cl	Ni	P	Ca
ex. vert	2	49	E	32.89	57.57	4.32	0.78	0.44	0.40	0.21	0.10	3.29	
ex. vert	2	50	S	67.25	4.17	28.25	0.09	0.01	0.12	0.00	0.05	0.07	
ex. fissure	2	51	L	83.91	10.29	1.20	0.21	0.63	0.14	3.22	0.10	0.31	
ex. vert	2	52	X	87.47	8.74	1.50	0.08	0.50	0.21	0.37	0.04	1.10	
ex. vert	2	53	X	77.85	16.97	1.99	0.44	0.57	0.17	0.82	0.08	1.10	
ex. vert	2	54	S	58.42	12.30	26.56	0.07	0.34	0.03	1.39	0.00	0.89	
ex. vert	2	55	D	95.94	0.54	0.98	0.00	0.72	0.18	0.24	0.25	0.76	0.39
ex. vert	2	56	E	31.52	51.27	7.64	1.13	0.73	0.48	0.84	1.39	2.61	2.39
ex. vert clr	2	57	E	20.04	65.31	5.27	0.25	0.84	2.22	0.92	0.75	4.40	
ex. vert	2	58	E	37.56	51.37	3.22	0.98	0.74	0.58	1.30	1.24	3.01	
ex. vert	2	59	E	24.31	67.12	2.53	0.99	0.47	0.94	0.33	0.87	2.44	
ex. vert	2	60	E	22.49	63.38	5.04	0.47	0.56	2.61	0.93	0.59	3.92	
ex. vert	2	61	D	97.22	0.76	1.08	0.40	0.26	0.00	0.04	0.12	0.11	
ex. vert	2	62	E	40.00	50.19	2.15	0.94	0.94	0.38	1.99	1.21	2.20	
ex. vert	2	63	D	96.63	0.59	0.96	0.04	0.65	0.13	0.22	0.21	0.57	
ex. vert	2	64	D	96.36	0.75	0.90	0.00	0.50	0.08	0.20	0.17	1.04	
ex. vert	2	65	S	62.45	2.44	33.43	0.02	0.24	0.03	0.16	0.10	0.25	0.87
ex. vert	2	66	S	62.42	2.36	33.48	0.00	0.23	0.16	0.28	0.05	0.28	0.74
ex. vert	2	67	S	63.02	7.08	27.78	0.38	0.00	0.09	0.70	0.06	0.09	0.81
ex. vert	2	68	S	60.53	8.52	28.87	0.49	0.18	0.11	0.09	0.00	0.26	0.95
ex. vert sbre	2	69	E	32.69	56.94	4.33	1.00	0.29	0.58	0.13	0.01	2.50	1.53
terre	2	70	T	78.13	9.69	4.21	0.09	3.26	0.52	0.29	0.00	1.63	1.84
ex. vert	2	71	E	45.29	48.09	5.15	0.22	0.28		0.79	0.00	0.00	
ex. vert	2	72	E	44.10	48.64	6.45	0.58	0.07		0.07	0.00	0.00	
ex. vert	2	73	E	37.51	54.79	4.14	1.08	0.09		0.00	0.00	2.40	
vert ex.	2	74	E	52.27	45.79	1.42	0.19	0.12		0.02	0.04	0.00	
orange	2	75	O	64.94	29.98	1.22	0.00	0.06	0.42	0.92	0.53	0.98	
or. marron	2	76	O	65.68	29.49	1.34	0.44	0.41	0.35	1.12	0.20	0.96	
vert bleu in.	2	77	E	33.22	54.62	5.26	0.75	0.45	0.64	0.41	1.07	3.56	
vert bleu in.	2	78	E	31.48	56.16	5.89	0.00	0.00	0.86	0.43	1.57	3.14	
ex. vert	2	79	D	94.93	0.43	1.96	0.00	0.37	0.06	0.12	0.18	0.69	0.37
ex. vert	2	80	E	21.07	68.21	4.09	0.44	0.52	1.80	0.28	0.93	2.67	
terre ex.	2	81	T	43.19	2.08	36.57	0.00	0.46	2.51	0.24	0.08	1.44	9.39
terre ex.	2	82	T	59.11	1.52	35.50	0.04	0.55	1.38	0.61	0.00	1.06	
terre ex.	2	83	T	58.20	2.04	33.60	0.00	0.30	0.71	0.53	0.03	0.51	2.55
ex. vert	2	84	E	21.96	65.40	4.94	0.16	0.51	2.23	0.24	0.49	3.90	
ex. vert	2	85	E	22.08	63.36	5.09	0.22	0.61	2.50	0.39	0.34	4.16	
vert bleu in.	2	86	E	37.78	52.29	2.70	1.22	0.38	0.62	0.43	1.10	3.36	
vert bleu in.	2	87	E	36.42	50.99	2.94	1.06	2.30	0.47	0.32	0.62	3.64	
ex. vert in.	3	88	E	30.91	59.65	2.87		0.00	0.83	0.46	0.82	3.03	
int. gris	3	89	I	68.21	27.96	0.56		0.00	0.27	0.13	1.26	0.68	
ex. vert	3	90	E	26.39	58.50	4.92		0.00	0.79	1.39	1.17	5.06	
fissure int.	3	91	I	71.07	25.89	0.49	0.26	0.00	0.66	0.26	1.16	0.20	
terre int.	3	92	T	46.93	0.94	36.71	0.00	0.15	2.01	0.00	0.05	0.83	8.68
terre inf.	3	93	T	54.31	2.54	34.73	0.00	0.28	0.98	0.00	0.08	0.92	4.16
ex. vert	3	94	E	51.61	41.93	1.13	0.00	0.00	0.38	0.48	1.67	1.31	0.59

COUPE TRANSVERSALE 4332-1A

(suite)

Designation	Zone	Na	V	Cu	Sn	Si	As	S	Fe	Cl	Ni	P	Ca
vert int.	41	95	E	28.90	60.62	5.01	0.50	0.17	0.64	1.10	0.54	2.51	
vert int.	41	96	E	33.94	55.04	6.94	0.33	0.00	0.72	0.74	0.45	1.83	
vert int.	41	97	E	36.43	52.13	3.86	0.00	0.00	0.45	2.53	1.29	2.36	
vert int.	41	98	E	39.49	51.01	3.22	0.00	0.00	0.51	1.64	1.08	2.56	
ex. vert	41	99	E	26.76	63.61	2.99	0.00	0.00	0.58	1.75	1.37	2.63	
ex. vert	41	100	E	28.49	58.71	5.21	0.00	0.00	1.10	1.69	0.42	2.97	
ex. vert	41	101	E	26.15	61.91	3.75	0.00	0.00	0.59	1.61	1.68	2.82	
ex. fissure	41	102	L	95.59	1.91	1.11	0.18	0.22	0.13	0.16	0.20	0.50	
ex. fissure	41	103	L	97.69	0.42	0.90	0.00	0.29	0.05	0.05	0.20	0.39	
ex. fissure	41	104	L	96.23	1.13	1.03	0.08	0.22	0.09	0.17	0.26	0.80	
int. grisclr	41	105	I	63.82	32.01	1.00	0.00	0.13	0.30	0.21	1.51	0.83	
int. grisclr	41	106	I	69.60	24.26	0.72	0.35	1.20	1.83	0.19	1.19	0.66	
int. grisclr	41	107	J	69.11	27.60	0.97	0.04	0.08	0.26	1.01	0.60	0.25	
jne marron	41	108	J	68.84	26.65	0.80	0.00	0.00	0.36	1.51	0.74	0.20	
int. lis. blc	41	109	I	73.70	22.65	0.71	0.43	0.35	0.27	0.17	1.12	0.60	
métal	41	110	M	86.02	12.14	0.39	0.07	0.17	0.22	0.09	0.83	0.09	
ex. vert	42	111	H	33.01	32.10	4.18	0.00	1.38	2.02	23.95	1.37	0.00	
ex. vert	42	112	E	38.29	50.55	4.94	0.00	0.71	0.44	0.67	0.96	2.35	
int. grisclr	42	113	J	70.38	24.68	1.03	0.29	0.16	0.36	2.07	0.42	0.60	
terre	42	114	T	60.86	0.10	36.34	0.10	0.32	0.16	0.72	0.08	0.07	1.25
ex. vert	5	115	E	18.99	69.23	2.79	1.10	0.85	0.78	0.98	1.27	4.01	
int. vertgris	5	116	E	26.48	63.91	2.49	1.24	0.44	0.49	0.86	1.44	2.65	
int. gris	5	117	I	46.60	47.48	1.36	0.78	0.37	0.39	0.23	1.63	1.15	
int. lis. blc	5	118	K	53.42	40.10	1.48	0.90	0.49	0.40	0.35	1.58	1.28	
int. gris	5	119	I	61.11	33.71	1.08	0.63	0.51	0.32	0.26	1.49	0.90	
métal	5	120	M	84.31	13.38	0.45	0.21	0.30	0.19	0.13	0.79	0.25	
ex. fissure	5	121	S	53.49	12.01	25.00	0.00	2.57	0.12	2.15	0.21	0.80	
ex. fissure	5	122	S	59.89	1.64	34.38	0.00	0.50	0.08	0.86	0.13	0.32	1.18
ex. fissure	5	123	S	60.74	2.12	33.52	0.00	0.30	0.09	1.00	0.15	0.17	1.35
ex. fissure	5	124	D	95.54	0.22	2.14	0.00	0.18	0.07	0.08	0.26	0.29	0.27
ex. fissure	5	125	D	96.86	0.46	1.11	0.00	0.42	0.09	0.18	0.28	0.34	0.26
ex. fissure	5	126	S	58.29	4.19	29.93	0.00	1.27	0.22	2.95	1.00	0.50	2.55
jt de grn al.	5	127	S	55.33	13.97	26.32	0.00	0.14	0.13	0.95	0.23	0.47	1.23
in. jt de grn	5	128	K	69.02	27.30	0.29	0.00	0.00	0.69	0.00	2.23	0.03	
in. jt de grn	5	129	K	69.82	23.88	0.00	0.00	0.00	2.76	0.00	1.53	0.00	
ex. vert	5	130	E	35.75	52.10	1.94	0.00	0.54	1.96	0.49	1.65	1.79	0.48
orange	5	131	O	74.04	21.17	0.45	0.00	0.61	0.80	0.49	0.80	0.13	0.20
orange	5	132	O	69.84	24.94	0.56	0.00	0.04	0.48	1.08	0.86	0.15	
orange	5	133	O	67.37	27.51	0.69	0.00	0.87	0.52	0.58	0.55	0.20	
orange	5	134	O	69.55	26.94	0.69	0.13	0.18	1.08	0.58	0.75	0.10	
int. gris	5	135	I	56.70	37.13	0.90	0.00	0.00	0.33	0.14	1.86	0.88	
int. gris	5	136	I	59.85	35.93	0.88	0.00	0.00	0.31	0.24	1.65	0.73	
int. gris	5	137	I	64.99	30.69	0.79	0.58	0.39	0.30	0.13	1.46	0.67	
ex. vert	5	138	E	24.59	63.06	2.93	0.00	0.00	0.70	1.24	1.18	2.84	
ex. vert	5	139	E	26.92	61.58	2.25	0.00	0.00	0.43	1.23	1.05	2.67	
vert int.	5	140	E	30.94	59.99	2.00	0.00	0.32	0.39	1.06	0.72	2.87	
vert int.	5	141	E	27.44	61.98	3.97	0.00	0.18	0.43	1.07	0.19	2.84	
vert int.	5	142	E	27.55	59.22	6.31	0.00	0.00	0.63	0.54	0.70	2.14	

