

Lutter contre la corrosion

Protection par des composés triazoles de bronzes modernes et anciens recouverts de patine

Kamal Rahmouni et Hisasi Takenouti

Résumé Les objets archéologiques ou culturels en bronze sont nombreux et souvent exposés dans des musées ou dans les rues avec leur patine à la surface. Or ils subissent une dégradation significative due notamment à l'accroissement du niveau de pollution, alors que la patine protège partiellement le substrat. Pour exemple, nous présentons ici la protection de pièces de monnaie archéologiques marocaines en bronzes patinés par des dérivés de triazoles : benzotriazole, bi-triazole et amino-triazole. Sur l'une des pièces recouvertes de patine verte, la composition en éléments de la patine et celle du substrat ont été déterminées, puis l'effet inhibiteur de ces trois substances triazoliques sur une patine artificielle prélevée du substrat de bronze a été étudié. Enfin, le pouvoir inhibiteur a été évalué sur trois pièces de monnaie différentes. Il apparaît que parmi les trois composés examinés, l' amino-triazole est le plus intéressant pour cette utilisation.

Mots-clés **Bronze, patine, microélectrode, inhibiteur, triazole.**

Abstract **Struggle against corrosion: protection by triazoles compounds of ancient and modern bronzes covered with patina**

Bronzes objects belonging to archaeological or cultural heritage are numerous and often exposed at museums or in the street covered with patina at their surface. Unfortunately, these artefacts suffer nowadays a significant corrosion degradation due namely to increasing of pollution level though the patina layer itself protects partially the substrate metal or alloy. As for example, we will show the protection of archaeological bronze coins covered with patina, discovered in Morocco, by triazole derivatives: benzotriazole, bi-triazole, and amino-triazole. On one of the coins covered with green patina, the elemental composition of patina and also that of the substrate alloy were determined first. Then, the inhibiting effect of these compounds to the artificial patina scraped off from modern bronze of similar alloy composition was evaluated by a cavity microelectrode. Finally, on three coins covered with the patina of different colours, the inhibiting effectiveness was evaluated. It appeared that the amino-triazole is the most interesting substance among these three examined compounds.

Keywords **Bronze, patina, microelectrode, inhibitor, triazole.**

Les objets archéologiques en bronze exposés dans les musées ou les sites urbains ont souvent subi des dégradations spontanées dues à l'agressivité du milieu qui les entoure. Or, les objets archéologiques enfouis pendant des siècles dans le sol acquièrent une certaine stabilité dans ce milieu et les processus de corrosion sont alors ralentis jusqu'à devenir négligeables. La couche de patine formée est nommée quelquefois « belle patine ». Elle possède, outre son aspect esthétique agréable, un effet protecteur vis-à-vis de son substrat de bronze [1-3]. Cependant, après la fouille, le changement brutal de milieu, notamment la présence d'oxygène, provoque le redémarrage de la corrosion.

La corrosion des statues de bronze en milieu urbain s'est accélérée au cours des dernières décennies en raison de la pollution atmosphérique due aux activités urbaines et industrielles [4]. L'atmosphère dans le musée est également considérée plutôt agressive à cause de la présence de nombreux visiteurs [5]. La protection des objets métalliques du patrimoine culturel devient alors d'une grande importance, voire impérative.

Nous nous sommes intéressés à la caractérisation de pièces de monnaie archéologiques en bronze recouvertes de patine ancienne découvertes au Maroc [6] et à leur protection par les dérivés de triazole, dont l'effet inhibiteur sur les alliages à base de cuivre est bien établi [7-10]. Les

pièces de monnaie en bronze constituent en effet des collections importantes du patrimoine culturel datant de la période énéolithique (relatif à la période de transition entre le néolithique et l'âge de bronze). Les objets en bronze sont découverts encore massivement de nos jours lors de fouilles archéologiques et ils sont souvent recouverts de patine. Lors de son utilisation quotidienne, le bronze n'était pas recouvert de patine et présentait un aspect jaune ou rouge ; aujourd'hui dans les musées, les pièces en bronze sont souvent exposées avec leur patine.

Or, les pièces archéologiques ou les objets culturels sont uniques pour chaque cas par leur composition, leur mode de fabrication, leur condition d'enfouissement, leur exposition ultérieure, etc. Il n'est donc pas possible de comparer de façon précise l'efficacité inhibitrice de différents composés. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à l'élaboration d'une patine artificielle représentative des objets de bronze anciens [11].

Conditions expérimentales

Pièces de monnaie archéologiques

Les pièces de monnaie examinées proviennent du Maroc et sont datées du Bas-Empire romain (303-337 après J.-C.). Leur forme d'origine n'a pas changé même si les



Figure 1 - Pièces de monnaie du Bas-Empire romain.
Les diamètres de ces pièces sont tous d'environ 15 mm.

inscriptions, souvent recouvertes de patine, sont devenues difficilement déchiffrables du fait du phénomène de corrosion associé. La *figure 1* montre quatre pièces de monnaie utilisées dans cette étude.

