



Apport de l'analyse statistique de la composition des produits de corrosion à la compréhension des processus de dégradation des bronzes archéologiques (Contribution of statistical analysis of corrosion products to the understanding of the degradation processes of archaeological bronzes)

Luc Robbiola, Christian Fiaud

► **To cite this version:**

Luc Robbiola, Christian Fiaud. Apport de l'analyse statistique de la composition des produits de corrosion à la compréhension des processus de dégradation des bronzes archéologiques (Contribution of statistical analysis of corrosion products to the understanding of the degradation processes of archaeological bronzes). *Archeosciences, revue d'Archéométrie*, 1992, 16, pp.109-119. hal-00540407

HAL Id: hal-00540407

<https://hal.science/hal-00540407>

Submitted on 26 Nov 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.

APPORT DE L'ANALYSE STATISTIQUE DES PRODUITS DE CORROSION A LA COMPREHENSION DES PROCESSUS DE DEGRADATION DES BRONZES ARCHEOLOGIQUES

Luc ROBBIOLO* et Christian FLAUD*

Résumé: L'analyse élémentaire des composés de corrosion de trois bronzes monophasés, représentatifs d'un corpus d'objets de l'Age du Bronze, a été effectuée par microanalyse X sur microscope électronique à balayage. Les variations des teneurs des principaux éléments chimiques dans les couches de corrosion ont été caractérisées. Un modèle de formation des deux principales structures de corrosion des bronzes archéologiques enfouis est proposé. La dissolution sélective du cuivre de l'alliage peut être contrôlée par deux types de processus de transport: l'un, par les cations du cuivre issus de l'oxydation de l'alliage, l'autre par les espèces anioniques de l'électrolyte du sol. Un état stationnaire est probablement atteint après des durées d'enfouissement de quelques dizaines d'années. La corrosion n'évolue alors que localement sur l'objet.

Abstract: The analysis of the corrosion products of three single phase bronzes, representative of a corpus of Bronze Age objects, was conducted by X-ray microanalysis on a scanning electron microscope. The variations of the main chemical species found in the corrosion products have been characterized. A growth model is suggested to explain the two main corrosion structures observed on archaeological bronzes. The selective dissolution of the copper from the alloy can occur via two mechanisms controlled by mass transfer: one in relation with the copper cations, and the other one which is dependent on the diffusion of anionic species. A stationary state is probably reached few decades after the burial. Then, the corrosion process can evolve locally.

Mots-clés: Corrosion, alliage Cu-Sn, sol, archéologie.

Key-words: Corrosion, Cu-Sn alloy, soil, archaeology.

La corrosion d'un matériau métallique archéologique enfoui est souvent considérée comme une altération majeure. Elle dénature non seulement l'objet mais limite aussi son exploitation scientifique à partir de la caractérisation du métal sain /1, 2/. Cependant, on peut aussi considérer la corrosion comme une donnée supplémentaire de l'histoire de l'objet - la corrosion étant, par définition, l'ensemble des interactions physico-chimiques entre un matériau métallique et son environnement, au cours du temps. Par exemple /3/, pour les bronzes archéologiques (alliage Cu-Sn), certaines «patines» portent l'empreinte du sol d'enfouissement (sol calcaire, argileux...). Cette information révélée par

la corrosion devient alors un critère d'authentification - nécessaire, mais non suffisant - de bronzes anciens dont le contexte archéologique est inconnu.

Cette approche, qui considère la corrosion comme un document supplémentaire à exploiter, nécessite cependant une connaissance approfondie de la nature des patines naturelles et des processus qui conduisent à leur formation.

Récemment, nous avons montré /4/ que le processus majeur de la corrosion d'un bronze se traduit à la fois par la dissolution sélective du cuivre de la phase alpha de l'alliage et par le formation de composés d'étains, amorphes, qui restent dans l'altération. Nous avons

/1/ SWANN, C., P., FLEMING, S., J. and JAKSIC, M., Recent applications of PIXE spectrometry in archaeology I. Characterization of bronzes with special consideration of the influence of corrosion processes on data reliability, *Nucl. Instr. and Meth.*, B64 (1992) 499-504.

/2/ DEMORTIER, G., BODART, F. et 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.

/3/ HURTEL, L. P., ROBBIOLO, L., FORMIGLI, E., et LAHUSEN, G., Two bronze roman half portraits of Augusta and Livia from the Louvre Museum: historical and technical studies, *Archaeometallurgia, Ricerche et Prospettive* - ATTI, Ed. Cluebologna (1992), à paraître.

/4/ ROBBIOLO, L. et FLAUD, C., Corrosion structures of long-term burial Cu-Sn alloys-Influence of the selective dissolution of copper, International Symposium on Control of Copper and Copper Alloys Oxidation, July (1992), sous presse dans *Mém. Et. Scien. Rev. Mét.*

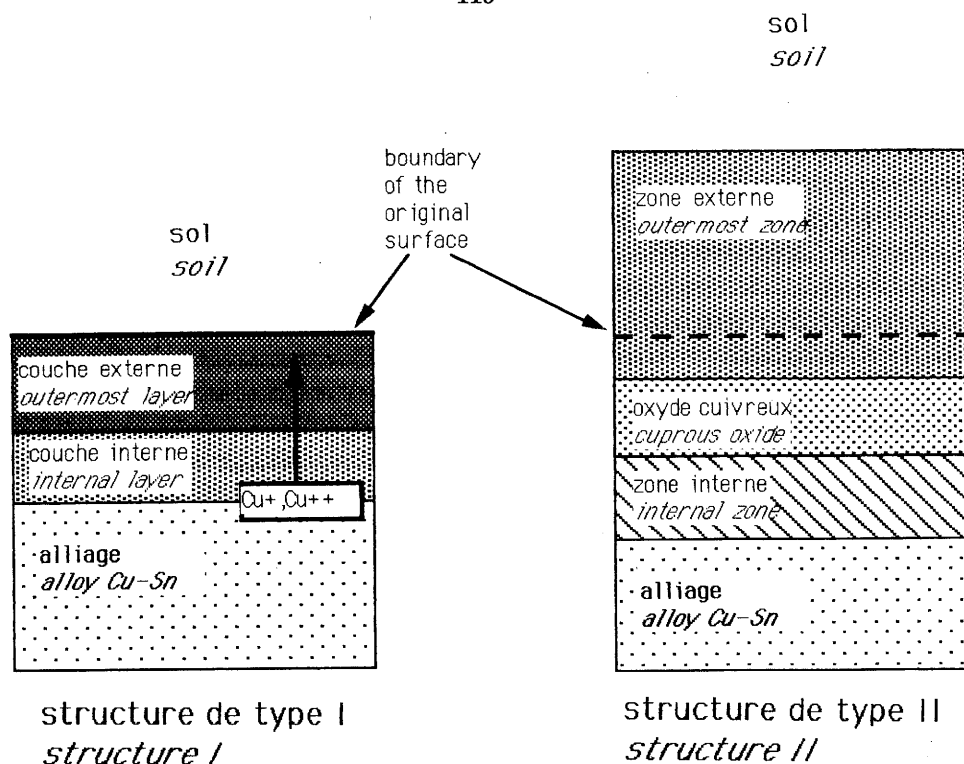


Fig. 1: Représentation schématique des deux structures de corrosion décrivant le majorité des cas observés sur les bronzes archéologiques.

également montré que l'ensemble des morphologies d'altération d'un bronze peuvent se ramener à deux cas types, représentés à la figure 1. La structure de type I, peu épaisse (10 à 100 μm), correspond aux «belles patines» qui respectent le volume de l'objet original. Elle comprend deux couches de nature amorphe qui révèlent des microstructures fantômes de l'alliage (inclusions, joints de grains...). La structure de type II est observée pour des altérations plus importantes. Elle est définie par plusieurs zones d'altération: la zone externe, essentiellement constituée par des produits du cuivre II, est séparée de la zone interne (brun, orange à jaune) par une couche d'oxyde cuivreux rouge sang souvent fragmentée.