COUPE TRANSVERSALE 4332-1A

(suite)

Designation	Zone	Na	V	Cu	Sn	Si	As	S	Fe	Cl	Ni	P	Ca
vert int.	5	143	E	32.39	55.31	6.61	0.00	0.00	0.43	0.50	0.59	2.01	
vert	5	144	E	26.77	61.23	4.19	0.00	0.03	0.59	1.09	0.70	2.86	
vert	5	145	E	27.73	63.34	3.00	0.11	0.00	0.46	1.42	1.37	2.45	
vert	5	146	E	30.94	59.89	7.20		0.00	0.38				
ilot vert	5	147	E	30.54	55.41	7.96	0.00	0.20	0.64	0.51	0.56	2.47	
ilot vert	5	148	E	33.85	55.02	5.47	0.00	0.34	0.59	0.73	0.52	2.22	
ex. vert	5	149	E	25.11	64.47	4.35	0.00	0.10	0.45	0.82	0.64	2.18	
ex. vert	5	150	E	24.80	64.37	4.22	0.00	0.34	0.47	0.92	1.11	2.09	
ex. vert	5	151	E	22.22	67.76	3.79	0.00	0.04	0.53	0.62	0.99	1.77	
orange	5	152	O	69.55	26.94	0.69	0.13	0.18	1.08	0.58	0.75	0.10	
ex. vert bleu	6	153	E	30.67	57.52	2.68			0.50	1.49	1.13	3.20	
int. gris	6	154	I	46.73	47.19	1.04			0.48	0.16	1.82	1.36	
fissure int.	6	155	L	59.12	31.93	4.50	0.68	0.13	0.86	0.00	1.77	1.01	
fissure int.	6	156	L	59.30	35.55	0.12	0.42		0.36	0.66	1.81	1.79	
fissure int.	6	157	L	47.50	41.39	2.99			0.41	0.23	1.92	2.92	
sulfure	6	158	N	73.67	0.81	0.63		19.64	4.31		0.16	0.75	

COUPE LONGITUDINALE 4332-1B

Designation	Zone	Na	V	Cu	Sn	Si	As	S	Fe	Cl	Ni	P	Ca
métal	1	1	M	86.45	11.27	0.44	0.28	0.41	0.24	0.03	0.73	0.06	0.10
sulfure	1	2	N	71.64	0.81	0.84	0.35	20.42	4.80	0.07	0.15	0.92	0.00
terre sup.	1	3	T	45.41	0.75	32.86	0.02	0.70	4.55	0.11	0.06	2.02	4.29
terre inf.	1	4	T	56.07	0.08	35.79	0.00	0.39	0.94	0.02	0.10	0.31	3.74
ex. vert	1	5	S	63.14	0.00	35.23	0.00	0.32	0.10	0.06	0.04	0.00	1.10
bleu	1	6	E	20.11	66.06	3.25	0.52	0.64	2.74	0.12	0.00	3.71	2.86
bleu	1	6b	E	21.19	63.44	5.75	0.30	0.64	2.82	0.39	0.12	2.95	2.39
bleu	1	6c	E	20.75	64.37	5.20	0.56	0.49	2.66	0.29	0.14	3.04	2.51
bleu	1	6d	E	21.07	63.68	4.87	0.03	0.85	3.08	0.17	0.15	3.59	2.51
bleu int.	1	7	E	29.82	57.52	2.04	0.43	0.54	0.53	0.30	2.49	4.04	2.29
bleu int.	1	7b	E	27.64	61.94	2.48	1.06	0.31	0.41	0.07	0.93	3.25	1.92
bleu int.	1	7c	E	29.06	59.70	2.91	1.26	0.37	0.55	0.14	0.76	3.14	2.12
int. grisclr	1	8	I	68.45	27.20	0.74	0.23	0.27	0.26	0.08	1.47	0.74	0.56
int. grisclr	1	8b	I	58.68	35.34	0.98	0.80	0.48	0.45	0.08	1.59	1.09	0.51
int. grisclr	1	8c	I	56.57	36.55	1.34	0.87	0.39	0.32	0.24	1.63	1.37	0.72
int. grissbre	1	9	I	31.87	52.99	6.06	0.84	0.54	0.55	0.40	2.57	2.52	1.67
terre	2	10	T	50.24	1.50	28.49	0.41	0.75	0.56	0.30	0.10	5.90	11.75
ex. vert	2	11	E	28.95	58.45	3.65	1.10	0.50	0.55	0.12	1.02	3.32	2.35
vert	2	12	E	25.78	59.18	4.90	0.58	0.46	1.30	0.33	0.06	4.28	3.14
vert	2	13	E	31.91	54.61	5.71	0.65	0.35	0.39	0.27	1.05	3.14	1.92
orange	2	14	O	59.73	34.46	1.27	0.40	0.35	0.21	1.05	0.64	1.66	0.23
jaune	2	15	J	76.32	17.86	0.85	0.46	0.30	1.66	0.94	0.44	0.87	0.30
grisvert	2	16	I	56.83	36.30	1.38	0.63	0.35	0.69	0.83	0.53	2.02	0.44

COUPE LONGITUDINALE 4332-1B

(suite)

Designation	Zone	Na	V	Cu	Sn	Si	As	S	Fe	Cl	Ni	P	Ca
ex. vert	3	17	E	19.82	63.15	4.44	0.59	0.51	4.09	0.00	0.00	3.76	3.63
ex. vert	3	17b	E	21.69	60.66	5.97	0.77	0.61	3.56	0.17	0.13	3.40	3.05
ex. vert	3	17c	E	21.80	58.93	4.18	0.86	0.59	3.83	0.24	0.13	5.17	4.26
ex. vert	3	17d	E	25.44	55.54	9.04	0.38	0.43	2.67	0.06	0.05	3.47	2.92
externe	3	18	S	45.35	20.95	27.95	0.07	0.47	1.48	0.18	0.16	1.42	1.98
externe	3	18b	S	52.77	12.75	30.11	0.10	0.38	0.75	0.11	0.03	1.15	1.84
externe	3	18c	S	45.18	25.21	24.37	0.26	0.14	1.50	0.00	0.09	1.08	2.17
terre	3	19	T	48.99	1.23	36.48	0.00	0.52	1.67	0.25	0.00	1.93	8.94
ex. bleu	3	20	E	28.12	61.27	2.57	1.12	0.36	0.53	0.01	1.02	3.18	1.83
ex. bleu	3	20b	E	26.62	61.71	2.65	1.49	0.34	0.65	0.02	1.28	3.23	2.00
ex. bleu	3	20c	E	31.04	58.53	2.55	1.12	0.27	0.48	0.03	1.28	3.09	1.59
ex. bleu	3	20d	E	27.79	61.27	2.59	1.26	0.35	0.40	0.06	0.97	3.26	2.06
ex. vert	3	20e	E	25.22	62.38	3.41	0.89	0.55	0.67	0.27	1.02	3.08	2.51
int. grisclr	3	21	I	64.95	30.31	0.65	0.48	0.51	0.28	0.06	1.41	0.70	0.66
int. grisclr	3	21b	I	66.19	29.13	0.67	0.59	0.27	0.36	0.00	1.34	0.72	0.72
jne or.	3	22	J	71.80	23.20	0.75	0.59	0.43	0.28	2.40	0.54	0.00	0.00
jne or.	3	22b	J	63.09	31.59	1.02	0.68	0.15	0.23	1.10	0.71	1.07	0.36
jne or.	3	22c	J	68.44	27.42	0.98	0.55	0.38	0.27	1.47	0.42	0.00	0.07
ex. bleuvert	3	23	E	26.24	61.96	3.09	1.01	0.78	0.63	0.18	0.87	2.88	2.37
int. gris	3	24	I	48.44	44.38	1.17	0.91	0.69	0.40	0.14	1.76	1.24	0.88
Int. gris	3	24b	I	62.67	32.06	0.74	0.62	0.45	0.35	0.08	1.45	0.90	0.67
ex. vert	4	25	D	96.20	0.06	1.18	0.00	0.34	0.21	0.11	0.57	0.95	0.37
terre vert	4	26	T	59.82	1.94	33.85	0.00	0.36	1.10	0.23	0.16	0.35	2.18
terre inf.	4	26b	T	54.24	8.98	29.02	0.22	0.50	1.65	0.33	0.14	1.25	3.67
ex. vert bleu	4	27	E	27.97	59.83	2.82	1.34	0.71	0.68	0.34	1.15	3.12	2.03
in. grissbre	4	28	I	53.05	39.75	1.14	1.06	0.56	0.38	0.14	1.61	1.14	1.16
in. grisclr	4	28b	I	47.63	44.39	0.87	0.78	1.13	0.32	0.08	2.18	1.30	1.32
fissure int.	4	29	L	52.84	38.79	0.13	1.26	0.67	2.49	0.00	2.57	0.25	0.99
métal	4	30	M	86.46	11.84	0.32	0.06	0.13	0.16	0.00	0.87	0.01	0.16