L'aspect visuel des pièces est d'abord enregistré par un appareil photo numérique. Ensuite, une partie des deux pièces **a** et **b** est prélevée par découpe puis enrobée dans une résine époxy. La surface est polie par papier émeri. Pour l'observation au microscope électronique à balayage (MEB), un polissage supplémentaire à l'alumine est effectué. Avant de rechercher les caractéristiques électrochimiques de patine, les identifications chimiques de celle-ci sont réalisées par spectroscopie en dispersion d'énergie (EDS) et spectroscopie Raman.

Les trois pièces de monnaie **b**, **c** et **d** sont utilisées pour tester l'effet inhibiteur de composés triazoles. Elles sont recouvertes de patine de couleurs différentes, respectivement verte, brune et grise.

Synthèses de patine sur un bronze moderne

La formation de patine est réalisée sur un bronze type B66 dont la composition est présentée dans le *tableau 1*. Les pourcentages atomique (%-at) et massique (%-mas) sont calculés d'après l'analyse EDS et uniquement avec les éléments analysés. Ce bronze contient également P, Al, Si et Mn, mais leur teneur ne dépasse pas 0,02 %-mas.

	Sn	Pb	Ni	Zn	Fe	Sb	Sn	Cu
%-at	4,87	4,80	0,730	0,582	0,295	0,088	4,87	balance
%-mas	7,91	13,6	0,587	0,521	0,226	0,147	7,91	balance

La patine artificielle est formée par l'immersion d'une électrode à disque (1 cm de diamètre) dans une solution de $0,2 \text{ g.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,2 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ pendant 24 heures. Cette solution simule la rosée formée dans une atmosphère urbaine. Son pH est de 8,5. Un courant constant de $+35 \mu\text{A.cm}^{-2}$ est ensuite imposé pour accélérer la dissolution anodique du bronze.

MEB-EDS

Les clichés micrographiques sont pris à l'aide du MEB (Leica Stereoscan[®] 440) équipé de l'analyseur d'éléments EDS (Princeton Gamma-Tech[®]).

Microspectroscopie Raman

Un spectre Raman complet donne des informations sur la composition chimique et l'organisation cristalline du

matériau [11]. Dans ce travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre Raman Labram (Jobin-Yvon[®]). La lumière excitatrice employée provient de deux lasers. Le premier est un laser argon Spectra-Physics[®] modèle Stabilité 2013 avec une raie verte (514,5 nm) dont on fait varier la puissance de 0,2 à 2 mW. Le second est un laser hélium néon Spectra-Physics[®] modèle 127 avec une raie rouge (632,8 nm) dont la puissance varie de 0,3 à 3 mW au cours des analyses *ex situ* et *in situ*. Le faisceau est focalisé sur un diamètre d'environ $1 \mu\text{m}$ sur un échantillon grâce à un microscope qui sert aussi à collecter la lumière Raman diffusée.

Microélectrode à cavité

Une cavité de forme cylindrique ($50 \mu\text{m}$ de diamètre et $25 \mu\text{m}$ de profondeur) est creusée par ablation laser sur un fil de platine de $60 \mu\text{m}$ préalablement inséré dans un capillaire en verre. Cette cavité est remplie de la patine prélevée. La cellule électrochimique est constituée d'une contre-électrode en platine (grille de 10 cm^2), d'une électrode de référence au calomel dans KCl saturé (ECS) et de la microélectrode à cavité.

Solution d'essai de corrosion et inhibiteurs

La solution électrolytique utilisée est de $0,2 \text{ g.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,2 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$, identique à celle de la formation de patine, mais acidifiée à pH 3 par addition de H_2SO_4 dilué. Cette solution simule la pluie acide dans un milieu urbain. Au début de la chute de pluie, le pH peut atteindre une valeur proche de 2, ce qui provoque une corrosion rapide des statues de bronze [12]. La solution est en équilibre thermodynamique sans contrôle de température.

Les effets protecteurs des trois différents composés triazole sont examinés. Leur structure moléculaire est illustrée sur la *figure 2*. Plus récemment, nous avons examiné des composés comme les imidazoles et les thiadiazoles. Les atomes d'azote ou de soufre de ces hétérocycles constituent des sites d'adsorption [13].

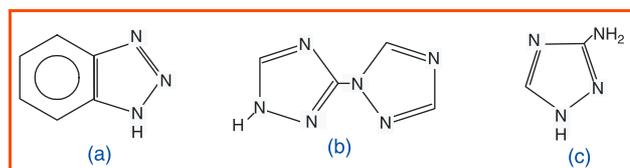


Figure 2 - Les composés triazoles utilisés : (a) benzotriazole (BTA), (b) bi-triazole (BiTA), et (c) 3-amino 1,2,4-triazole (ATA).

Dispositif électronique

Les mesures électrochimiques sont effectuées dans une cage de Faraday avec un potentiostat adapté à la mesure de faibles courants et de grandes impédances (Gamry®, FAS1). Le signal de perturbation pour ces dernières est de 10 mV efficace avec un balayage de fréquence descendant à raison de 10 points par décade, généralement entre 10 kHz et 10 mHz.