L'objectif de ce travail est de caractériser les composés de corrosion afin de préciser les processus de corrosion qui conduisent à l'une ou l'autre structure. A cet effet, nous avons fait appel à des méthodes d'analyses statistiques des données de composition élémentaire des couches de corrosion. Les compositions ont été obtenues par microanalyse X sur microscope électronique à balayage, à partir de coupes métallographiques de trois objets de l'Age du Bronze.

Ces méthodes, appliquées depuis longtemps en archéométrie /5/, ont rarement été utilisées dans le domaine de la corrosion. Elles s'adaptent pourtant particulièrement bien à ce cadre d'étude. En effet, l'hétérogénéité du milieu d'enfouissement et son évolution dans le temps conduisent à des variations de composition des produits de corrosion. Un nombre statistique d'analyses sur quelques objets représentatifs est alors nécessaire pour déterminer l'amplitude de ces variations. L'interprétation des résultats permet ensuite de définir les

principaux phénomènes de corrosion qui conduisent aux structures de type I ou de type II.

1 - DEMARCHE D'ETUDE ET MOYENS D'INVESTIGATION

L'étude a été conduite sur trois objets de l'Age du Bronze (fig. 2) provenant du site du Fort Harrouard (Eure-et-Loir) /6/. Ils sont représentatifs des états de surface des bronzes de ce site archéologique /7/. Le sol de découverte est principalement un contexte de nature argilo-sableuse, de faible activité biologique et organique. Les caractéristiques des objets sont données au tableau I. Il s'agit de bronzes binaires monophasés, présentant une structure de recuit, dont la teneur en étain est comprise entre 4 et 14 % en masse. Les échantillons ont été tronçonnés à la scie diamantée, inclus dans une résine, polis à la pâte diamantée jusqu'au grade 1/4 μm et rincés à l'alcool. Avant l'analyse des composés de corrosion, les coupes ont été examinées par microscopie optique afin de déterminer les zones d'études. Sur chaque coupe métallographique, la composition élémentaire des couches de corrosion a été déterminée par spectrométrie sélective en énergie (EDS, méthode ZAF sans étalon) couplée à un microscope électronique à balayage. Au moins 150 points d'analyse, portant sur des aires allant de quelques μm^2 à quelques dizaines de μm^2 , ont été effectués sur chaque objet. Pour chaque analyse, la somme des concentrations des éléments chimiques de $Z > 11$ est égale à 100. Les concentrations obtenues par EDS ne sont donc pas des valeurs absolues et sont interdépendantes. Aussi pour s'affranchir de cette contrainte analytique, les concentrations

/5/ TATE, J., Some problems in analysing museum material by nondestructive surface sensitive techniques, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B14** 1 (1986), 20-23.

/6/ MOHEN, J.P., BAILLOD, G., *La vie quotidienne - les fouilles du Fort-Harrouard, L'Age du Bronze en France-4*, Ed. Picard, Paris (1987).
/7/ ROBBIOLO, L., QUEIXALOS, I., HURTEL, L. P., PERNOT, M. and VOLFOVSKY, C., Etude de la corrosion de bronzes archéologiques du Fort-Harrouard: altération externe et mécanisme d'altération stratifiée, *Stud. in Cons.*, **33** (1988) 205-215.

N°	Dimensions (cm)	Cu	Sn	Pb	Zn	Ni	As	Sb	Fe	Ag
4332	L=17 / diam.=0,5	X	10,1	0,10	0,006	0,68	0,23	0,11	0,23	0,096
4431	L=10 / diam.=0,5	x	13,1	0,28	0,067	1,00	0,31	0,14	0,034	0,024
9604	L=8 / ép.=0,5	x	4,80	0,09	0,043	0,34	0,13	0,07	0,007	0,016

Tab. 1: Dimension et composition des trois bronzes étudiés. Analyse par spectrométrie d'émission dans l'UV à plasma d'argon (% massique). Le cuivre, élément de base, n'a pas été dosé.

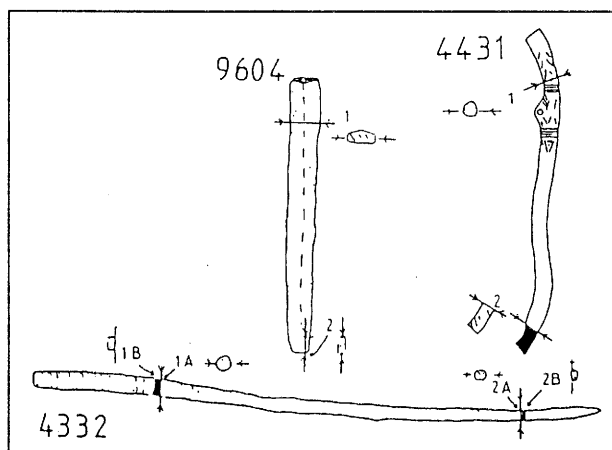


Fig. 2: Représentation des objets et des sections étudiées.

ont été normalisées par rapport à celle de l'étain. L'étain peut être considéré comme une variable «neutre» et indépendante des autres éléments chimiques /4/. Les résultats ont ensuite été interprétés statistiquement à l'aide d'un logiciel informatique (Statgraphics).

2 - COMPOSITION ELEMENTAIRE DES COMPOSES DE CORROSION

Les résultats d'analyse par EDS montrent que la composition des différentes couches et zones de corrosion est relativement homogène sur l'ensemble de chaque bronze étudié. Nous avons alors défini des classes de composition des produits de corrosion correspondant aux structures précédemment décrites (structure de type I ou de type II).

2.1 - STRUCTURES DE CORROSION DE TYPE I:

Pour les structures de type I, la couche externe que l'on appellera E se caractérise par de faibles teneurs en élément cuivre et de fortes teneurs en élément étain et en éléments du sol (Si, P, Al, Ca, Cl,...). La couche interne, dénommée I, se différencie de la précédente par une plus forte valeur en cuivre, qui reste cependant plus faible que celle de l'alliage sain, et surtout par de très faibles teneurs en éléments du sol.

Les diagrammes de la figure 3 donnent les valeurs moyennes, normalisées par rapport à l'étain, des principaux éléments chimiques analysés pour les couches externe (E, plus E' pour l'objet n° 9604) et interne (I), et pour l'alliage (M). Le cas particulier de la couche E' sera discuté ultérieurement.

Pour l'alliage (M), les valeurs des éléments traces (Ni/Sn, As/Sn, Fe/Sn, ...) sont parfois sensiblement différentes de celles obtenues par spectrométrie UV à plasma d'argon (tab. 1). Certaines teneurs sont en effet à la limite de détection de la méthode EDS. Aussi, nous

avons considéré dans ce qui suit uniquement l'élément nickel.

Il faut également souligner que nous n'avons pas cherché à obtenir des concentrations absolues, mais à comparer des classes d'analyse entre elles. Les données de microanalyse X doivent être uniquement considérées comme des valeurs relatives de la composition des différents groupes d'analyses.

Sur chaque graphe de la figure 3, les valeurs moyennes ont été déterminées à partir d'une population comprise entre 15 et 40 points d'analyse par classe de composition.

A partir des diagrammes de la figure 3, plusieurs conclusions peuvent être tirées selon que les variables chimiques sont des éléments métalliques ou des éléments caractéristiques du sol.