COUPE TRANSVERSALE 4431-1

Designation	Zone	No	T	Cr	Sn	Si	As	S	Fe	Cl	Ni	P	Cu	Al	Mn
metal	0	1	M	83.96	13.80	0.40	0.21	0.42	0.06	0.04	0.91	0.05	0.16		
relasure	0	2	R	61.03	8.24	4.25	0.74	2.73	0.29	0.17	0.85	0.11	21.59		
ex.vert	11	3	E	26.38	62.65	3.39	1.08	0.34	0.39	0.19	1.19	2.15	2.24		
ex.vertsbre	11	4	D	97.59	0.46	0.75	0.00	0.27	0.07	0.16	0.19	0.22	0.29		
int.vert	11	5	M	85.25	2.52	0.90	0.19	10.25	0.11	0.09	0.09	0.45	0.16		
int.vertbleu	11	6	X	41.45	52.96	2.14	1.11	0.75	0.00	0.39	0.35	0.35	0.50		
int.mrn vert	11	7	E	20.52	65.82	2.09	0.74	0.24	1.25	0.00	1.31	4.22	3.82		
int.grisclr	11	8	I	73.63	23.57	0.39	0.47	0.14	0.02	0.00	1.10	0.31	0.36		
ext.vert	11	9	S	54.05	13.77	28.90	0.33	0.40	0.06	0.00	0.15	0.63	1.70		
int.	12	10	E	15.77	66.63	5.82	0.11	0.26	2.79	0.23	0.39	3.61	4.38		
int.vertbleu	12	11	X	25.13	52.54	2.13	1.30	0.18	3.30	0.24	1.96	7.20	6.00		
int.vert	13	12	E	17.52	72.32	8.06	0.52	0.15	0.32	0.00	0.41	0.15	0.56		
int.	13	13	S	61.59	1.21	34.96	0.00	0.11	0.34	0.29	0.00	0.24	1.23		
int.bleuvert	13	14	E	28.30	61.66	1.82	1.30	0.36	0.27	0.74	0.85	2.71	1.97		
int.bleuvert	13	14b	E	22.90	65.08	2.01	1.42	0.26	0.45	0.66	1.39	3.22	2.61		
int.bleuvert	13	14c	G	24.84	64.89	2.53	0.66	0.20	0.09	0.19	0.14	3.58	2.88		
int.bleu	13	15	E	25.94	63.63	1.99	1.12	0.29	0.06	0.17	1.22	2.89	2.69		
int.grisclr	13	15b	I	52.59	41.77	0.70	0.95	0.34	0.01	0.10	1.72	0.83	0.99		
int.grisclr	13	16	I	62.25	33.22	0.62	0.88	0.23	0.01	0.08	1.43	0.58	0.70		
int.grisclr	13	16b	I	62.26	32.91	0.76	0.67	0.24	0.16	0.18	1.43	0.71	0.68		
ex.	13	17	E	26.58	64.84	2.51	0.95	0.39	0.16	0.61	0.43	1.72	1.82		
ex.	13	18	S	60.77	6.42	29.39	0.28	0.34	0.22	0.43	0.15	0.23	1.77		
ex.vertsbre	13	19	S	53.67	3.14	31.88	0.00	0.36	3.04	0.30	0.20	3.20	4.20		
int.	13	20	E	20.95	69.44	6.12	0.51	0.19	0.26	0.22	0.45	1.08	0.78		
bleu	13	21	E	26.84	63.36	1.66	0.58	0.33	0.15	0.56	0.92	3.33	2.27		
acicule	2	22	F	55.63	38.41	0.59	0.90	0.37	0.50	0.24	2.40	0.52	0.44		
inclusion	2	23	K	21.86	61.42	1.48	0.84	0.38	3.42	0.29	0.54	4.96	4.79		
ex.vert	2	24	G	23.74	66.00	2.54	1.18	0.06	0.14	0.26	0.21	3.02	2.84		
int.grisclr	2	25	I	74.50	22.29	0.52	0.51	0.31	0.12	0.07	1.08	0.26	0.34		
inclusion	2	26	F	44.95	37.55	0.24	0.37	0.03	5.24	0.00	2.55	4.00	5.06		
fissure int.	2	27	L	46.65	43.78	1.21	1.15	0.12	0.82	0.51	2.10	1.76	1.90		
fissure int.	2	28	L	30.13	57.15	3.44	0.91	0.35	1.22	0.01	1.84	2.87	2.08		
fissure int.	2	29	L	40.56	54.81	0.62	0.38	0.33	0.00	0.17	2.76	0.07	0.30		
int.grisclr	3	30	I	68.73	27.44	0.53	0.68	0.23	0.06	0.06	1.30	0.46	0.53		
int.grisibre	3	31	I	44.99	48.05	1.21	1.20	0.28	0.20	0.16	1.87	0.89	1.14		
int.grisclr	3	32	I	71.03	25.40	0.55	0.75	0.23	0.15	0.07	1.09	0.31	0.41		
int.grisibre	3	33	I	45.89	47.45	1.11	1.32	0.18	0.11	0.11	1.80	0.94	1.08		
int.gris	3	34	I	65.20	30.49	0.69	0.74	0.21	0.14	0.08	1.34	0.47	0.65		
int.gris	3	35	I	52.59	41.17	0.75	1.10	0.24	0.15	0.17	1.62	1.02	1.19		
int.gris	3	36	I	61.07	33.99	0.80	1.07	0.23	0.00	0.07	1.48	0.62	0.66		
ex.vert	3	37	E	19.66	64.08	4.20	1.46	0.30	1.43	0.27	0.25	3.77	4.59		
ex.vert	3	38	E	20.00	63.58	3.93	1.35	0.33	1.16	0.15	0.97	4.26	4.27		
ext.vert	3	39	G	19.03	66.49	6.16	1.38	0.17	0.05	0.26	0.14	2.63	3.67		
ex.vert	3	40	G	19.36	66.55	3.85	0.79	0.35	0.40	0.15	0.07	4.25	4.21		

CORRE TRANSVERSALE 4431-1

(suite)

Designation	Zone	No	Y	Cu	Sn	Si	As	S	Fe	Cl	Mn	P	Cu	Al	Mn
ex. verich	3	41	G	20.67	64.76	4.06	1.17	0.36	0.22	0.14	0.05	4.56	4.01		
ex.	3	42	X	33.99	15.74	21.04	0.37	0.71	9.49	0.15	0.01	8.89	9.60		
ex.	3	43	X	36.76	11.70	20.53	0.08	0.44	10.65	0.06	0.00	9.33	10.44		
ex.	3	43b	X	30.08	18.08	20.91	0.90	0.11	10.02	0.00	0.60	7.74	11.57		
ex. vert	4	44	G	34.38	57.29	3.34	1.16	0.35	0.11	0.76	0.15	1.23	1.24		
ex. vert	4	44b	E	35.85	53.69	2.54	0.78	0.32	0.56	0.55	0.79	2.50	2.41		
ex. vert	4	44c	E	40.17	53.09	2.26	0.69	0.27	0.18	0.66	0.61	1.17	0.89		
ex. vert	4	45	S	61.06	3.68	33.16	0.00	0.20	0.04	0.18	0.22	0.26	1.18		
ex. vert	4	45b	S	61.55	1.27	35.16	0.03	0.35	0.01	0.16	0.08	0.28	1.10		
ex. vert	4	46	D	96.67	0.55	1.02	0.01	0.34	0.05	0.05	0.09	0.64	0.58		
decollement	4	47	S	53.96	0.61	34.16	2.98	0.01	0.39	0.00	1.69	0.00	6.21		
ex. vert	4	48	H	75.32	0.99	1.93	0.09	0.37	0.17	18.42	0.00	0.93	1.78		
vert. int.	4	49	G	30.11	60.18	2.76	2.05	0.30	0.05	0.43	0.00	2.82	1.30		
vert. int.	4	49b	G	30.95	58.42	4.37	1.20	0.38	0.03	0.30	0.13	2.49	1.73		
vert. int.	4	49c	E	28.82	61.23	1.81	1.16	0.21	0.00	0.13	0.69	3.34	2.59		
vert. int.	4	49d	E	22.00	63.89	2.44	1.30	0.28	1.21	0.22	1.56	4.28	2.83		
vert. int.	4	49e	G	25.25	63.24	3.45	1.42	0.45	0.24	0.50	0.14	2.86	2.45		
vert. in. cre	4	50	S	62.11	6.41	27.99	0.00	0.27	0.02	0.93	0.00	1.29	0.97		
vert. in.	4	50b	S	66.43	1.99	28.53	0.00	1.25	0.10	0.21	0.12	0.29	1.09		
vert. in. cup.	4	51	H	68.24	0.00	0.00	0.07	0.27	0.00	30.68	0.04	0.00	0.70		
cuprite	4	52	C	94.02	3.28	0.31	0.00	0.21	0.03	1.86	0.09	0.00	0.21		
cup. (jne)	4	52b	J	75.42	22.46	0.55	0.19	0.34	0.09	0.88	0.00	0.01	0.05		
jne. vert	4	53	G	30.66	63.70	1.95	1.04	1.49	0.11	0.46	0.17	0.15	0.26		
jne. vert	4	53b	G	29.03	66.28	1.97	0.63	1.05	0.30	0.40	0.05	0.11	0.18		
or.	4	54	O	66.91	29.46	0.79	0.58	0.62	0.12	1.05	0.32	0.15	0.00		
or. jne	4	54b	O	64.09	31.81	1.08	0.57	0.59	0.13	1.18	0.27	0.15	0.12		
fissure int.	4	55	L	66.60	28.42	0.55	0.84	0.68	0.18	1.55	1.16	0.02	0.00		
int. fissure	4	56	C	98.92	0.26	0.28	0.00	0.10	0.11	0.00	0.19	0.00	0.14		
int. fissure	4	56b	C	92.90	5.15	0.40	0.21	0.18	0.09	0.39	0.59	0.00	0.09		
acicule n. a.	4	57	F	66.75	30.30	0.16	0.26	0.07	0.00	0.00	2.32	0.00	0.13		
int. grisct	4	58	I	67.25	28.35	0.53	0.89	0.23	0.21	0.14	1.20	0.56	0.62		
int. gris	4	58b	I	64.42	31.28	0.58	0.99	0.11	0.03	0.10	1.46	0.50	0.53		
ex. vert	4	59	E	20.86	64.24	2.13	0.99	0.33	0.97	0.71	1.47	4.34	3.97		
vert. ex./int.	4	59b	E	22.22	65.86	2.27	1.57	0.23	0.16	0.77	1.45	2.69	2.78		
ex. vert	4	60	E	23.30	65.38	2.32	1.07	0.36	0.17	0.63	1.59	2.77	2.41		
int. grisct	4	61	I	60.39	34.93	0.73	0.54	0.26	0.07	0.31	1.43	0.67	0.67		
metal	4	62	M	83.83	14.22	0.36	0.50	0.11	0.07	0.01	0.83	0.01	0.07		
acicule n. a.	4	63	F	66.48	29.81	0.42	0.26	0.23	0.06	0.12	2.25	0.15	0.22		
ex. vert	5	64	E	20.37	68.90	2.39	1.10	0.47	0.39	0.21	1.18	2.60	2.41		
ex. vert	5	64b	G	25.29	62.77	4.83	1.46	0.27	0.07	0.29	0.02	2.39	2.60		
ex. vert	5	64c	E	32.27	57.44	4.65	0.98	0.25	0.20	0.07	0.30	2.10	1.74		
ex. vert. sbre	5	65	S	61.44	0.36	35.90	0.00	0.43	0.00	0.40	0.00	0.12	1.35		
ex. vert. sbre	5	65b	S	58.34	3.11	35.01	0.04	0.34	0.09	0.03	0.09	0.09	2.85		
int. fissure	5	66	H	73.10	0.47	10.14	0.05	0.14	0.00	15.20	0.00	0.00	0.90		
int. fissure	5	66b	H	76.30	2.06	1.43	0.21	0.31	0.00	18.90	0.00	0.28	0.50		
int. fissure	5	66c	S	60.62	3.49	27.50	0.07	0.70	0.05	5.11	0.00	0.56	1.91		