Résultats et discussion

Nous présentons successivement l'identification des éléments constituant la patine et la matrice de bronze par l'EDS couplé au MEB. Les espèces sont déterminées à l'aide de la microspectroscopie Raman. Ces études sont suivies de la synthèse et la caractérisation de patine artificielle formée sur un bronze moderne pour vérifier si elle est bien représentative de la patine ancienne. Parallèlement, l'effet protecteur des trois composés présentés sur la *figure 2* sera évalué.

Analyse par MEB-EDS

Des analyses EDS couplées avec le MEB sur une des pièces de monnaie (*figure 1a*) sont présentées sur la *figure 3*. L'image MEB montre une zone grise à la surface du bronze (partie inférieure). La résine époxy qui délimite la surface de patine apparaît noire à la partie supérieure. La partie grise au centre correspond à la couche de patine ; son épaisseur atteint environ 100 μm .

Les cartographies de différents éléments illustrent une différence de composition entre les zones externes et

internes avec une concentration forte de phosphore, oxygène, étain et silicium dans la patine. Concernant la distribution de l'oxygène, on constate que l'épaisseur de la couche dans laquelle il est localisé correspond bien à celle de la patine mise en évidence par MEB. L'extrémité de la surface est riche en phosphore, ce qui est sans doute la conséquence d'une manipulation humaine répétée, qui corrobore l'authenticité de la pièce de monnaie examinée [4]. Le silicium se trouve essentiellement dans la patine, ce qui peut s'expliquer par une contamination par le sol de la pièce durant son enfouissement.

On constate également que le substrat est majoritairement composé de cuivre et de plomb, avec un enrichissement en étain dans la patine. Ce dernier est dû à une dissolution sélective du cuivre, processus appelé la décuprification [14].

Les deux éléments majeurs, Cu et Pb, se trouvent dans des proportions variables d'une zone à une autre pour la même pièce. La partie riche en plomb apparaît claire sur l'image MEB. La teneur élevée en Pb entre les grains du bronze peut être expliquée par une faible solubilité de cet élément dans la matrice de cuivre. En outre, ces zones sont également enrichies en oxygène, aluminium, fer et chlorure (non illustré ici).

Le *tableau II* résume les résultats de l'analyse quantitative effectuée en différents endroits de la pièce. Comme précédemment, le pourcentage est calculé sur les éléments analysés.

Nous pouvons constater une grande variabilité de la composition du matériau. L'oxygène et le carbone n'ont pas fait l'objet d'analyse quantitative, car celle-ci est peu fiable sur ces deux éléments en raison de la rugosité de surface et de la faible conductivité électrique de la patine. Dans la zone A, à l'extrême surface de la patine, la concentration en phosphore est presque 33 %-at comme l'illustre qualitativement la *figure 3*. À l'interface patine/bronze (B, C et D), on note une nette augmentation de la teneur en étain, en accord avec le processus de décuprification. Les zones F et G se situent entre les grains de bronze (crevasses). Elles montrent une concentration élevée de plomb.

Analyse par spectrométrie Raman

Pour affiner les analyses d'éléments réalisées à l'aide de l'EDS, nous avons examiné les spectres Raman sur quelques grains de patine isolés du substrat, ainsi que ceux de la coupe transversale. Toutefois, en raison de la présence de la résine époxy qui s'est infiltrée dans la patine et qui

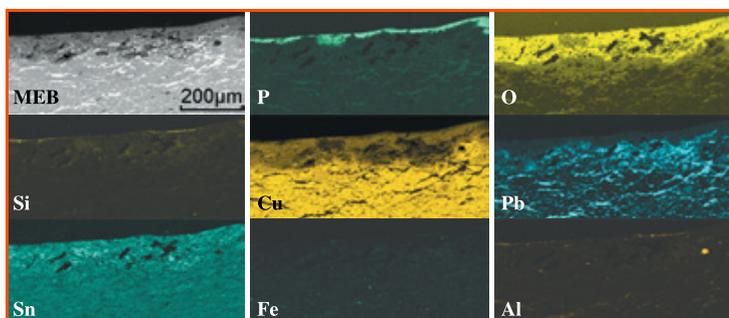


Figure 3 - Photo MEB et analyses EDS de la coupe transversale d'une pièce de monnaie en bronze.

Tableau II - Composition en éléments d'un échantillon de pièce de monnaie en différents endroits. Résultats d'analyse par EDS (%-at). À gauche : photo MEB de la pièce analysée. Les lettres A à G indiquent la zone où l'analyse d'éléments a été effectuée.

Élément	A	B	C	D	E	F	G
Cu	47,35	78,37	52,75	55,74	75,18	12,96	21,61
Sn	3,20	8,71	4,83	4,53	3,31	0,00	0,00
Pb	1,90	7,95	35,09	33,52	14,52	70,05	65,23
Fe	1,01	0,82	0,93	0,50	0,95	0,36	0,70
Al	2,85	0,87	0,05	1,23	1,41	0,40	0,00
P	32,69	0,35	0,20	0,00	0,43	1,42	0,00
Si	6,48	2,38	6,14	2,82	2,79	1,23	0,50
Ca	3,08	0,00	0,00	0,00	0,59	0,27	0,44
Cl	1,43	0,57	0,00	1,67	0,82	13,31	11,52