Les teneurs moyennes en élément Cu et Ni, normalisées par rapport à l'étain, décroissent régulièrement de l'alliage (M) à la couche externe (E). Pour les trois bronzes, le rapport $(Cu/Sn)_M / (Cu/Sn)_E$ est de 14 ± 3 . Pour Ni/Sn, ce rapport est de l'ordre de $3,5 \pm 0,5$. Ces résultats traduisent un appauvrissement en cuivre et en nickel au sein de la couche externe qui apparaît être du même ordre de grandeur pour des objets issus du même environnement corrosif, indépendamment de la teneur en étain de l'alliage. Il en résulte que le processus de formation de ces patines procède bien d'un phénomène de dissolution sélective qui affecte non seulement le cuivre de l'alliage /4/ mais aussi, dans une moindre mesure, le nickel.

Les éléments provenant du sol sont représentés par les graphes P/Sn, Si/Sn et Cl/Sn. Ces derniers montrent clairement qu'il existe un apport en éléments du sol qui affecte essentiellement la couche externe. Les teneurs en Si et P présentent de fortes variations d'un objet à l'autre et sur un même objet. Ces variations sont probablement liées à des hétérogénéités locales du sol en contact avec les objets. Pour l'échantillon n° 9604, on distingue même deux sous-couches externes (E' et E). La première E', la plus externe, est riche en phosphore et la seconde E, en contact avec la couche interne, est plus riche en élément silicium. Un autre élément important du sol, l'élément chlore, est à la limite de sensibilité de la méthode pour les classes I et M. Mais il est détecté en quantité non négligeable dans la couche externe.

Par analogie avec ce que l'on connaît des processus de corrosion sur des matériaux métalliques «modernes» /8/, on peut assimiler la structure de type I à un cas de corrosion uniforme conduisant à la formation de couches passives, qui protègent l'alliage quand leur épaisseur est suffisamment importante.

2.2 - STRUCTURES DE CORROSION DE TYPE II:

Ces structures correspondent à des morphologies de corrosion plus étendues latéralement sur la surface du bronze ou en épaisseur dans l'alliage («croûtes», dépôts

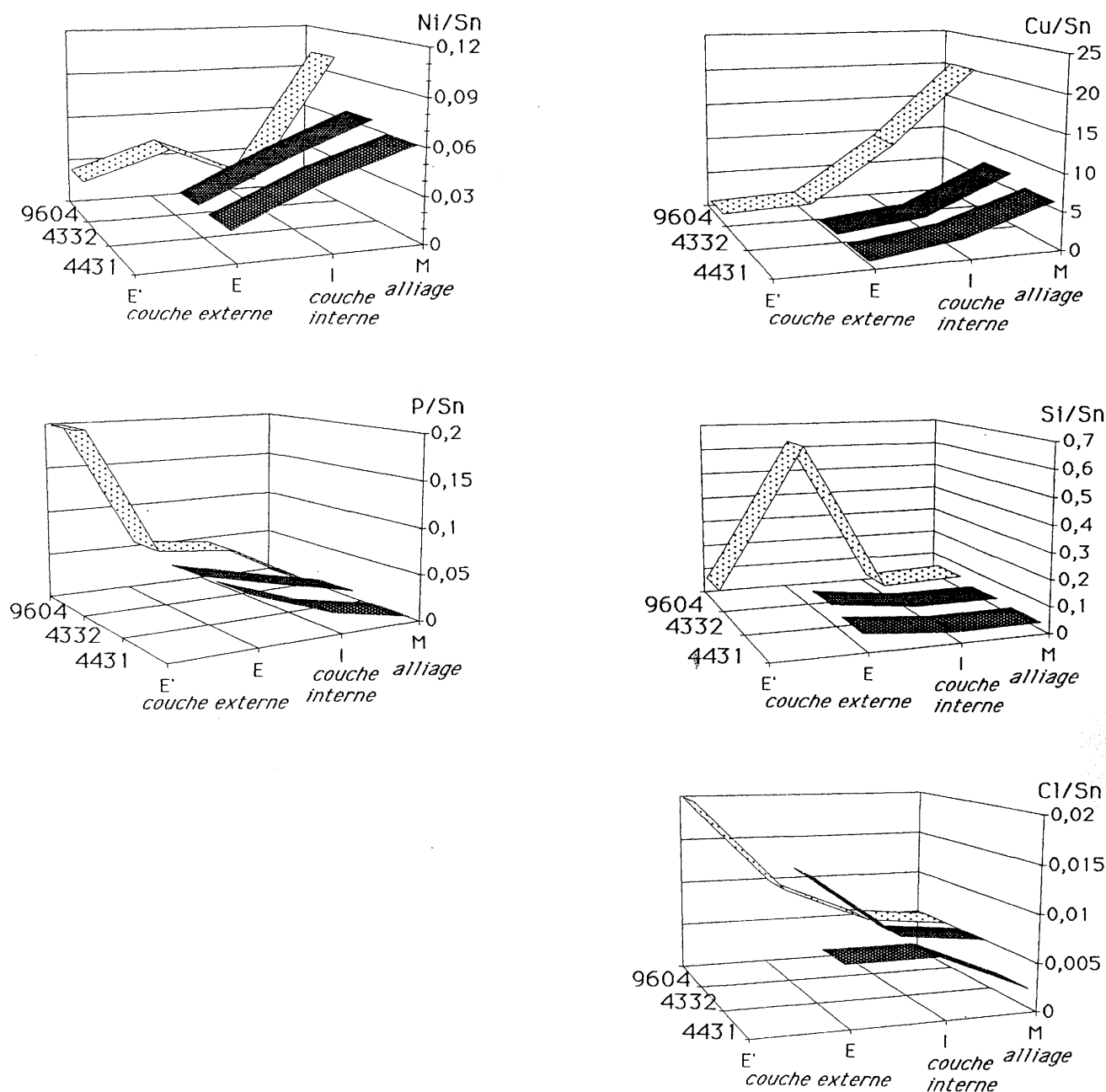


Fig. 3: Variations des moyennes des teneurs élémentaires des éléments principaux (% massique) entre les couches de corrosion et l'alliage de base, pour les trois objets étudiés n° 4431, 4332 et 9604 - structure de type I.

foisonnants, piqûres...).

L'analyse révèle la présence de composés du cuivre, généralement situés dans la zone externe ou en contact avec la couche rouge d'oxyde cuivreux, et la présence de composés à fortes teneurs relatives en étain.

Les composés du cuivre sont de plusieurs natures. Comme le montre la figure 4, il s'agit d'oxyde cuivreux, de composés carbonatés ou de composés associant le cuivre au silicium, au chlore ou au phosphore. Mis à part l'oxyde cuivreux ou le chlorure cuivreux, ces composés sont de couleur verte et correspondent à des composés

basiques du cuivre II (hydroxysilicates, hydroxychlorures, hydroxy-phosphates, hydroxycarbonates). Ces produits ont été observés et décrits par de nombreux auteurs /9, 10, 11/.