COUPE TRANSVERSALE 4431-1

(suite)

Designation	Zone	N°	T	Cu	Sn	Si	As	S	Fe	Cl	Ni	P	Ca	Al	Mn
vert bleu	5	67	C	96.05	0.22	0.80	0.39	0.20	0.09	0.00	0.67	0.85	0.74		
vert bleu	5	67b	C	94.82	0.47	2.58	0.02	0.44	0.06	0.05	0.44	0.53	0.59		
vert bleu	5	67c	C	94.93	0.91	1.22	0.04	0.48	0.13	0.07	0.74	0.80	0.69		
int.fissure	5	68	S	52.11	15.83	28.67	0.16	0.27	0.03	0.11	0.24	0.94	1.63		
vert bleu	5	69	G	33.19	57.99	3.03	1.13	0.31	0.02	0.18	0.24	2.25	1.66		
int. griscl	5	70	I	68.17	27.82	0.69	0.64	0.19	0.10	0.03	1.26	0.52	0.56		
bleu stre in.	6	71	E	27.02	62.57	5.72	1.23	0.32	0.07	0.27	0.28	1.23	1.29		
bleu stre in.	6	71b	G	29.88	61.59	4.05	1.18	0.42	0.13	0.33	0.17	1.32	0.93		
ex. vert	6	72	S	66.24	0.65	31.63	0.00	0.25	0.02	0.10	0.15	0.10	0.87		
metal	6	73	M	82.78	14.50	0.59	0.55	0.29	0.12	0.10	0.84	0.05	0.16		
int. griscl	7	74	I	68.43	27.71	0.72	0.82	0.21	0.08	0.12	1.21	0.52	0.38		
int. gris	7	75	I	60.19	34.65	0.86	1.01	0.26	0.00	0.16	1.45	0.72	0.70		
int. gris	7	76	I	25.20	64.03	2.47	1.37	0.30	0.02	0.77	1.99	1.70	2.15		
int. gris	7	77	I	24.78	64.11	1.91	1.87	0.27	0.00	0.77	1.99	1.96	2.33		
ex. vert	7	78	E	17.40	64.14	2.56	1.28	0.15	1.10	0.26	1.54	5.77	5.80		
ex. vert	7	79	E	20.25	63.11	2.41	0.67	0.20	0.81	0.62	1.91	4.94	5.08		
ex. vert	7	80	E	22.14	63.19	3.77	1.12	0.34	1.18	0.34	0.71	3.64	3.57		
int. griscl	7	81	I	73.79	22.53	0.57	0.77	0.29	0.08	0.20	1.07	0.39	0.33		
metal	7	82	M	83.70	14.13	0.34	0.67	0.15	0.06	0.00	0.89	0.00	0.07		
cuprite	8	83	C	98.61	0.43	0.42	0.00	0.17	0.04	0.12	0.14	0.01	0.06		
ex. vert	8	84	G	29.53	54.08	7.74	0.45	0.93	0.19	0.54	0.20	3.51	2.82		
ex. vert	8	85	G	27.47	58.57	3.69	1.42	0.67	0.09	0.81	0.18	4.46	2.64		
ex. vert	8	86	S	58.19	1.40	36.55	0.00	0.72	0.02	0.56	0.00	1.57	0.96		
ex. vert in.	8	87	H	80.45	0.00	0.48	0.29	0.57	0.01	17.95	0.00	0.20	0.06		
int. jpe	8	88	J	38.40	56.73	1.74	1.14	0.91	0.10	0.55	0.26	0.06	0.12		
int. jpe	8	89	J	38.89	56.96	1.75	0.57	0.79	0.10	0.50	0.16	0.02	0.25		

COUPE LONGITUDINALE 4431-2

Designation	Zone	N°	T	Cu	Sn	Si	As	S	Fe	Cl	Ni	P	Ca	Al	Mn
metal	1	1	M	84.69	13.81	0.22	0.24	0.26	0.06	0.00	0.68	0.00	0.02		
ex. vert	1	2	S	63.04	0.52	33.54	0.01	0.48	0.11	0.21	0.10	0.38	1.60		
ex. vert	1	2b	S	64.64	0.59	31.82	0.00	0.41	0.18	0.27	0.05	0.59	1.44		
int. fissure	1	2c	X	51.51	21.48	23.83	0.56	0.07	0.71	0.06	0.05	0.47	1.25		
ex. vertcl	1	3	E	21.54	67.69	1.87	1.41	0.21	0.20	0.94	1.90	1.99	2.25		
ex. vertcl	1	3b	E	23.66	63.59	3.61	0.61	0.21	1.04	0.18	0.96	3.29	2.83		
ex. vertcl	1	3c	E	27.08	59.98	5.59	1.03	0.25	1.15	0.14	0.34	2.74	1.71		
ex. vert	1	4	G	21.61	65.44	4.04	1.29	0.26	0.55	0.35	0.06	3.40	2.98		
ex. vert	1	4b	G	31.89	57.98	2.25	0.66	0.17	3.15	0.49	0.00	2.60	0.81		
ex. vert	1	4c	G	19.68	64.30	2.71	0.27	0.17	4.59	0.13	0.00	4.19	3.95		
ex. vert bleu	1	5	E	22.49	65.16	3.19	1.39	0.29	0.67	0.16	1.64	2.49	2.53		
ex. vert	1	5b	E	22.28	65.59	4.60	0.53	0.27	0.71	0.19	1.00	2.41	2.41		
jpe vert	1	5c	E	26.33	61.32	3.12	1.33	0.32	0.52	0.05	1.28	3.32	2.41		

COUPE LONGITUDINALE 4431-2

(suite)

Designation	Zone	Ha	V	Cu	Sn	Si	As	S	Fe	Cl	Mn	P	Ca	Al	Mn
cuprite	1	6	C	98.93	0.04	0.27	0.03	0.14	0.02	0.48	0.09	0.00	0.00		
cuprite	1	6b	C	98.78	0.08	0.33	0.00	0.14	0.06	0.45	0.07	0.05	0.05		
cuprite	1	6c	C	97.79	0.90	0.26	0.00	0.09	0.09	0.68	0.08	0.00	0.10		
orange	1	7	O	58.27	36.71	1.31	1.13	0.21	1.09	0.27	0.08	0.90	0.04		
jne	1	7b	J	63.23	32.78	0.98	0.68	0.22	0.68	0.60	0.00	0.59	0.24		
jne	1	7c	J	61.17	35.16	1.10	0.64	0.10	0.59	0.26	0.59	0.38	0.00		
jne	1	7d	J	51.53	43.71	1.36	0.72	0.17	1.10	0.20	0.08	1.00	0.13		
jne	1	7e	J	64.11	32.31	1.06	0.70	0.21	0.49	0.43	0.09	0.45	0.14		
jne vert	1	7e	J	63.34	33.13	0.68	0.60	0.21	0.50	0.37	0.80	0.38	0.00		
int. 2de phase	1	8	X	94.23	4.70	0.32	0.00	0.12	0.06	0.32	0.25	0.00	0.00		
int. grisdr	1	9	I	67.56	28.64	0.51	0.87	0.11	0.83	0.00	1.24	0.31	0.42		
microfis.	1	9b	I	75.79	21.26	0.41	0.75	0.14	0.21	0.33	0.93	0.03	0.14		
int. grisdr	1	9c	I	69.42	26.62	0.63	0.66	0.21	0.06	0.93	0.69	0.43	0.15		
ex.	1	10	E	21.52	61.79	2.45	0.61	0.38	2.00	0.75	1.05	4.73	4.07		0.63
ex.	1	10b	E	22.22	61.06	1.78	1.19	0.26	0.47	0.95	1.65	5.19	5.03		0.20
acicule	3	11	F	60.08	35.88	0.70	0.20	0.23	0.13	0.10	2.27	0.16	0.24		0.00
acicule glo.	3	11b	F	56.99	38.70	0.61	0.04	0.29	0.08	0.09	2.48	0.27	0.47		0.00
acicule glo.	3	11c	F	60.61	35.93	0.42	0.07	0.23	0.08	0.06	2.34	0.16	0.09		
ex. vert	3	12	E	17.34	65.70	2.33	0.95	0.25	0.93	0.44	1.44	5.15	5.46		
inc. 2de phase	3	13	F	52.79	42.42	0.32	0.85	0.14	0.05	0.04	2.64	0.13	0.63		
int. fissure	3	14	L	33.59	28.26	12.97	0.48	0.00	5.14	0.00	1.03	6.70	9.19	2.65	
2de phase al.	3	15	F	57.63	38.00	0.56	0.28	0.20	0.20	0.15	2.32	0.20	0.47		
ex. vert	2	16	E	20.12	63.11	2.26	0.94	0.41	2.51	0.30	1.74	4.46	4.15		
ex. vertdr	2	17	G	18.15	64.62	2.16	1.39	0.34	3.91	0.61	0.09	4.57	4.16		
ex. vertdr	2	17b	G	17.92	65.37	1.76	0.93	0.31	4.44	0.63	0.12	4.57	3.95		
ex. vertstore	2	18	E	22.98	62.16	2.36	1.04	0.28	1.21	0.35	1.40	4.28	3.94		
sulfure al.	2	19	E	27.10	55.22	3.42	1.48	0.08	4.61	0.40	0.53	1.76	4.79		0.61
sulfure al.	2	19b	X	53.71	17.43	22.35	0.21	0.29	0.29	0.06	0.34	1.60	3.68		0.04
sulfure	2	20	N	77.67	2.61	0.70	0.04	17.98	0.04	0.01	0.20	0.66	0.05		0.03
int. grisdr	2	21	I	62.48	33.20	0.60	0.97	0.17	0.08	0.05	1.27	0.60	0.59		0.00
metal	2	22	M	84.80	13.70	0.21	0.32	0.06	0.05	0.00	0.87	0.00	0.00		0.00