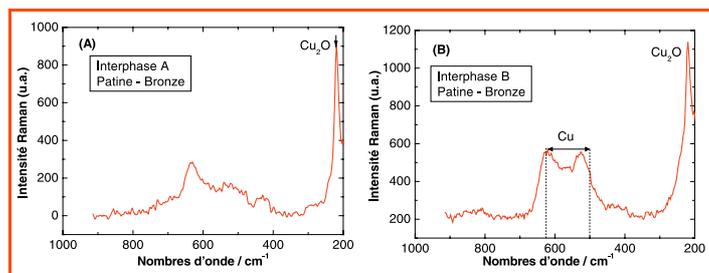


Figure 4 - Spectres Raman à l'interphase substrat/patine sur deux zones différentes.

donne une forte fluorescence, l'analyse par spectroscopie Raman sur la coupe n'a pu être faite qu'à l'interface patine/substrat (figure 4).

L'interphase A caractérise la présence de Cu_2O (cuprite) et SnO_2 (cassitérite), alors que le spectre B indique la présence de Cu_2O (220 cm^{-1}) et d'une couche passive native du cuivre ($500\text{-}620\text{ cm}^{-1}$). Dans la patine, le plomb se trouve sous forme $\alpha\text{-PbO}$ (litharge : 216 cm^{-1}).

Pour les crevasses riches en plomb selon l'analyse EDS, les spectres Raman indiquent la présence de Cu_2O , $\text{CuCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ériochalcite) ; de $\alpha\text{-PbO}$, $2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$ (hydrocérusite) ; PbClOH (laurionite) ; $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ (mendipite) et $\text{Cu}_{20}\text{Pb}_{21}\text{Cl}_{42}(\text{OH})_{40}$ (cumengéite) [15-17]. La dissolution à l'intérieur du bronze provoque donc la pénétration des ions chlorures, sans doute par migration avec une dissolution sélective du plomb à l'intérieur des crevasses.

Patine artificielle

La figure 5a illustre la patine artificielle obtenue sur un bronze B66 après 24 heures de polarisation dans la solution correspondant à la rosée urbaine ; elle est de couleur bleu pâle. L'image MEB (figure 5b) montre la surface rugueuse de patine obtenue. De ce point de vue, cette patine correspond au type II (bronze fortement détérioré) selon Robbiola *et al.* [14].

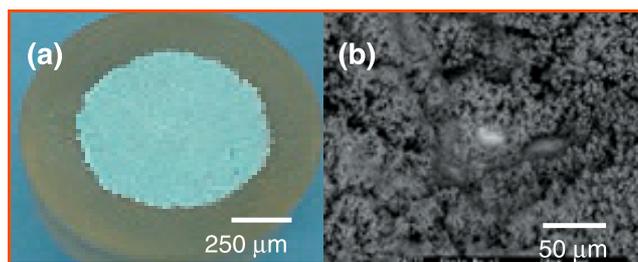


Figure 5 - La patine artificielle obtenue sur un bronze B66 (a) et sa morphologie (MEB) (b).

La figure 6 est l'image MEB de la coupe transversale de ce même échantillon. La patine est constituée de deux couches contrairement à la description de la patine du type II. En revanche, si l'on ajoute $0,2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl dans la solution simulant le milieu urbain maritime, trois couches sont clairement visibles dans la partie formée comme l'indiquent Robbiola *et al.* [18].

La spectroscopie Raman indique que la couche interne est constituée des oxydes Cu_2O (cuprite) et SnO_2 nanocristallin. La couche externe, patine verte, est essentiellement le mélange de $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_3$ (malachite) et $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ (antlélite) [7].

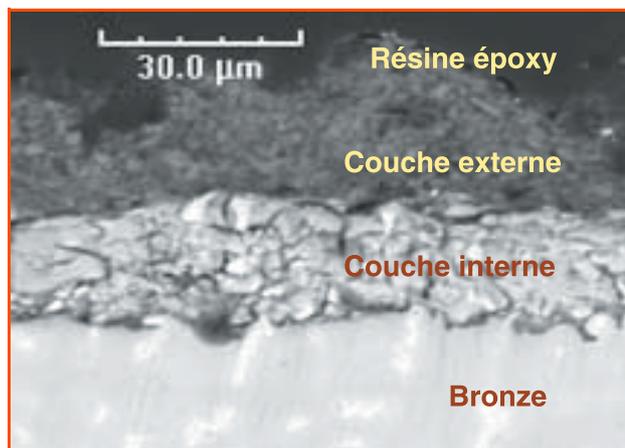


Figure 6 - Structure en profondeur de la patine artificielle obtenue dans une solution à $0,2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 + $0,2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaHCO_3 ; pH 8,5.

Spectroscopie d'impédance

La patine est d'abord prélevée en grattant les parties externe et interne à la surface du bronze. Cette poudre est ensuite enserrée dans la microélectrode à cavité [6, 8-9]. La figure 7 montre, à titre d'exemple, la variation des spectres d'impédance en présence de BiTA à différentes concentrations après une heure d'immersion [19]. Nous pouvons y constater que la résistance de polarisation R_p , évaluée par la limite à basse fréquence de l'impédance, croît de façon notable en présence de BiTA.