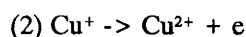
Parmi les produits de corrosion autres que les chlorures ou hydroxychlorures, certains révèlent la présence de quantités non négligeables d'élément chlore: c'est le cas de l'oxyde cuivreux CuO (fig. 4). Ce résultat peut s'expliquer à partir de la théorie de la piqûration du cuivre de Lucey /12/ reprise dans /13, p. 30-40/, qui considère que les ions Cu^+ provenant de l'oxydation de

- /9/ ORGAN, R., M., The current status of the treatment of corroded metal artifacts, in *Corrosion and metal artifacts*, Ed. B. F. Brown & al., NBS Special Publication 479, Washington (1977) 107-142.
 /10/ TYLECOTE, R. T., The effects of soils conditions on the long-term Corrosion of buried tin-bronzes and copper, *Jour. of Archaeo. Sci.*, 6 (1979) 345-368.
 /11/ SCOTT, A., D., Periodic corrosion phenomena in bronze antiquities, *Stud. in Cons.*, 30 (1985) 49-57.
 /12/ LUCEY, V. F., Developments leading to the present understanding of the mechanism of pitting corrosion of copper, *British Cor. Jour.*, 7 (1972) 36-41.
 /13/ ROBBIOLO, L., *Caractérisation de l'altération de bronzes archéologiques enfouis à partir d'un corpus d'objets de l'âge du Bronze*, Mécanismes de corrosion, Doctorat de l'Université Paris VI, février 1990.

l'alliage servent à épaissir la membrane de l'oxyde:



ou à former des ions cuivriques selon:



Ceci conduit à une acidification progressive à l'interface oxyde cuivreux/alliage d'une part, et à un transfert d'électrons à travers l'oxyde vers la surface externe d'autre part. L'équilibre d'électroneutralité à cette interface sera respecté s'il se superpose au transport d'électrons, un transport en sens inverse d'espèces électronégatives provenant du sol. Il s'agira essentiellement d'espèces à faible taux de solvation telles que les chlorures.

Il en résulte que dans le cas des structures de type II (dépôts foisonnants et piquûres), la cinétique réactionnelle du processus de corrosion apparaît dominée par un phénomène de transport d'espèces chargées négativement provenant de l'électrolyte aqueux du sol.

Pour les composés à fortes teneurs relatives en étain, on en distingue plusieurs. Les premiers, appelés G, sont situés dans la couche externe, ou dans la couche d'oxyde cuivreux sous forme lenticulaire. Les seconds constituent la zone interne. Ils sont de couleur orange-brun (O) ou jaune (J), étroitement imbriqués. La figure 5 donne les valeurs moyennes des principaux éléments chimiques, normalisées par rapport à l'étain, des classes de produits de corrosion (G, O et J) et de l'alliage (M).

Les résultats d'analyse mettent en évidence un appauvrissement en éléments Cu et Ni, lorsque l'on se déplace de l'alliage (M) vers la zone externe (G), et un enrichissement important en éléments du sol dans les composés externes (G) et parfois dans les composés jaunes de la zone interne (J).

Cependant, les composés de corrosion interne de type II (classes O et J) se distinguent des composés de la couche interne de la structure de type I, par une teneur moyenne en élément chlore plus élevée. L'élément Cl est souvent décelé en plus forte concentration au niveau de l'interface zone interne de corrosion/alliage.

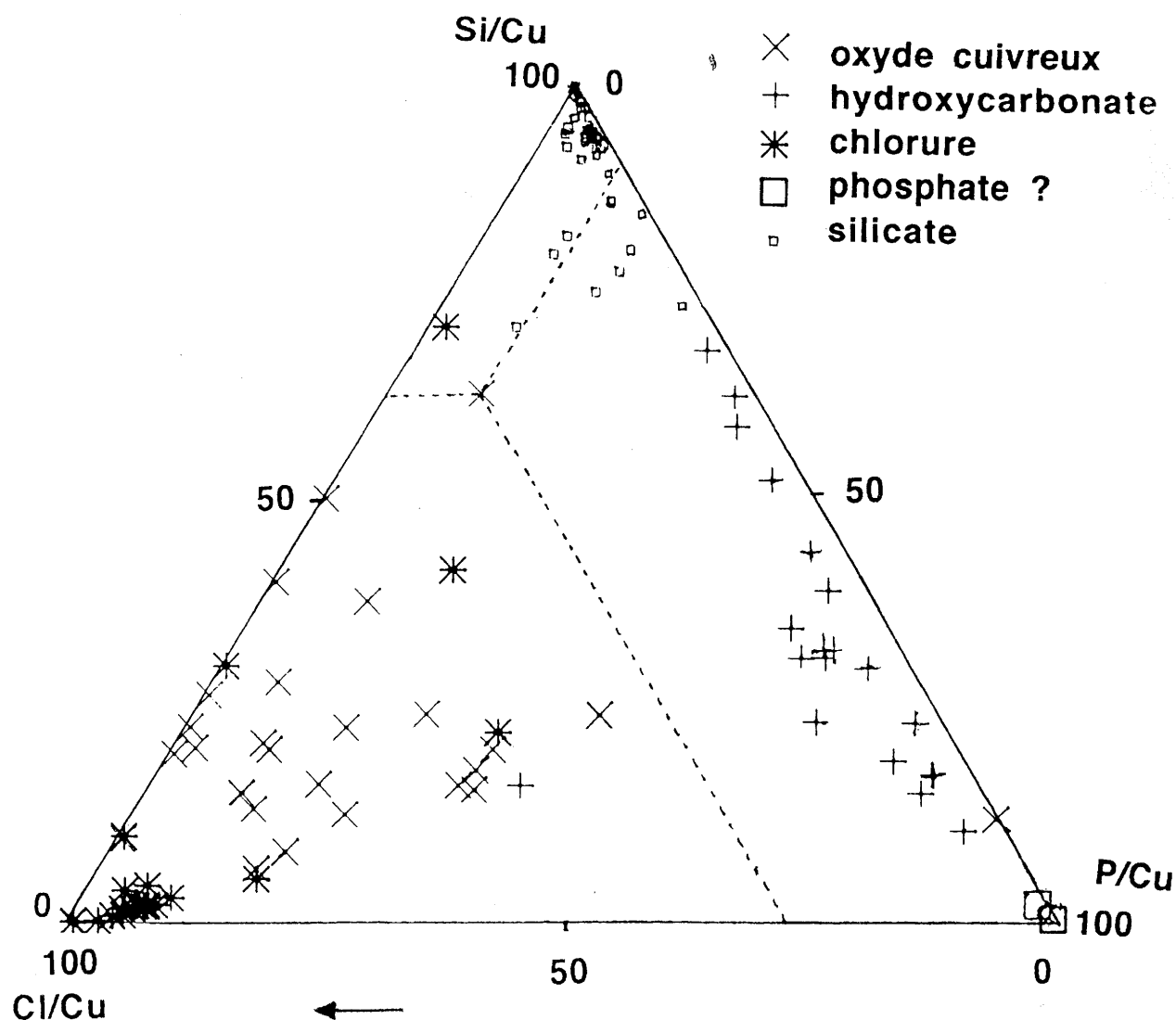


Fig. 4: Représentation des composés de corrosion du cuivre trouvés dans les structures de type II, de l'ensemble des trois bronzes étudiés - diagramme ternaire Cl/Sn-Si/Sn-P/Sn (% massique).