COUPE TRANSVERSALE 9604-1

Designation	Zone	Na	V	Cu	Sn	Si	As	S	Fe	Cl	Ni	P	Ca	Al
métal	0	1	M	94.34	4.54	0.23	0.15	0.18	0.05	0.00	0.50	0.00		
retassure	0	2	R	92.21	2.70	0.00	0.31	0.45	0.15	0.00	0.78	0.00	3.40	0.00
métal	0	3	M	93.99	4.61	0.12	0.47	0.19	0.10	0.00	0.54	0.00		
int. grisclr	1	1	I	89.80	8.30	0.43	0.36	0.15	0.05	0.22	0.64	0.04		
int/métal. sbre	1	2	I	80.53	14.81	0.16	0.64	0.24	0.07	2.20	1.17	0.00		
int. grisclr	1	3	I	90.67	7.84	0.34	0.20	0.16	0.03	0.14	0.59	0.03		
vertbleu ex.	1	4	A	54.32	29.69	3.63	0.54	0.97	0.05	1.04	0.67	9.09		
=4 +sbre	1	4b	A	45.68	36.49	3.16	0.58	0.46	0.29	2.43	0.77	10.14		
vertjne int.	1	5	J	88.22	9.81	1.45	0.18	0.17	0.00	0.00	0.08	0.09		
v.j. int/métal	1	5b	J	72.55	21.15	5.29	0.68	0.20	0.00	0.10	0.00	0.02		
entre5 et5b	1	5c	J	83.25	13.47	2.10	0.21	0.20	0.00	0.64	0.05	0.09		
fissure int.	1	6	L	98.90	0.16	0.36	0.00	0.10	0.02	0.37	0.06	0.03		
fissure int.	1	7	N	88.56	1.57	0.14	0.00	9.49	0.00	0.00	0.19	0.05		
v.j. int/métal	1	8	J	70.44	21.06	4.84	0.58	0.20	0.00	0.47	1.14	1.26		
int. grisclr	1	9	I	89.50	9.17	0.30	0.18	0.09	0.00	0.15	0.61	0.00		
fissure int.	1	10	N	87.22	2.91	0.47	0.16	8.39	0.04	0.21	0.28	0.32		
sulfure	1	11	N	82.65	0.85	0.51	0.00	15.21	0.07	0.00	0.12	0.59		
fissure int.	1	12	L	98.98	0.00	0.35	0.00	0.18	0.02	0.29	0.18	0.00		
int. grisclr	1	13	I	90.75	7.96	0.31	0.11	0.14	0.00	0.17	0.51	0.04		
int. grisclr	1	14	I	89.96	7.76	0.37	0.37	0.19	0.07	0.20	0.58	0.16		
fissure int.	1	15	L	98.55	0.22	0.40	0.00	0.20	0.01	0.42	0.12	0.09		
fissure int.	1	16	L	97.75	1.04	0.36	0.00	0.19	0.07	0.45	0.14	0.00		
vertbleu ex.	1	17	B	47.61	29.03	20.09	0.70	0.00	0.00	0.25	1.29	1.02		
vertbleu ex.	1	18	A	40.60	43.70	4.13	0.72	0.19	0.02	0.77	1.66	8.20		
vert ex./int.	1	19	B	50.16	29.00	17.90	0.43	0.00	0.03	0.09	1.46	0.92		
vertbleu ex.	1	20	A	40.89	44.49	2.37	1.03	0.24	0.49	0.24	0.93	9.31		
métal métal/int	1	21	M	94.36	4.86	0.24	0.00	0.05	0.08	0.00	0.41	0.00		
ex. noduleblc	2	1	B	39.35	38.31	18.78	1.14	0.23	0.00	0.30	1.60	0.30		
ex.lisere blc	2	2	A	50.81	30.67	1.64	0.34	10.36	0.03	0.90	0.09	5.15		
ex.nodule blc	2	3	A	35.04	50.37	1.42	1.24	0.39	0.18	0.56	1.41	9.39		
vertbleu ex.	2	4	A	35.42	40.78	1.24	0.69	0.12	0.37	0.25	1.32	10.91	8.90	
int. grisclr	2	5	I	91.40	7.49	0.28	0.08	0.07	0.04	0.10	0.55	0.00		
vert ex.	2	6	B	48.76	28.77	18.56	0.69	0.00	0.00	0.16	1.61	1.46		
ex. ex./métal.	2	7	I	72.77	22.96	0.80	0.68	0.00	0.04	0.00	2.12	0.64		
int. grisclr	4	1	I	90.69	7.64	0.37	0.14	0.16	0.05	0.23	0.67	0.05		
int. grisclr	4	2	I	88.10	9.58	0.46	0.43	0.19	0.05	0.28	0.81	0.11		
ext.vertbleu	4	3	B	44.56	29.69	21.76	0.76	0.26	0.05	0.27	1.60	1.05		
ext. vertbleu	4	4	A	32.02	50.13	4.00	0.96	0.82	0.59	0.87	1.47	9.15		
ex. vertbleu	4	5	A	34.59	42.15	2.15	0.69	0.70	0.22	0.88	1.48	10.01	7.12	
ex.(ex./int.)	4	6	B	57.43	22.97	15.01	0.65	0.33	0.04	0.34	1.29	1.94		
ex. vertbleu	4	7	A	32.89	46.53	1.52	0.81	0.54	0.10	0.60	1.67	8.96	6.37	
ex.	5	1	B	45.17	29.51	21.57	0.53	0.33	0.00	0.27	1.40	1.22		
ex. vertbleu	5	2	A	34.54	41.03	4.39	0.63	0.49	0.19	0.34	0.29	9.74	8.35	

Designation	Zone	Na	V	Cu	Sn	Si	As	S	Fe	Cl	Ni	P	Ca	Pb	Al	Ti	K	Mn	Zn
métal	0	1	M	77.15	19.57	0.65	0.00	0.00	0.31	0.07	1.00	0.21	0.15	0.89					
retas./pdc	3	2	R	84.81	0.00	0.31	0.19	0.00	0.22	13.93	0.37	0.13	0.04	0.00					
retas./int	3	3	R	99.15	0.16	0.25	0.00	0.14	0.03	0.07	0.13	0.00	0.06	0.00					
retas./int	3	4	R	96.07	0.34	0.50	0.00	0.14	0.01	1.67	0.17	0.15	0.15	0.79					
retas./bord	3	5	R	95.65	0.17	0.52	0.00	0.00	0.12	1.51	0.24	0.00	0.93	0.86					
phase a	3	6	A1	83.69	13.80	0.42	0.00	0.00	0.24	0.19	0.72	0.07	0.05	0.83					
phase a+d	3	7	D1	74.73	23.39	0.34	0.16	0.00	0.11	0.02	1.06	0.06	0.13	0.00					
sulfure (dir)	3	8	N	67.04	0.67	0.87	0.00	21.91	7.76	0.19	0.20	0.95	0.00	0.41					
sulfure (stre)	3	9	N	25.51	0.00	0.46	0.00	26.18	9.87	0.00	0.08	0.72	0.00	1.13					36.06
phase a	3	10	A1	84.79	13.45	0.38	0.00	0.00	0.20	0.09	0.89	0.05	0.01	0.14					
phase a+d	3	11	D1	70.11	27.32	0.19	0.72	0.10	0.03	0.00	1.34	0.00	0.18	0.00					
phase a	3	12	A1	84.24	13.86	0.31	0.40	0.00	0.23	0.07	0.76	0.04	0.09	0.00					
retas./pdc	3	13	H	51.95	0.10	0.15	0.00	0.93	0.21	45.73	0.25	0.29	0.01	0.38					
retas./pdc	3	14	H	75.39	0.58	0.60	0.00	0.70	0.01	21.92	0.06	0.31	0.06	0.38					
terre ex. pdc	1	15	T	96.44	0.00	0.99	0.00	0.23	0.11	0.04	0.05	0.83	0.19	0.18	0.94	0.00	0.00		
terre ex. pdc	1	16	T	53.11	0.41	32.45	0.00	0.51	3.05	0.29	0.02	1.55	6.41	0.54		0.25	1.40		
terre mil. pdc	1	17	T	95.08	0.00	1.25	0.37	0.46	0.47	0.02	0.09	0.77	0.51	0.00	0.95	0.00	0.04		
terre mil. pdc	1	18	T	34.85	1.70	22.50	0.08	0.57	3.27	0.29	0.00	10.45	20.40	0.16	4.61	0.09	1.04		
terre mil. pdc	1	19	T	55.03	1.43	31.72	0.24	0.47	1.98	0.27	0.00	1.54	3.69	0.00	2.99	0.08	0.55		
terre cct mét	1	20	T	40.45	6.07	27.57	0.06	0.15	2.71	0.30	0.13	3.21	13.94	0.05	4.39	0.05	0.91		
terre cct métal	1	21	T	59.88	1.02	10.87	0.00	0.39	1.11	0.23	0.02	7.35	15.95	0.86	1.91	0.01	0.40		
ph. a alt/ext.	1	22	A5	47.44	33.40	4.26	0.00	0.00	5.46	0.33	0.40	3.38	2.16	1.75	1.28	0.14	0.00		
ph. a alt/ext.	1	23	A5	49.05	34.09	5.41	0.00	0.00	1.09	0.40	0.54	2.80	2.27	2.15	2.20	0.00	0.00		
ph. a alt/ext.	1	24	A5	40.84	48.01	3.09	0.23	0.00	0.77	0.18	0.63	2.82	1.92	1.53					
ph.a+d alt/ext.	1	25	D5	64.77	31.34	0.55	0.00	0.00	0.25	0.01	1.51	0.10	0.22	1.26					
ph.a+d alt/ext.	1	26	D5	65.85	31.41	0.16	0.25	0.00	0.28	0.05	1.52	0.08	0.38	0.00					
ph.a+d alt/ext.	1	27	D5	63.63	32.23	0.63	0.64	0.12	0.19	0.18	1.55	0.41	0.42	0.00					
ph.a alt/ext.	1	28	A5	32.99	56.07	3.88	0.92	0.00	0.48	0.11	0.59	2.66	2.30	0.00					
alt. int. L'gris	1	29	G0	16.91	77.46	1.95	0.37	0.00	0.52	0.23	0.00	0.67	1.33	0.58					
sulfure alt.?	1	30	N	51.57	21.71	24.18	0.00	0.00	0.39	0.04	0.09	0.16	0.88	0.98					
ph.a alt/ext.	1	31	A4	64.93	31.39	0.63	0.00	0.00	0.46	1.10	0.38	0.04	0.32	0.76					
ph.a alt/ext.	1	32	A4	63.24	32.85	0.88	0.18	0.00	0.62	1.15	0.27	0.39	0.21	0.21					
ph. d/ext.	1	33	D4	64.58	32.18	0.39	0.00	0.00	0.22	0.22	1.40	0.11	0.05	0.85					
ph.d+a (alt)	1	34	D4	64.16	32.54	0.45	0.00	0.00	0.16	0.24	1.56	0.26	0.09	0.54					
ph.d alt. (?)	1	35	D4	70.68	27.08	0.33	0.00	0.00	0.09	0.06	1.26	0.02	0.22	0.25					
alt. int. L'gris	1	36	G0	25.81	63.09	1.89	0.16	0.00	3.88	0.17	0.17	2.31	1.86	0.67					
sulfure alt. (?)	1	37	N	68.49	11.92	16.73	0.11	0.09	0.64	0.00	0.28	0.77	0.98	0.00					
sulf. zone alt.	1	38	N	79.04	0.45	0.73	0.18	18.36	0.34	0.00	0.14	0.76	0.00	0.00					
ph.a alt./+interne	1	39	A3	64.59	31.99	0.71	0.25	0.00	0.50	1.09	0.38	0.17	0.31	0.00					
ph.a+d alt./+int	1	40	D3	62.58	33.76	0.36	0.68	0.00	1.00	0.00	1.51	0.00	0.12	0.00					
ph.a+d alt.	1	41	D4	65.46	32.84	0.06	0.10	0.00	0.04	0.00	1.23	0.00	0.28	0.00					
ph.a près mét.	1	42	A3	57.53	35.62	0.47	0.00	0.00	0.44	1.73	0.37	0.07	0.25	3.52					
ph.a alt/int.	1	43	A3	60.60	34.72	0.75	0.19	0.00	0.44	2.13	0.13	0.05	0.16	0.45	0.38				
ph.a alt/int.	1	44	A3	63.08	32.40	0.57	0.53	0.00	0.94	2.15	0.23	0.02	0.08	0.00					
ph.a alt/int.	1	45	A4	46.35	47.03	1.69	0.03	0.00	1.94	0.21	0.48	0.41	0.61	1.25					
ph.a+d alt/int.	1	46	D4	62.05	33.61	0.30	0.00	0.00	0.30	0.06	1.57	0.05	0.28	1.79					
ph.a+d alt/int.	1	47	D4	65.01	32.24	0.28	0.00	0.00	0.26	0.11	1.59	0.05	0.16	0.31					
ph.a+d alt/int.	1	48	D4	64.67	32.10	0.36	0.00	0.00	0.21	0.26	1.42	0.01	0.26	0.72					
ph.a+d alt/int.	1	49	D4	63.04	32.85	0.37	0.00	0.00	0.22	0.34	1.34	0.00	0.35	1.48					
ph.a non alt.	1	50	A1	83.41	14.09	0.25	0.00	0.00	0.25	0.02	0.68	0.05	0.20	1.05					