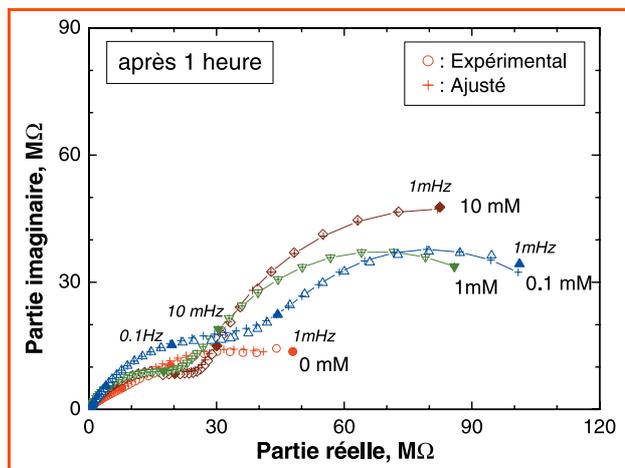


Figure 7 - Diagrammes d'impédance obtenus avec la patine de bronze à l'aide d'une microélectrode à cavité en présence de BiTA à différentes concentrations dans $0,2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 + $0,2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaHCO_3 ; pH 3.

Les spectres de la figure 7 sont représentés par un circuit électrique équivalent impliquant trois constantes de temps sous forme capacitive. En effet, bien que seules les deux boucles capacitives soient clairement visibles, il est impossible de représenter les spectres obtenus avec seulement deux constantes de temps. Une boucle capacitive sera bien présente dans un domaine de transition entre les deux boucles. La présence de cette boucle aux fréquences intermédiaires est bien identifiée par l'analyse de l'impédance différentielle [19] et correspond à la diffusion sphérique de la réduction de l'oxygène dissous [9, 19-20]. Le couple R-C en hautes fréquences est attribué à la

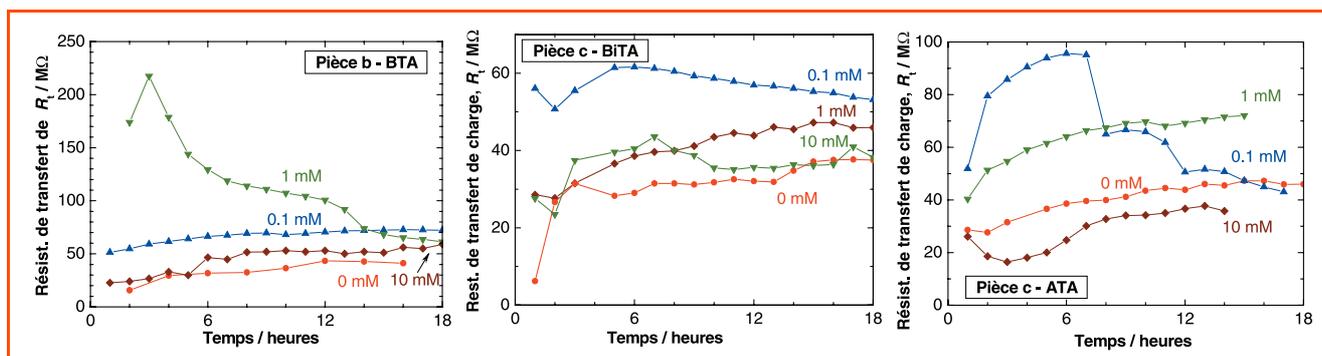


Figure 8 - Évolution de R_t en présence de divers inhibiteurs à différentes concentrations dans $0,2 \text{ g.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,2 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$, pH 3.

résistance de transfert de charge R_t en parallèle avec la capacité de double couche C_d . La boucle dans les fréquences intermédiaires est associée, comme indiquée ci-dessus, à la diffusion de l'oxygène dissous dans la solution de l'étude avec un coefficient de CPE⁽¹⁾ (« constant phase element ») proche de 0,5. La boucle aux basses fréquences est attribuée aux processus d'oxydoréduction de la patine.

Nous avons obtenu les valeurs des différents éléments du circuit équivalent par une méthode de simplexe. La qualité de simplexe (accord entre les données expérimentales et calculées) est satisfaisante dans tout le domaine des fréquences utilisées. La figure 8 montre la variation de la résistance de transfert de charge R_t en présence de divers inhibiteurs à différentes concentrations en fonction du temps d'immersion dans une solution simulant la pluie acide en milieu urbain. Il est important de rappeler que c'est cette résistance qui est le plus étroitement liée à la réactivité de la patine [21]. La valeur de R_t augmente progressivement et atteint $40 \text{ M}\Omega$ en absence d'inhibiteur. La patine devient plus stable par vieillissement dans ce milieu. L'addition des composés triazoles fait augmenter R_t , ils stabilisent donc la patine. De plus grandes valeurs de R_t sont observées pour des faibles concentrations en inhibiteur. Cependant, l'effet de ces inhibiteurs décroît avec le temps d'immersion. Après 15 heures d'immersion, selon la nature de l'inhibiteur, on peut classer l'efficacité stabilisatrice à la patine par :