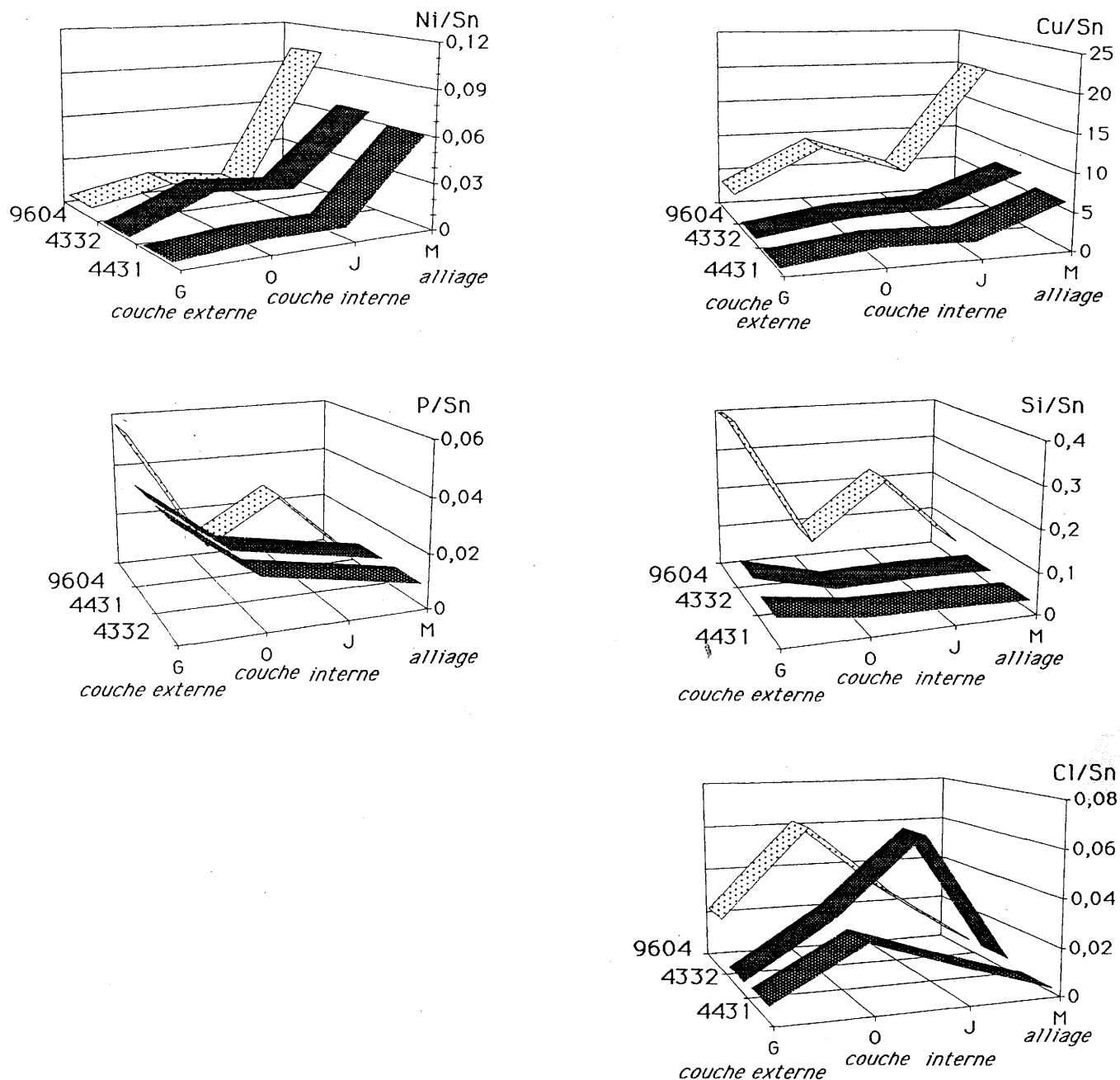


Fig. 5: Variations des moyennes des teneurs élémentaires des éléments principaux (% massique) entre les couches de corrosion et l'alliage de base, pour les trois objets étudiés n° 4431, 4332 et 9604 - structure de type II.

3 - CARACTERISATION DU COMPORTEMENT DES ESPECES CHIMIQUES

Les résultats précédents montrent qu'il existe certaines affinités de comportement entre les espèces chimiques. On peut ainsi définir des groupes d'éléments chimiques qui traduisent la réactivité du matériau bronze en présence d'un milieu corrosif tel que le sol. Nous en distinguons trois dont le comportement est illustré par les figures 6, 7 et 8. Les groupes d'espèces chimiques les plus importants sont:

1° le groupe des éléments de l'alliage qui migrent préférentiellement vers le milieu corrosif: le cuivre et dans une moindre mesure le nickel (fig. 6).

2° le groupe des éléments du sol qui interviennent majoritairement dans la composition des couches et zones externes de corrosion: le silicium (fig. 7) et le

phosphore.

3° l'élément chlore (fig. 8) qui caractérise la zone interne de la structure de type II (O et J) par rapport à celle du type I (I).

Auxquels s'ajoute l'élément étain qui, comme nous l'avons souligné au paragraphe 1, peut être considéré comme une variable chimique «neutre» et indépendante des autres /4/.

Nous n'avons représenté ici que les données de l'objet n° 4332. Les résultats obtenus sur les deux autres bronzes sont en effet équivalents à ceux du n° 4332, comme nous l'avons vu au paragraphe 2.

Nous déduisons de l'examen des figures 6, 7 et 8 que la structure de type II se différencie de la structure de type I par deux points essentiels:

- d'une part, un appauvrissement plus important en

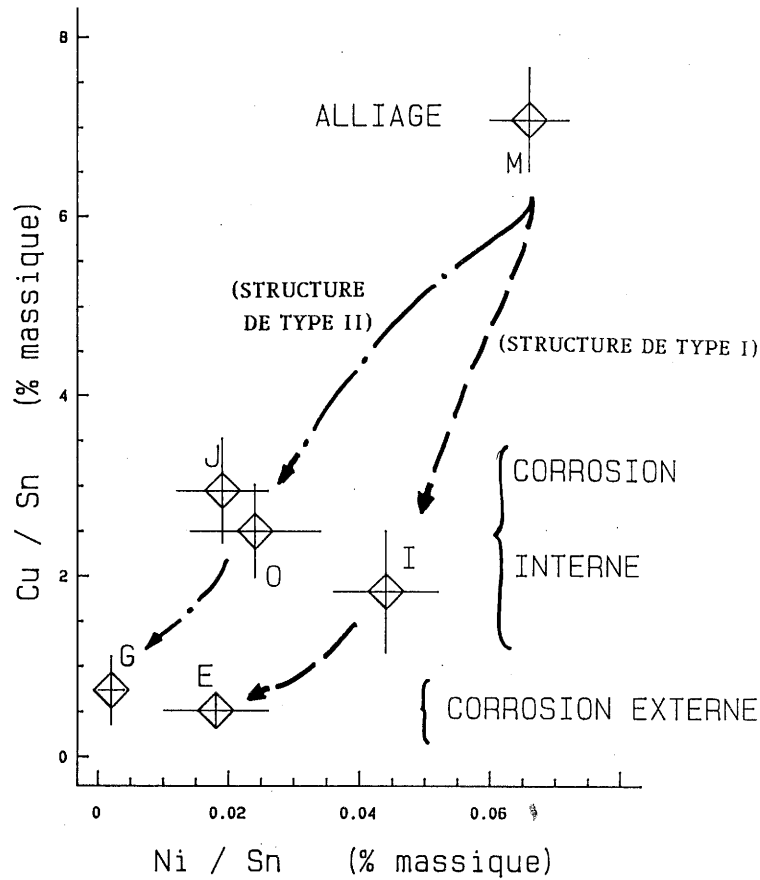


Fig. 6: Représentation des valeurs moyennes Cu/Sn en fonction de Ni/Sn pour le bronze monphasé n° 4332 (% massique) pour l'ensemble des classes d'analyse - les couches de corrosion de la structure de type I sont représentées par les lettres E (couche externe) et I (couche interne), celles de la structure de type II par les lettres G (zone externe) et O et J (zone interne). M représente l'alliage. Pour chaque valeur, les barres d'erreurs sont égales à deux fois l'écart-type.