COUPE LONGITUDINALE 9604-2

(suite)

Designation	Zone	Na	V	Cu	Sn	Si	As	S	Fe	Cl	Ni	P	Ca	Al
métal./int.	22	1	I	82.19	15.08	0.01	0.44	0.02	0.08	0.39	1.19	0.00	0.20	
métal./int.	22	1b	I	88.57	8.59	0.45	0.34	0.32	0.07	0.39	0.57	0.05	0.15	
vert ex.	22	2	S	59.92	1.57	34.67	0.04	0.65	0.07	1.18	0.00	0.62	1.28	
vert clr ex.	22	3	H	76.82	0.03	0.70	0.15	0.74	0.10	20.73	0.10	0.31	0.31	
jne vert ex.	22	4	J	87.14	6.27	1.35	0.61	1.86	0.10	1.61	0.10	0.56	0.40	
vert ex.	22	5	D	93.67	3.10	1.03	0.44	0.27	0.13	0.07	0.17	0.50	0.60	
vert clr ex.	22	6	X	89.13	6.21	1.15	0.51	1.50	0.02	0.38	0.28	0.24	0.57	
vert ex.	22	6b	D	97.75	0.10	0.70	0.21	0.23	0.00	0.09	0.16	0.21	0.56	
lent.verte	22	7	G	68.04	26.43	2.08	1.11	0.48	0.03	0.14	0.18	0.96	0.56	
jneur. profil	22	8	O	88.38	9.30	0.77	0.34	0.16	0.01	0.53	0.02	0.18	0.32	
jneur. profil	22	9	J	81.37	14.74	1.45	0.62	0.30	0.10	0.14	0.18	0.52	0.58	
jneur. profil	22	10	O	76.05	18.75	1.65	0.68	1.44	0.04	0.42	0.14	0.47	0.36	
jneur. profil	22	11	J	83.53	14.08	1.01	0.44	0.06	0.05	0.18	0.15	0.18	0.32	
jneur. profil	22	12	O	85.60	12.06	1.04	0.31	0.13	0.04	0.39	0.19	0.06	0.17	
jneur. profil	22	13	J	80.60	15.45	1.26	0.76	0.25	0.09	0.18	0.21	0.69	0.53	
jneur. profil	22	14	J	71.87	23.96	1.72	0.91	0.23	0.03	0.09	0.03	0.59	0.55	
jneur. profil	22	15	O	86.49	11.02	1.08	0.03	0.21	0.05	0.53	0.19	0.20	0.20	
jneur. profil	22	16	J	79.90	14.82	1.38	0.48	0.57	0.15	1.90	0.14	0.44	0.23	
jneur. profil	22	17	J	78.56	17.64	1.27	0.99	0.28	0.00	0.22	0.14	0.38	0.53	
jneur. profil	22	18	C	98.10	0.11	0.45	0.00	0.17	0.03	0.77	0.08	0.05	0.25	
jneur. profil	22	19	J	75.81	19.59	1.65	1.13	0.36	0.12	0.06	0.14	0.58	0.55	
vert profil	22	20	G	67.07	27.62	2.00	1.14	0.75	0.08	0.08	0.06	0.86	0.33	
mar.or./int	22	21	O	89.77	8.52	0.54	0.05	0.17	0.07	0.51	0.15	0.00	0.22	
int. fissure	22	22	H	89.31	0.34	0.49	0.10	0.59	0.08	7.74	0.09	0.07	1.19	
int. fissure	22	23	L	71.03	6.62	14.73	0.12	0.03	0.00	0.32	0.18	4.92	2.05	
vert(jne)ex.	22	24	J	74.17	20.16	1.55	0.73	0.39	0.00	0.08	0.10	1.75	1.06	

COUPE LONGITUDINALE 9604-2

(suite)

Designation	Zone	Na	V	Cu	Sn	Si	As	S	Fe	Cl	Ni	P	Ca	Al
fd piq.	1	21	G	78.54	17.77	1.27	0.43	0.30	0.05	0.10	0.09	0.89	0.56	
nr me./int.	1	22	I	85.92	11.54	0.15	0.42	0.07	0.13	0.10	0.89	0.00	0.77	
chlo.int.	21	1	H	76.95	0.29	0.66	0.45	0.77	0.06	20.00	0.09	0.36	0.37	
ctre gr.alt.	21	2	J	89.60	9.28	0.64	0.08	0.04	0.00	0.00	0.05	0.04	0.27	
frge sbre (2)	21	3	J	81.53	15.64	1.90	0.59	0.00	0.00	0.00	0.00	0.34		
vert ext.	21	4	H	84.73	0.02	0.68	0.18	0.60	0.02	12.98	0.14	0.31	0.35	
ext. sbe	21	5	S	59.50	1.61	35.90	0.00	0.54	0.00	0.70	0.15	0.54	1.06	
ext.	21	6	H	77.27	0.19	0.76	0.00	0.69	0.07	20.35	0.01	0.36	0.29	
vert ext.	21	7	D	95.01	1.65	1.11	0.67	0.25	0.00	0.20	0.40	0.28	0.45	
vert ext.	21	8	G	58.89	10.55	25.90	0.16	0.57	0.00	0.45	0.02	1.43	2.05	
vert ext.	21	9	G	69.52	15.27	6.98	0.75	2.27	0.11	1.59	0.11	1.14	2.26	
vert ext.	21	10	D	96.77	0.20	0.86	0.29	0.36	0.07	0.29	0.32	0.36	0.49	
vert ext.	21	11	H	77.77	0.00	0.63	0.08	0.92	0.10	19.84	0.07	0.34	0.25	
vert ext.	21	12	H	75.36	0.00	18.67	0.26	0.12	0.07	4.67	0.22	0.07	0.65	
vert	21	13	H	76.47	0.03	0.75	0.27	0.86	0.05	20.36	0.14	0.41	0.65	
vert int.	21	14	H	77.57	2.28	5.54	0.20	4.79	0.08	7.21	0.17	1.24	0.92	
cup. (sup.)	21	15	C	97.32	0.28	0.54	0.05	0.11	0.12	1.20	0.12	0.04	0.22	
cup. (sup.)	21	16	C	97.24	0.17	0.44	0.00	0.17	0.05	1.59	0.06	0.06	0.22	
cup.	21	17	C	95.74	2.29	0.48	0.00	0.15	0.10	1.04	0.02	0.00	0.18	
filet jne	21	18	J	61.72	24.25	10.47	1.45	0.00	0.12	0.17	0.12	0.88	0.82	
cup.	21	19	C	93.54	3.90	0.89	0.21	0.16	0.09	0.79	0.12	0.04	0.27	
or. profil	21	20	O	86.56	11.08	0.87	0.21	0.06	0.00	0.93	0.04	0.10	0.16	
or. profil	21	21	O	89.80	7.29	0.68	0.27	0.05	0.07	1.49	0.15	0.00	0.21	
or. profil	21	22	O	86.84	10.34	1.07	0.00	0.12	0.03	1.32	0.08	0.13	0.07	
or. profil	21	23	O	83.81	12.13	1.15	0.26	0.33	0.23	1.12	0.25	0.41	0.32	
or. profil	21	24	O	85.18	12.03	0.75	0.27	0.06	0.05	0.74	0.29	0.10	0.52	
or. profil	21	25	O	91.67	6.08	0.85	0.28	0.14	0.00	0.33	0.25	0.13	0.27	
or. profil	21	25b	O	89.21	8.54	0.72	0.29	0.24	0.05	0.51	0.13	0.10	0.23	
or. profil	21	26	O	88.22	9.06	0.99	0.21	0.18	0.10	0.54	0.11	0.16	0.43	
or. profil	21	26b	O	89.28	9.00	0.75	0.00	0.11	0.06	0.38	0.15	0.00	0.26	
or. profil	21	27	O	90.02	8.15	0.67	0.10	0.16	0.05	0.47	0.13	0.00	0.24	
or. profil	21	28	O	88.81	9.58	0.63	0.18	0.05	0.03	0.16	0.11	0.00	0.44	
or. profil	21	29	O	89.64	8.37	0.70	0.06	0.18	0.12	0.37	0.25	0.05	0.25	
cup.	21	30	C	97.40	0.63	0.56	0.02	0.17	0.00	0.84	0.12	0.02	0.24	
nr jne	21	31	J	64.24	25.08	7.31	1.25	0.23	0.02	0.26	0.25	0.78	0.59	
jne	21	32	J	84.36	10.96	2.56	0.63	0.18	0.04	0.23	0.22	0.29	0.54	
nr jne	21	33	J	68.98	24.95	3.24	0.94	0.25	0.05	0.19	0.15	0.59	0.65	
ilot sbre	21	34	J	74.76	8.37	15.26	0.26	0.03	0.12	0.36	0.17	0.09	0.57	
jne	21	35	J	66.34	24.93	6.95	0.91	0.00	0.00	0.00	0.15	0.01	0.70	
jnemar.(gr.)	21	36	J	85.58	11.06	1.16	0.07	0.33	0.13	0.90	0.10	0.22	0.45	
frge sbre	21	37	J	80.94	14.60	2.63	0.49	0.08	0.06	0.55	0.08	0.16	0.42	
or.	21	38	O	91.53	6.75	0.70	0.09	0.20	0.05	0.32	0.16	0.00	0.19	
or.	21	39	O	89.68	8.37	0.73	0.10	0.14	0.01	0.48	0.11	0.06	0.31	
cup.	21	40	C	97.94	0.39	0.51	0.07	0.15	0.13	0.33	0.19	0.00	0.29	
jne mar.	21	41	J	50.73	36.52	8.48	1.20	0.31	0.08	0.20	0.15	1.11	1.23	
jne métal./int.	21	42	O	90.36	8.11	0.76	0.01	0.15	0.01	0.23	0.16	0.00	0.21	
métal	21	43	M	93.67	4.76	0.32	0.22	0.20	0.07	0.10	0.49	0.00	0.17	