$$1 \text{ mM ATA} > 0,1 \text{ mM BTA} > 0,1 \text{ mM BiTA}.$$

Cependant, la différence entre eux est peu significative : de 80 à $50 \text{ M}\Omega$. Des analyses par spectroscopie Raman ont été pratiquées sur les bronzes B66 recouverts de patine artificielle et immergés dans des solutions contenant 1 mM de chaque inhibiteur [8, 22]. Pour obtenir le spectre de référence des complexes Cu(I) et Cu(II)-inhibiteur, une solution de CuCl ou CuSO_4 est d'abord préparée. Puis une solution contenant 10 mM de chaque inhibiteur est ajoutée lentement dans ces électrolytes. Pour la solution de CuCl, un précipité blanc se forme, alors qu'avec CuSO_4 , le précipité formé est bleu sombre. Ces précipités sont ensuite filtrés, séchés, puis le spectre Raman est collecté.

En comparant le spectre de référence [8] et celui obtenu sur le bronze patiné immergé dans différentes solutions contenant les inhibiteurs, on conclut que la surface est recouverte du complexe Cu(II)-BiTA en présence de BiTA. Cependant, la formation de Cu(I)-BiTA n'est pas complètement exclue car le spectre Raman présente des bandes autres que celles du spectre de référence. ATA et BTA forment le complexe avec Cu(II) en accord avec les données de la littérature [23].

Protection des pièces de monnaie en bronze

Comme indiqué ci-dessus, les trois pièces de monnaie archéologiques recouvertes de patine de différentes couleurs sont utilisées pour examiner le pouvoir protecteur des composés triazoles. Une petite partie de la pièce **b** (figure 1) est prélevée puis la composition du substrat de bronze est analysée. Le tableau III montre que la pièce examinée contient une quantité importante de plomb, et que la composition est similaire à la pièce **a** (tableau II) et au bronze B66 utilisé (tableau I) pour la formation de patine artificielle.

Tableau III - Composition de la pièce en bronze examinée (% déterminés à partir de l'analyse en EDS).

	Cu	Sn	Pb	Fe	Al
%-at	80,0	7,75	10,90	0,74	0,54
%-mas	61,1	11,1	27,2	0,24	0,36

Les trois pièces de monnaie **b**, **c**, et **d** sont immergées pendant une heure dans des solutions contenant respectivement les inhibiteurs BTA, BiTA et ATA (10 mM). Les spectres d'impédance obtenus pour ces échantillons sont présentés sur la figure 9. Une fois le spectre obtenu, les pièces de monnaie sont lavées à l'eau déminéralisée, séchées, puis laissées à l'air libre jusqu'à la mesure d'impédance suivante. Avant chaque relevé du spectre, les échantillons sont laissés pendant une heure dans la solution de test de corrosion $0,2 \text{ g.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,2 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$; pH 3 en l'absence d'inhibiteur. Cette procédure permet de tester l'efficacité de l'inhibiteur d'un objet en bronze exposé par exemple dans une vitrine de musée.

Sur la figure 9, le spectre noté « sans inhibiteur » correspond à celui obtenu avant l'immersion des échantillons dans la solution d'inhibiteur. On peut noter que le module d'impédance augmente avec le temps ; cette augmentation est moins marquée pour l'échantillon traité par BiTA (pièce **c**), mais c'est l'échantillon qui montre le plus grand module d'impédance pour une fréquence donnée.

Le spectre d'impédance est représenté par un circuit électrique équivalent avec trois couples R et C en gigogne comme dans le cas de microélectrode à cavité. Cependant, l'origine des constantes de temps est différente. La boucle capacitive observée à hautes fréquences est attribuée à la couche d'inhibiteur recouvrant la surface du bronze. Ce film présente alors une propriété diélectrique représentée par la capacité C_f en parallèle avec une résistance de conduction ionique R_f . La deuxième boucle correspond à la capacité de

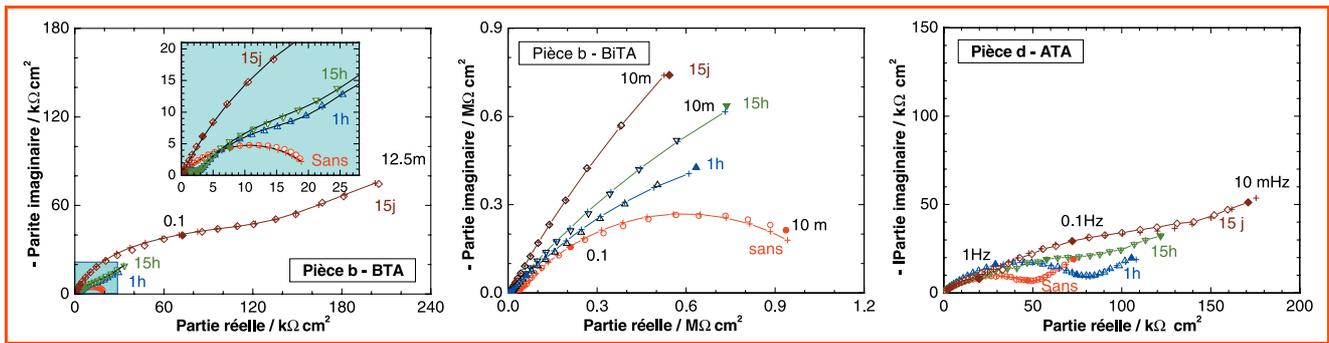


Figure 9 - Évolution du spectre d'impédance des échantillons en exposition à l'air après immersion dans différentes solutions d'inhibiteur (10 mM), puis transfert dans le milieu d'essai de corrosion. $0,2 \text{ g.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,2 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$; pH 3.

double couche C_d en parallèle avec la résistance de transfert de charge R_t , alors que la troisième est due au processus d'oxydoréduction de la patine se manifestant sous forme de boucle capacitive ($C_F - R_F$). Signalons qu'en absence d'inhibiteur, l'impédance correspondant au film n'apparaît pas.