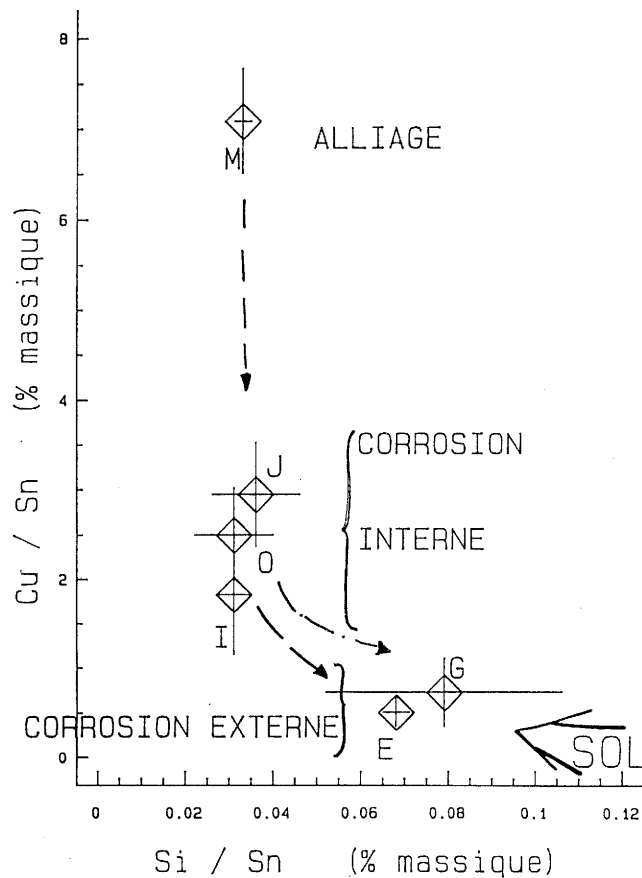


Fig. 7: Représentation des valeurs moyennes Cu/Sn en fonction de Si/Sn pour le bronze monphasé n° 4332 (% massique) pour l'ensemble des classes d'analyse - la signification des lettres est identique à celle de la légende de la figure 6.

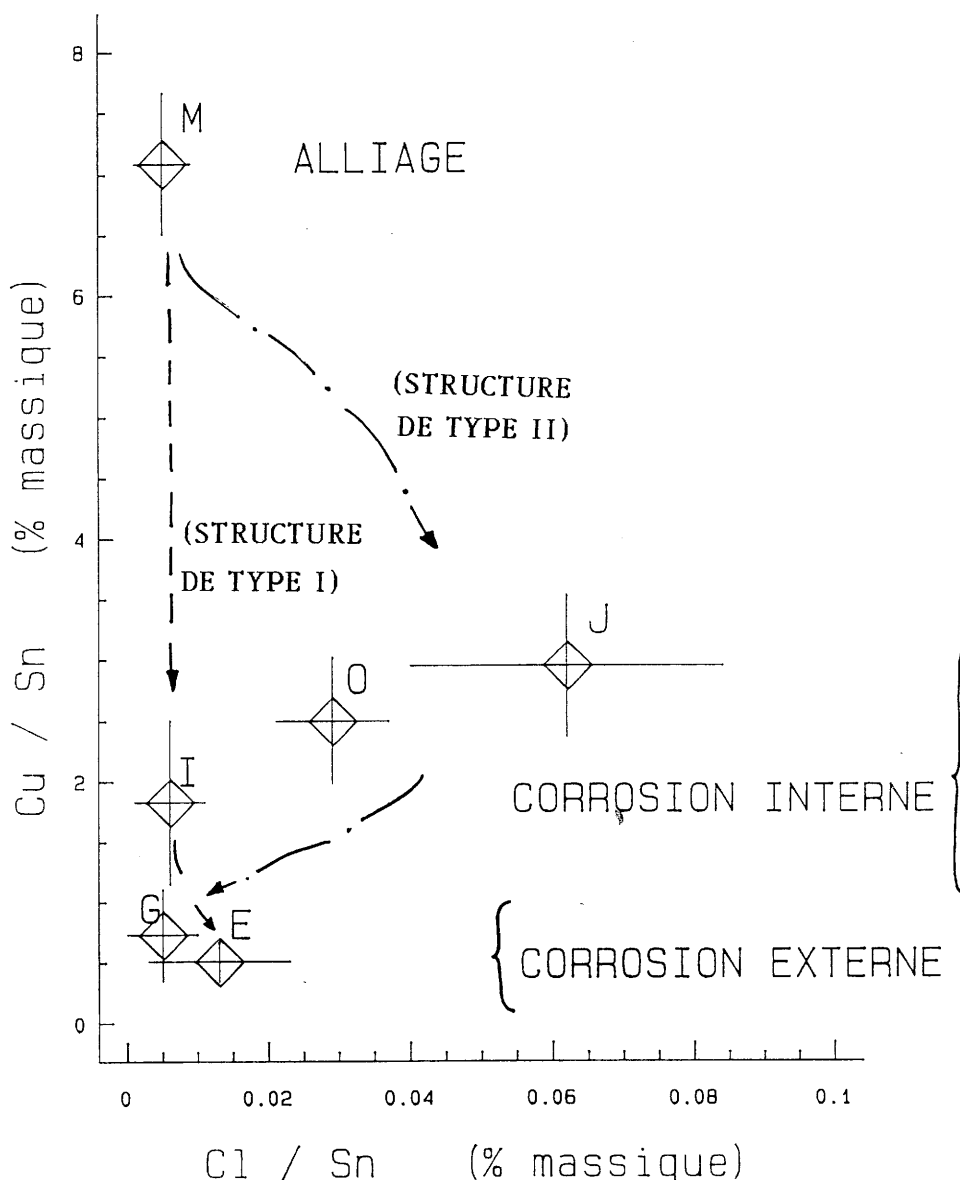


Fig. 8: Représentation des valeurs moyennes Cu/Sn en fonction de Cl/Sn pour le bronze monphasé n° 4332 (% massique) - la signification des lettres est identique à celle de la légende de la figure 6.

élément nickel (fig. 6) au sein des zones internes accompagné par de plus fortes teneurs en élément silicium (fig. 7). Ce résultat traduit un processus de dissolution de l'alliage plus important conduisant à la formation de nombreuses espèces du cuivre II et du cuivre I.

- d'autre part, un enrichissement en élément chlore à l'interface produits de corrosion/alliage sain (classes O et J, fig. 8). Cet enrichissement est lié à la présence d'une couche d'oxyde cuivreux. Il procède d'un mécanisme qui, comme nous l'avons vu, est comparable à celui de la corrosion localisée du cuivre /12/.

Il en résulte que la différence de nature des altérations (structure et composition) est directement liée aux mécanismes d'attaque de l'alliage. Les variations des teneurs en éléments chimiques peuvent être considérées comme des «marqueurs» des processus de corrosion.

Pour la structure de type I, le processus de corrosion peut être attribué à la diffusion des espèces du cuivre à travers les composés de corrosion, de l'alliage vers le sol.

A l'opposé, pour la structure de type II, nous pouvons supposer que le mécanisme d'attaque de l'alliage s'apparente à un processus de corrosion dont la vitesse est contrôlée par un transport d'espèces chargées négative-

ment provenant du sol, principalement les ions chlorure.

Enfin, la présence de composés du cuivre à la surface traduit uniquement un effet de sursaturation locale en ions du cuivre qui précipitent pour former des dépôts du cuivre II ou d'oxyde cuivreux.

4 - MODELE DE LA FORMATION DES PATINES DES BRONZES ARCHEOLOGIQUES ENFOUIS

Le modèle que nous proposons (fig. 9) peut se résumer par trois phases:

- une phase initiale de dissolution sélective du cuivre de l'alliage,
- une phase cinétiquement contrôlée par le transport d'espèces à travers les composés de corrosion, qui aboutit à un état stationnaire,
- et une phase éventuelle de reprise de la corrosion.