COUPE TRANSVERSALE 9604-1

(suite)

Designation	Zone	Na	V	Cu	Sn	Si	As	S	Fe	Cl	Ni	P	Ca	Al
ex. noduleblc	6	1	B	30.64	50.40	13.22	1.56	0.64	0.06	0.31	2.59	0.58		
ex. vertbleu	6	2	B	41.83	32.45	22.36	0.61	0.27	0.11	0.23	1.38	0.77		
ex. ss terre	6	3	B	48.29	26.71	20.83	0.74	0.25	0.07	0.23	1.49	1.38		
int. grisclr	6	4	I	89.28	8.63	0.44	0.33	0.23	0.05	0.20	0.71	0.11		
ex. ss terre	6	5	B	53.15	15.51	23.86	0.06	0.20	0.49	0.10	0.37	2.93	3.33	
ex. vert	6	6	B	50.89	25.54	19.43	0.47	0.03	0.10	0.00	1.29	1.01	1.25	
ex. ex./int.	6	7	L	81.94	9.79	6.65	0.22	0.00	0.24	0.00	1.15	0.00		
métal	6	8	M	94.30	4.47	0.33	0.00	0.15	0.08	0.03	0.52	0.06	0.07	
terre ex.	6	9	T	24.41	1.30	8.94	0.07	0.26	0.36	0.37	0.00	19.30	44.99	
terre inf.	6	10	T	45.43	4.59	28.64	0.00	0.24	1.02	0.18	0.13	2.31	15.09	2.37
terre ex.	6	11	T	12.88	0.00	1.61	0.00	0.30	0.08	0.00	0.00	9.27	75.86	
terre int.	6	12	T	44.89	2.59	31.42	0.04	0.23	2.37	0.05	0.01	4.29	14.11	
terre int.	6	13	T	48.32	3.90	37.58	0.03	0.10	2.47	0.00	0.07	2.21	5.19	
terre ex.	6	14	T	24.78	1.41	2.75	0.00	0.27	0.03	0.14	0.06	20.55	49.40	0.63
terre int.	6	15	T	36.41	3.03	29.40	0.00	0.39	2.28	0.08	0.08	1.79	20.76	4.12
terre int.	6	16	T	37.11	1.32	21.95	0.06	0.46	0.81	0.00	0.08	2.62	34.19	1.33
ex. vertbleu	7	1	A	41.16	33.84	3.22	0.86	0.52	0.18	1.61	0.89	10.04	7.69	
ex. vertbleu	7	2	X	45.16	31.22	8.49	0.34	0.37	0.08	0.44	0.81	7.69	5.38	
fissure	7	3	A	53.23	28.81	3.68	0.39	0.00	0.08	0.03	0.89	6.70	6.20	
ex.	7	4	B	45.97	27.99	21.43	0.58	0.24	0.04	0.22	1.49	0.90	1.14	
int. grisclr	7	5	I	90.43	7.93	0.42	0.19	0.15	0.07	0.24	0.54	0.02	0.00	

COUPE LONGITUDINALE 9604-2

Designation	Zone	Na	V	Cu	Sn	Si	As	S	Fe	Cl	Ni	P	Ca	Al
métal	1	1	M	94.37	4.75	0.11	0.21	0.10	0.03	0.00	0.43	0.00		
ex.sbrc	1	2	B	42.52	35.30	11.64	0.45	0.61	0.00	0.90	1.00	4.92	2.65	
nod.blc	1	3	K	30.70	51.56	10.95	1.03	0.89	0.04	0.69	2.85	0.67	0.62	
ex.sbrc	1	4	B	43.83	31.35	20.09	0.67	0.36	0.00	0.27	1.16	1.40	0.86	
métal	1	5	M	94.06	4.87	0.29	0.10	0.11	0.06	0.02	0.40	0.00	0.08	
ex.presmétal	1	6	B	50.67	29.76	12.24	1.09	0.30	0.07	0.43	0.76	3.34	1.34	
lim.ex/int	1	7	L	65.72	23.56	4.24	0.63	0.48	0.05	0.84	0.42	2.07	1.99	
jt de grain(?)	1	8	L	47.72	32.53	4.12	0.89	0.96	0.07	6.33	1.61	3.54	2.22	
int.grisclr	1	9	I	90.04	8.63	0.28	0.08	0.05	0.01	0.19	0.62	0.00	0.10	
ilot ds piq.	1	10	P	78.53	0.00	1.80	0.76	0.36	0.00	0.00	0.12	18.07	0.35	
mil.piq.	1	11	A	67.28	26.69	0.88	0.10	0.00	0.00	0.00	0.45	3.01	1.59	
ilot blc	1	12	H	67.33	2.19	16.52	0.00	0.90	0.00	10.56	0.06	1.11	1.34	
fis.nrc int.	1	13	S	65.94	0.24	29.69	0.00	0.31	0.05	2.26	0.00	0.50	1.01	
fd piq.	1	14	B	51.32	30.33	14.05	0.52	0.00	0.00	0.00	1.28	1.08	1.41	
fd piq.	1	15	G	73.77	20.68	2.37	0.61	0.40	0.00	0.30	0.25	1.14	0.48	
fd piq.	1	16	G	72.71	23.63	0.99	0.59	0.32	0.00	0.16	0.16	0.80	0.64	
int.grisclr	1	17	I	89.29	8.70	0.39	0.44	0.19	0.03	0.18	0.49	0.00	0.29	
fd piq.	1	18	G	71.11	24.56	1.31	0.56	0.35	0.05	0.13	0.28	1.02	0.62	
fd piq. cup.	1	19	C	94.21	3.60	0.56	0.12	0.24	0.04	0.83	0.03	0.14	0.22	
fd piq.	1	20	O	83.80	12.95	0.91	0.27	0.28	0.02	0.52	0.16	0.50	0.58	