La figure 10 montre la variation avec le temps de R_t et de la résistance de polarisation R_p ($= R_f + R_t + R_F$) déterminées par ajustement de paramètres par une méthode de simplexe.

En dépit de différences notables sur l'aspect visuel de ces trois pièces de monnaie, la valeur de R_t en absence d'inhibiteur est presque égale à $35 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ pour les trois échantillons. Nous en déduisons que la réactivité du substrat de bronze est sensiblement la même pour ces trois pièces de monnaie datant de la même période.

de corrosion. Le traitement de surface par l'ATA est efficace. En revanche, avec le BiTA, nous n'observons pas une augmentation notable de la valeur de R_p . Il est cependant important de noter que la valeur de R_p est évaluée avec une large extrapolation du spectre d'impédance, notamment au-delà de quinze heures. Par conséquent, les valeurs obtenues ne sont pas entièrement fiables. Néanmoins, une très grande valeur de R_p correspond à une vitesse de corrosion particulièrement lente. Par exemple, si l'on applique la relation de Stern-Geary avec le coefficient de 25 mV , comme c'est souvent le cas, $10 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ correspond à la perte de moins de 4 nm d'épaisseur par an. La protection contre la corrosion du bronze par les composés triazoles est donc satisfaisante.

Conclusion

La patine verte et le substrat d'une pièce de monnaie archéologique ont été examinés par différentes méthodes. Nous avons analysé leurs éléments constitutifs par EDS à la surface ainsi que sur la coupe transversale. L'épaisseur de la couche de patine est approximativement de $100 \mu\text{m}$ selon l'image MEB et la cartographie de l'élément O. La pièce de monnaie examinée est constituée essentiellement d'un alliage Cu-Pb-Sn. Cependant, la teneur moyenne en plomb est difficile à déterminer en raison de l'hétérogénéité de sa distribution. En effet, lors de la fabrication de la pièce, le plomb précipite aux joints de grain car cet élément est peu soluble dans la matrice en cuivre. Une dissolution sélective de cuivre peut s'opérer également à la surface du bronze et aux joints de grains.

L'analyse par spectroscopie Raman a montré que la patine verte est constituée de divers minéraux selon la zone analysée ; elle est donc fortement hétérogène. Près de la surface, la cuprite et la cassitérite ont été identifiées, alors qu'à l'interface patine/bronze, la cuprite et une couche passive native du cuivre ont été détectées. Dans la zone autour de joints de grains, une zone claire est apparue sur l'image MEB. Dans cette zone riche en plomb, celui-ci se trouve sous forme $\alpha\text{-PbO}$ (litharge).

L'examen a porté ensuite sur l'effet inhibiteur de composés triazoles tels que benzotriazole (BTA), bi-triazole (BiTA) et amino-triazole (ATA) sur les pièces de monnaie archéologiques en bronze. Toutefois, chaque pièce de monnaie archéologique est unique par sa composition d'alliage, son mode de fabrication, ses conditions d'emploi, sa situation d'enfouissement au sol, ses conditions d'exposition après sa découverte, etc. En conséquence, pour réaliser une étude comparative de différentes

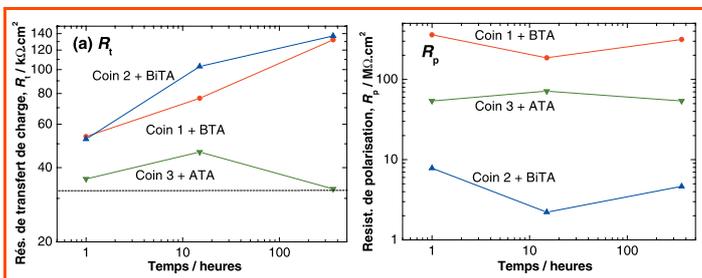


Figure 10 - Évolution de R_t et R_p des pièces de monnaie initialement traitées par trois différents inhibiteurs.

Quand les pièces sont traitées par les inhibiteurs, R_t augmente notablement, sauf dans le cas de la pièce traitée par ATA. Le substrat de bronze est alors bien stabilisé par le traitement de BTA et BiTA. Quant à ATA, comme nous l'avons observé sur l'électrode du cuivre [10], cette substance peut avoir une réactivité électrochimique, même lorsqu'elle est incorporée dans la patine en formant un complexe, et non pas ajoutée dans la solution.