La phase initiale correspond à la dissolution sélective du cuivre qui a été observée pour les deux types de structures /4/. Elle semble caractéristique des processus de corrosion des alliages Cu-Sn soumis à un environnement naturel peu à moyennement agressif. Comme le

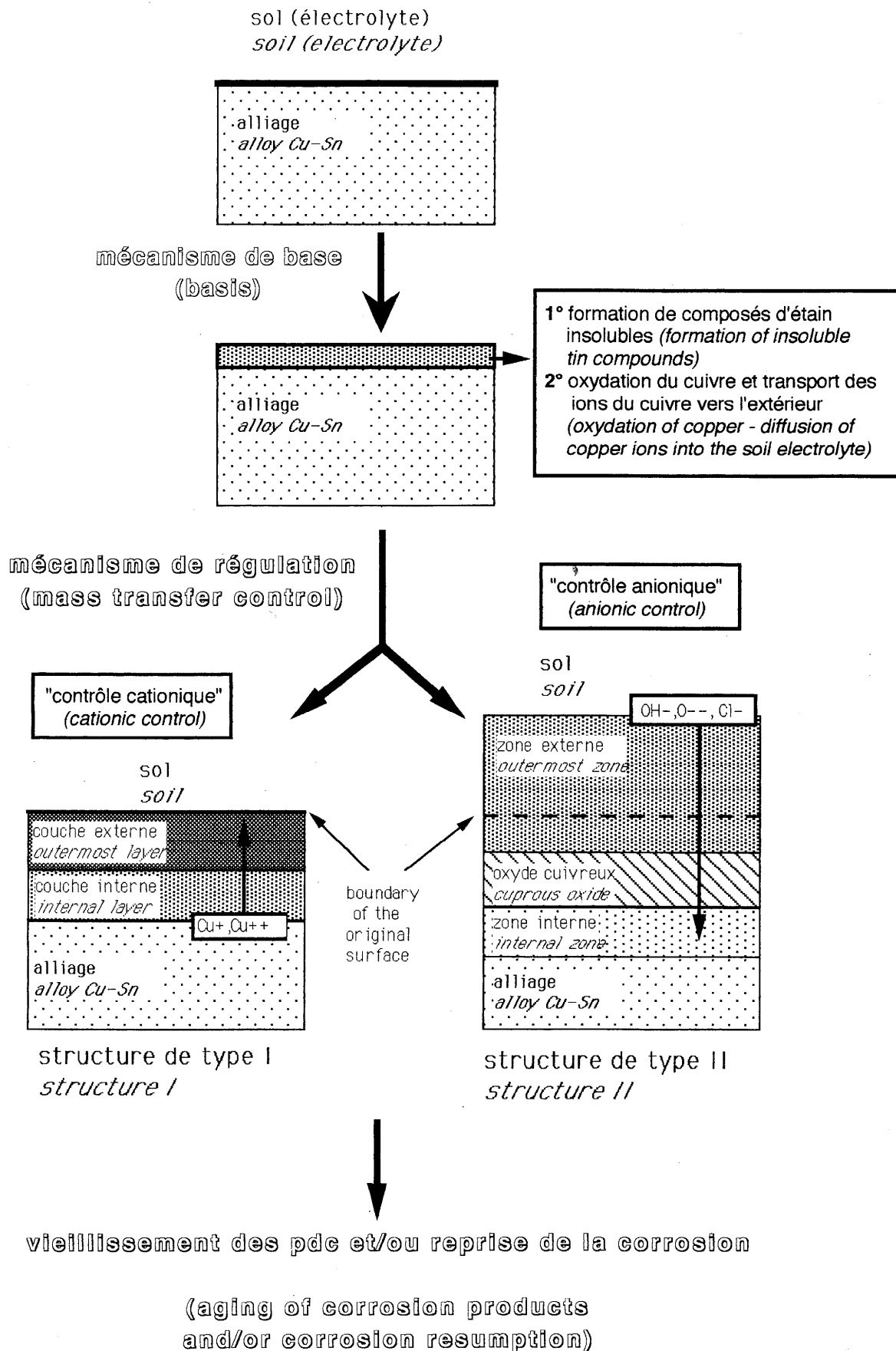
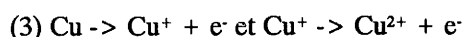


Fig. 9: Modèle de la formation des patines d'un bronze enfoui dans un sol - schéma de principe.

montre le tableau 2, l'appauvrissement en cuivre dans les couches de corrosion a par ailleurs été mis en évidence, non seulement pour d'autres bronzes enfouis /14-17/, mais aussi pour des bronzes exposés à l'atmosphère urbaine /18/ ou découverts en milieu marin /19, 20/. A ce processus de dissolution du cuivre est associée la formation de composés de l'étain, amorphes, probablement sous la forme d'oxyde stannique hydraté. Aussi, au contact de l'électrolyte de surface (eau du sol), l'oxydation de l'alliage peut être représentée par les équations suivantes:



Il est en effet connu que l'oxyde d'étain hydraté forme facilement des gels amorphes, inertes chimiquement et stables en milieu oxygéné sur un large domaine de pH /21/. Le rôle de ces composés n'est cependant pas clairement défini.

La seconde phase traduit une limitation du processus initial par le transport des espèces réactives à travers la couche de corrosion précédemment formée. En effet, à partir d'une certaine épaisseur de corrosion, peut-être de l'ordre de quelques dizaines à centaines de nanomètres, la corrosion de l'alliage est ralentie. Par similitude avec l'approche développée par Crolet sur les mécanismes de corrosion sous dépôt /22, 23/, nous pouvons en déduire que la vitesse du processus est alors contrôlée:

1° soit par la migration des espèces cationiques du cuivre issues de la dissolution sélective de l'alliage,

2° soit par le transport des espèces anioniques telles que les anions oxygène, hydroxyle ou chlorure, prove-

nant de l'eau du sol.

Dans le cas 1°, le processus de corrosion conduit à la structure de corrosion de type I. Cette structure semble pouvoir se mettre en place quand les sols sont peu à moyennement agressifs.

Dans le cas 2°, l'aspect de la corrosion s'apparente à la structure de type II. Il semble être lié à une dissolution importante de l'alliage. Cette dernière peut être due à des conditions agressives d'environnement (cas des sols «arides» par exemple), mais peut aussi correspondre à des zones anodiques de l'alliage (zones de l'objet déformées mécaniquement, plus ou moins aérées, ...). Enfin, ce cas peut également être rencontré si les ions du cuivre ne peuvent pas être lixiviés par l'électrolyte du sol, et que les conditions thermodynamiques sont favorables à la formation d'une couche d'oxyde cuivreux.

Les deux structures sont souvent observées sur un même objet. Dans les deux cas, elles atteignent «rapidement» un état quasi-stationnaire après leur enfouissement. En effet, les résultats des tests effectués par Romanoff /24/ sur une période de 15 ans dans de nombreux sols montrent que la vitesse de corrosion n'est pas linéaire dans le temps. Elle diminue et se stabilise après une dizaine d'années à des valeurs proches de zéro. D'autres résultats /25 p. 4:43/ obtenus sur des bronzes enfouis pendant 14 ans montrent que la vitesse moyenne de corrosion est comprise entre 0,2 $\mu\text{m}/\text{an}$ pour les sols les moins corrosifs et 30 $\mu\text{m}/\text{an}$ pour les plus corrosifs. Or l'épaisseur des altérations de nos échantillons est en moyenne de quelques dizaines de μm à quelques centaines de μm . Il en résulte que les structures de corrosion des bronzes archéologiques se forment pendant une période que l'on peut estimer à quelques dizaines d'années après l'enfouissement.