ph.a+d alt/int.	1	51	D1	69.27	27.95	0.35	0.00	0.00	0.24	0.03	1.33	0.09	0.16	0.58		
ph.a non alt.	1	52	A1	84.65	13.52	0.37	0.08	0.00	0.31	0.00	0.75	0.03	0.07	0.23		
ph.a+d alt/int.	1	53	D1	70.51	26.49	0.33	0.00	0.00	0.18	0.00	1.20	0.07	0.21	1.01		
ph.a près mét.	1	54	A3	59.61	35.86	0.59	0.21	0.00	0.90	1.68	0.42	0.07	0.04	0.62		
ph.a non alt.	1	55	A1	84.13	13.83	0.32	0.72	0.00	0.37	0.01	0.62	0.00	0.00	0.00		
terre ext./pdc	2	56	T	94.48	0.00	0.86	0.00	0.18	0.27	0.09	0.14	0.69	0.26	2.00	1.03	0.00
terre int./pdc	2	57	T	65.28	0.91	28.73	0.43	0.41	0.74	0.20	0.17	0.51	1.18	0.00	1.34	0.11
terre obs mét.	2	58	T	91.49	2.03	2.24	0.59	0.71	0.34	0.13	0.13	1.18	0.36	0.00	0.78	0.00
pdc cité mt/étal	2	59	T	85.21	1.80	6.35	0.96	0.00	0.86	0.41	0.29	1.12	0.68	0.00	2.16	0.15
pdc cité mt/étal	2	60	T	94.42	0.77	1.49	0.53	0.30	0.22	0.36	0.01	0.60	0.29	0.00	1.01	0.00
ph.a alt/ext.	2	61	A5	46.12	40.62	4.93	0.00	0.00	0.79	0.37	1.21	1.01	1.16	3.29	0.50	0.00
ph.a alt/ext.	2	62	A5	44.95	46.26	4.46	0.58	0.00	0.26	0.37	1.05	0.70	0.82	0.09	0.46	0.00
ph.a alt/ext.	2	63	A5	51.19	43.31	2.11	0.03	0.00	0.22	0.43	0.26	0.98	0.40	1.07		
ph.a+d alt/ext.	2	64	D5	68.70	28.50	0.36	0.00	0.00	0.13	0.00	1.25	0.06	0.35	0.65		
ph.a+d alt/ext.	2	65	D5	63.05	33.43	0.68	0.54	0.00	0.20	0.11	1.45	0.13	0.41	0.00		
pdc gris/all.	2	66	G0	20.86	68.68	1.67	0.00	0.00	0.38	0.11	0.56	0.17	0.70	6.87		
pdc gris/all.	2	67	L	97.87	0.00	0.29	0.00	0.05	0.29	1.22	0.16	0.00	0.07	0.05		
pdc gris/all.	2	68	G0	20.12	75.08	1.77	0.53	0.00	0.62	0.21	0.45	0.17	0.65	0.41		
ph.a alt/int.	2	69	A5	57.64	38.29	1.19	1.12	0.00	0.51	0.35	0.85	0.05	0.00	0.00		
fissure in./pdc	2	70	L	98.88	0.24	0.40	0.08	0.14	0.05	0.08	0.05	0.08	0.00	0.00		
fissure in./pdc	2	71	L	92.43	1.89	0.59	0.00	0.00	0.72	1.73	0.35	0.00	1.68	0.60		
ph.a alt/int.	2	72	A4	57.83	36.51	0.90	0.00	0.00	0.69	1.11	0.37	0.15	0.31	2.13		
ph.a+d alt/int.	2	73	D4	64.64	31.25	0.39	0.00	0.00	0.25	0.18	1.14	0.00	0.14	2.01		
ph.a alt/int.	2	74	A4	56.32	36.74	1.01	0.00	0.00	0.99	1.67	0.21	0.25	0.15	2.66		
ph.a+d alt/int.	2	75	D3	63.82	32.29	0.54	0.74	0.01	0.32	0.52	1.20	0.18	0.37	0.00		
ph.a près mét.	2	76	A3	60.80	33.37	0.91	0.16	0.00	0.98	2.28	0.19	0.22	0.09	0.99		
ph.a près mét.	2	77	A3	64.15	30.29	0.57	0.84	0.00	0.81	2.35	0.59	0.16	0.24	0.00		
ph.a près mét.	2	78	A3	54.48	35.99	0.63	0.00	0.00	1.64	3.71	0.62	0.39	0.04	2.50		
ph.a+d alt/int.	2	79	D3	66.07	30.69	0.45	0.00	0.00	0.25	0.17	1.41	0.15	0.19	0.61		
ph.a près mét.	2	80	A3	45.75	43.18	0.74	0.67	0.00	2.20	5.99	0.47	0.26	0.11	0.63		
ph.a alt/int.	2	81	A3	62.85	31.05	0.61	0.93	0.00	1.45	2.36	0.50	0.19	0.07	0.00		
ph.a+d alt/int.	2	82	D3	63.85	32.67	0.45	0.11	0.32	0.22	0.28	1.81	0.17	0.11	0.00		
ph.a+d alt/int.	2	83	D3	64.77	31.21	0.50	0.66	0.46	0.27	0.26	1.47	0.20	0.18	0.00		
ph.a int.	2	84	A2	82.66	14.27	0.25	0.00	0.00	0.27	0.00	0.75	0.03	0.00	1.78		
ph.a+d int.	2	85	D2	34.14	58.63	0.61	0.00	0.00	0.47	1.93	2.34	0.23	0.19	1.46		
ph.a int.	2	86	A2	82.32	14.99	0.28	0.00	0.00	0.29	0.07	0.57	0.05	0.13	1.30		
ph.a+d int.	2	87	D2	30.41	62.18	0.65	0.00	0.24	0.25	1.98	2.66	0.25	0.05	1.34		
ph.a+d int.	2	89	D2	36.86	57.56	0.51	0.59	0.00	0.43	1.40	2.40	0.15	0.12	0.00		
ph.a+d int.	2	90	D1	65.89	30.67	0.42	0.00	0.00	0.56	0.18	1.44	0.09	0.27	0.48		
ph.a métal	2	91	A2	77.09	19.84	0.34	0.93	0.19	0.31	0.06	1.11	0.02	0.11	0.00		
ph.a int.	2	92	A2	80.90	16.58	0.43	0.00	0.00	0.24	0.17	0.68	0.08	0.01	0.90		
ph.a int.	2	93	A2	82.60	14.68	0.37	0.00	0.00	0.22	0.10	0.65	0.07	0.15	1.15		
ph.a+d int.	2	94	D2	35.79	58.56	0.61	0.53	0.00	0.54	1.20	2.55	0.11	0.10	0.00		
ph.a+d int.	2	95	D2	29.91	64.20	0.51	0.00	0.00	0.49	0.90	2.80	0.12	0.38	0.69		
ph.a int.	2	96	A2	82.53	15.21	0.30	0.00	0.00	0.29	0.01	0.68	0.03	0.08	0.86		
ph.a int.	2	97	A2	83.59	14.91	0.30	0.30	0.00	0.13	0.01	0.65	0.01	0.10	0.00		
ph.a+d int.	2	98	D2	30.93	63.65	0.44	0.07	0.00	0.36	1.18	2.64	0.04	0.23	0.46		
ph.a int.	2	99	A2	76.56	20.96	0.38	0.14	0.00	0.38	0.18	1.12	0.07	0.09	0.13		
ph.a+d int.	2	100	D2	34.06	60.45	0.62	0.58	0.00	0.35	1.19	2.53	0.12	0.09	0.00		
ph.a métal	2	101	A1	84.20	13.44	0.35	0.00	0.00	0.35	0.10	0.70	0.15	0.24	0.47		
ph.a+d métal	2	102	D1	71.57	26.46	0.31	0.04	0.00	0.21	0.00	1.20	0.05	0.04	0.13		
terre externe	4	103	T	43.01	2.48	21.35	0.00	0.93	3.46	2.20	0.13	8.51	9.56	2.74	4.08	1.56

terre exteme	4	104	T	93.12	0.34	2.16	0.86	0.61	0.59	0.22	0.17	0.64	0.50	0.00	0.76	0.03	
terre cict mét.	4	105	T	52.98	3.26	32.83	0.00	0.31	2.43	0.62	0.25	1.57	1.38	1.53	1.41	0.58	0.85
ph.a al/Ext.	4	106	T	93.97	0.08	1.82	0.00	0.23	0.32	0.51	0.14	0.98	0.33	0.48	1.12	0.03	0.00
ph.a+d al/Ext.	4	107	A5	36.99	52.26	-2.39	0.05	0.00	0.95	0.72	0.65	2.40	1.47	2.11			
ph.a int.	4	108	D5	61.43	34.73	0.81	0.25	0.00	0.34	0.13	1.48	0.38	0.34	0.10			
ph.a+d al/int.	4	109	A5	35.59	53.58	2.63	0.00	0.00	1.02	0.46	0.35	2.40	1.26	2.71			
ph.a+d al/int.	4	110	D5	58.73	37.85	0.66	0.14	0.00	0.16	0.16	1.38	0.20	0.22	0.50			
pd.c gris	4	111	G0	20.24	70.93	2.67	0.24	0.00	0.74	0.50	0.08	1.14	0.74	2.72			
pd.c gris	4	111.1	G0	22.80	67.47	1.86	0.00	0.00	1.08	0.43	0.00	0.53	0.30	5.54			
pd.c gris	4	111.2	G0	21.38	67.77	2.12	0.00	0.00	1.18	0.34	0.15	0.57	0.60	5.89			
pd.c int/fissure	4	112	L	32.75	56.10	5.47	1.21	0.00	0.73	0.24	0.29	0.87	2.34	0.00			
pd.c int/fissure	4	113	X	79.09	17.06	1.01	0.48	0.00	0.60	0.76	0.22	0.75	0.04	0.00			
ph.a+d al/int.	4	114	D3	63.98	32.10	0.47	0.93	0.14	0.23	0.21	1.62	0.09	0.24	0.00			
ph.a+d al/int.	4	115	D3	65.43	31.14	0.43	0.00	0.00	0.16	0.24	1.53	0.06	0.13	0.88			
ph.a al/int.	4	116	A3	59.07	31.33	1.57	0.00	0.00	1.25	2.32	0.41	0.79	0.20	3.05			
inclusion	4	117	Pb	20.32	12.37	1.46	0.00	0.00	0.13	3.20	0.22	1.00	0.20	61.09			
ph.a al/int.	4	118	A5	36.69	50.60	2.63	0.00	0.00	1.69	0.25	0.02	2.31	0.93	4.88			
ph.a+d al/int.	4	119	D4	65.58	31.68	0.41	0.00	0.06	0.18	0.11	1.34	0.20	0.16	0.28			
ph.a al/int.	4	120	A1	84.74	13.51	0.29	0.32	0.00	0.29	0.03	0.73	0.00	0.09	0.00			
ph.a+d al/int.	4	121	D1	64.70	32.05	0.31	0.23	0.00	0.77	0.08	1.60	0.00	0.25	0.01			
ph.a al/int.	4	122	A1	84.73	13.61	0.32	0.13	0.00	0.31	0.04	0.74	0.00	0.09	0.03			
ph.a+d al/int.	4	123	D1	66.61	30.05	0.44	0.00	0.00	0.36	0.32	1.29	0.07	0.25	0.61			
sulfure	4	124	N	75.73	5.11	0.74	0.12	16.76	0.30	0.13	0.34	0.67	0.09	0.00			
sulfure	5	125	N	15.01	4.67	0.63	0.00	22.72	10.63	0.08	0.32	0.80	0.23	0.17			44.75
inclusion	5	126	N	74.33	9.36	0.51	0.00	10.78	3.26	0.02	0.48	0.43	0.18	0.16			0.49
ph. a+d	5	127	D1	70.69	26.56	0.27	0.00	0.00	0.05	0.00	1.24	0.00	0.56	0.65			
ph. a	5	128	A1	82.68	13.91	0.29	0.00	0.00	0.17	0.06	0.64	0.04	0.35	1.86			
ph.a/int.	5	129	A2	84.68	13.21	0.30	0.00	0.00	0.25	0.08	0.67	0.01	0.36	0.45			
ph. a+d/int.	5	130	D2	53.47	41.51	0.43	1.03	0.31	0.20	0.44	1.92	0.08	0.63	0.00			
ph. a+d/int.	5	131	D2	32.38	61.76	0.44	0.15	0.00	0.43	0.85	2.62	0.00	1.20	0.17			
sulfure	5	132	N	78.93	2.78	0.64	0.01	16.06	0.29	0.21	0.26	0.71	0.09	0.02			
ph. a+d/int.	5	133	D2	41.82	52.26	0.45	0.82	0.00	0.60	1.93	1.12	0.06	0.88	0.00			
ph. a+d/int.	5	134	D2	45.20	49.43	0.28	0.90	0.00	0.63	0.25	2.36	0.01	0.95	0.00			