Objet (âge)	milieu	description de l'altération	Cu/Sn (% m.) (corrosion)	Sn (% mass.) (alliage)	Réf.
	corrosif				
épée (1000 av. J.C.)	sol sableux	couche sombre et brune claire	2,5	8,71	17
goutelette (100 ap.J.C.)	sol	corrosion interne riche en Sn	0,14	22,2 (Pb:13,8%)	14 p.121
tige (Iran, 2000 av.J.C.)	sol aride	couche interne	0,8 et 0,12	9,6	11 p.55
haches (âge du bronze)	sol tempéré	couche externe uniforme	0,55 et 0,64	10 à 15	(3) in 15
haches (âge du bronze)	sol tempéré	surface externe	0,55	11,4	5 p.21
miroir (1000 av. J.C.)	sol (tombe)	surfaces grise et verte sombre	0,4 $\pm$ 0,2	10,7 (Pb: 7,0%)	16
bronzes de Rodin	atmosphérique	surface vert clair poreuse	1,6 $\pm$ 0,2	3,6 (Zn: 1,3%)	18 p.814
attaches de bronze	marin	couche interne	0,2	5,7 (Pb: 0,6%)	19
statue A de RIACE	marin-sableux	patine noire (beta et gamma)	0,2 à 1	12,4 (Pb: 0,12%)	20 p.150

Tab. 2: Valeurs du rapport Cu/Sn (% massique) de composés de corrosion de bronzes provenant d'époque et de milieu différents (résultats calculés à partir de données de la littérature).

- /14/ ODDY, W. A. et MEEKS, N. D., Unusual phenomena in the corrosion of ancient bronzes, in *Science and Technologies*, IIC Washington Congress, N.S. Brommelle & G. Thomas (Ed.), (1982), 119-124.
- /15/ TYLECOTE, R. F., The apparent tinning of bronze axes and other artifacts, *Journ. Hist. Metal. Soc.*, 19/2 (1985) 169-176.
- /16/ SAWADA, M., Composition et corrosion de bronzes anciens - variation des teneurs des éléments principaux entre les couches de corrosion et l'alliage de base, in *Bull. du 30ème Anniversaire*, Nara National Cultural Properties Research Institute, mars (1983) 1221-1232 (en japonais).
- /17/ LEWIN, S. Z. and ALEXANDER, S. M., The composition and structure of natural patinas - Part I: section B, *AATA supplement*, 7 (1) (1968) réf. 289, p. 346.
- /18/ ROBBIOLO, L. et HURTEL, L. P., Nouvelle contribution à l'étude des mécanismes de corrosion des bronzes de plein air: caractérisation de l'altération de bronzes de Rodin, *Mém. Et. Scien. Revue Mét.*, 12 (1991) 809-823.
- /19/ TAYLOR, R. J. and MACLEOD, I. D., Conservation of corroded copper alloys: a comparison of corrosion rates deduced from shipwreck material and form electrochemical methods, *Corrosion NACE* 41 2 (1985) 100-104.
- /20/ MELLO, E., PARRINI, P. e FORMIGLI, E., Alterazioni superficiali dei bronzi di Riace: le are con patina nera della statua, in *Due Bronzi di Riace, Bollettino d'Arte*, série spéciale n° 3/I (1982) 147-156.
- /21/ TURGOOSE, S., The corrosion of lead and tin: before and after excavations, in *UKIC Occ. Papers*, 3, G. Miles & S. Pollard (Ed.), London, (1985), 15-26.
- /22/ CROLET, J. L., Mécanismes de la corrosion uniforme sous dépôt de corrosion, *Mét. Cor. Indus.*, LXIII 757 (1988) 279-302.
- /23/ CROLET, J. L., Electrochimie de la corrosion sous dépôt de corrosion, *Mét. Cor. Indus.*, LXIV 764 (1989) 91-106.
- /24/ ROMANOFF, M., Underground corrosion, National Bureau of Standards, Circular n° 579, Washington (1957).
- /25/ SHREIR, L. L. (éd.), *Corrosion* - Tome I, Ed. Newnes-Butterworths, London, 2ème éd. (1976).

LEGENDES

L'épaisseur de l'altération n'est que la conséquence de l'équilibre atteint entre l'alliage et le sol. Elle sera plus importante dans le cas des dépôts assimilés à la structure de type II et pour des sols plus agressifs, et toujours faible pour des dépôts correspondant à la structure de type I. Il n'y a pas de relation entre l'épaisseur des patines et l'âge de l'objet.

Enfin, la troisième phase traduit le fait qu'à partir d'un état quasi-stationnaire une évolution de la corrosion est possible. Cette dernière est la conséquence, soit d'un réarrangement physico-chimique des composés de corrosion, soit d'une évolution du sol archéologique. Ceci se traduit par une rupture locale des couches ou zones de corrosion, avec pour conséquence une reprise de la corrosion qui sera généralement importante. En effet, toute reprise conduit à créer une pile électrochimique dont la zone de rupture anodique est de faibles dimensions par rapport à la portion intacte de la surface de l'objet, cathodique car stabilisée. Cette notion de reprise est importante. Elle montre que, à partir d'un état quasi stationnaire atteint après une période relativement brève après l'enfouissement, l'objet peut continuer à se corroder localement. D'où la présence d'états de corrosion plus ou moins avancés, très souvent observés sur un même objet, pouvant conduire à des structures périodiques où alternent des composés du cuivre II et du cuivre I /11/.

Ce modèle permet de rendre compte d'un grand nombre d'observations effectuées par plusieurs auteurs (tab. 2). La comparaison de nos résultats avec des données de la littérature semble indiquer que ce modèle peut être étendu à d'autres bronzes d'époques, de métallurgies, ou d'environnements corrosifs différents. Il pourrait être généralisé à l'ensemble des bronzes « anciens » ternaires, qu'ils soient associés à du plomb ou à du zinc. En effet, le plomb n'étant pas miscible dans les bronzes, sa présence ne devrait pas modifier fondamentalement le processus de dissolution sélective du cuivre. Pour le zinc, totalement miscible dans l'alliage pour des teneurs inférieures à 40 % massique, son comportement devrait être peu différent de celui observé sur les laitons monophasés de type « Amirauté » /25, chap. 4/, et donc proche de celui du cuivre.

CONCLUSION

A partir de l'analyse des composés de corrosion, nous avons pu caractériser les deux principales structures de corrosion des bronzes archéologiques. Nous montrons qu'il est nécessaire d'effectuer un grand nombre d'analyses sur quelques objets pour pouvoir exploiter les résultats statistiquement.

La structure de type I, qui respecte le volume de l'objet à l'abandon, se caractérise par un appauvrissement important en éléments cuivre et nickel, et par un enrichissement en éléments du sol uniquement au niveau de la couche externe. La structure de type II, qui correspond à des surfaces plus altérées, se différencie de la précédente par un enrichissement important en élément chlore au niveau de l'interface produits de corrosion/alliage. Cet enrichissement est corrélé à la présence d'oxyde cuivreux qui sépare la zone de corrosion interne, riche en élément étain, de la zone externe, essentiellement constituée de produits de corrosion du cuivre II.

Nous avons alors pu proposer un modèle de formation des patines du cuivre qui paraît adapté à la plupart des bronzes archéologiques, de milieux et d'origines diverses. Il se décompose en trois phases. La première traduit le phénomène de dissolution sélective du cuivre de l'alliage. La seconde correspond à un processus de régulation des couches de corrosion régi soit par le transport des espèces du cuivre (structure de type I), soit, à l'opposé, par celui des espèces anioniques de l'électrolyte du sol (structure de type II). Enfin la dernière phase considère que l'alliage corrodé atteint rapidement un état quasi-stationnaire. Ce dernier peut subir, au cours de l'enfouissement, des évolutions locales qui conduisent à une reprise de la corrosion.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier L.P. Hurtel et M. Pernot pour leurs précieux conseils et leur collaborations à ce travail, ainsi que S. Bureau et B. Millet pour leurs concours. Nous remercions également le Ministère de la Recherche et de la Technologie pour son soutien financier.