On peut remarquer que le BiTA et le BTA ont un effet similaire, et que le module d'impédance croît même après quinze jours en immersion intermittente. Puisque l'ATA est électro-actif, la résistance R_t n'indique pas l'efficacité protectrice ; pour cela, on utilise la résistance de polarisation R_p [21]. En effet, en présence d'un processus d'oxydoréduction, c'est cette résistance qui est la plus étroitement corrélée avec la vitesse de corrosion. La figure 10b montre l'évolution de R_p de trois pièces de monnaie archéologiques en bronze. Dans ce système, BTA présente la plus grande valeur de la résistance, ce qui suggère la plus faible vitesse

substances, la patine artificielle a d'abord été synthétisée dans un milieu simulant la rosée du milieu urbain. L'alliage utilisé dans cette étude est un bronze moderne (Cu-14 Pb-8 Sn ; en % massique) dont la composition est similaire à celles des pièces archéologiques (Cu-27 Pb-11 Sn) par sa forte teneur en plomb. La patine artificielle obtenue, malgré son aspect rugueux, est également assez proche de celle examinée. Elle présente deux couches. La spectroscopie Raman indique que la couche interne est constituée de l'oxyde Cu_2O (cuprite) et de SnO_2 nanocristallin. La couche externe, patine verte, est essentiellement un mélange de malachite et d'antilrite. L'effet stabilisant des trois composés triazoles sur la patine artificielle a été étudié par spectroscopie d'impédance électrochimique avec une microélectrode à cavité. Les spectres d'impédance obtenus au potentiel du circuit ouvert sont représentés par trois constantes de temps en comportement capacitif : la capacité de double couche et la résistance de transfert de charge, la diffusion de l'oxygène dissous en mode hémisphérique, ainsi que la réaction d'oxydoréduction de la patine. L'effet stabilisant des trois composés est établi suivant l'ordre : 1 mM ATA > 0,1 mM BTA > 0,1 mM BITA. L'amino-triazole est donc le plus efficace.

Pour les pièces de monnaie archéologiques en bronze découvertes au Maroc et datant du IV^e siècle, il est apparu que le BTA est le plus efficace. Cependant, cette substance étant reconnue comme cancérigène et toxique, l'emploi de l'ATA est donc recommandé comme inhibiteur de corrosion des objets en bronze recouverts de patine. La vitesse de corrosion étant nettement inférieure à 1 nm par an ($R_p > 40 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour l'échantillon traité par ce composé), la durabilité de ce patrimoine culturel est assurée.

Remerciements

Ce travail a été effectué dans le cadre du GdR 2114 « Chimart ». Nous présentons nos sincères remerciements à EGIDE qui a apporté le soutien financier pour les échanges de chercheurs et doctorants par le PAI franco-marocain MA03/70 et Eco-Net n° 10279 NA.

Nous exprimons notre gratitude à MM. Robbiola (ENSCP), Borensztajn, Vivier (LISE), et Mmes Joiret, Bernard (LISE), Hajjaji (Université Ibn Tofail), Serghini-Idrissi (INSAP) pour leur aide efficace lors de la réalisation de cette étude.

Note et références

- (1) CPE : comportement capacitif avec la perte d'énergie caractérisé par une droite avec un angle formant l'axe de réel constant dans un plan complexe.
- [1] Robbiola L., Queixalos I., Hurtel L.P., Pernot M., Volfovsky C., *Studies in Conservation*, **1988**, 33, p. 205.
- [2] Robbiola L., Fiaud C., *Revue d'Archéométrie*, **1992**, 16, p. 109.
- [3] Aucouturier M., Keddad M., Robbiola L., Takenouti H., *Techné*, **2003**, p. 86.

- [4] Serghini-Idrissi M., Bernard M.-C., Harrif F.Z., Joiret S., Rahmouni K., Srhiri A., Takenouti H., Vivier V., Ziani M., *Electrochim. Acta*, **2005**, 50, p. 4699.
- [5] Baer N.S., Banks P.N., Indoor air pollution-effects on cultural and historic materials, *Int. J. Museum Management & Curatorship*, **1985**, 4, p. 9 ; op cit. ; www.unesco.org/webworld/ramp/html
- [6] Lefèvre R.A., Ausset P., 6th International Symposium on the Conservation of Indoor air pollution working group ; <http://iaq.dk/iap.htm>
- [7] Trachli B., Étude sur la corrosion du cuivre en milieu NaCl 0,5 M et sa protection par des inhibiteurs organiques et des films polymères obtenus par électropolymérisation, Thèse cotutelle Université Paris 6/ Université Ibn Tofail, Kenitra, **2001**.
- [8] Rahmouni K., Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine. Étude électrochimique et spectroscopie de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce, Thèse cotutelle Université Paris 6/Université Ibn Tofail, Kenitra, **2005**.
- [9] Rahmouni K., Joiret S., Robbiola L., Srhiri A., Takenouti H., Vivier V., *Bulg. Chem. Commun.*, **2005**, 37(1), p. 26.
- [10] Trachli B., Keddad M., Takenouti H., Srhiri A., *Corros. Sci.*, **2002**, 44, p. 997.
- [11] David D., Caplai R., *Méthodes usuelles de caractérisations des surfaces*, Eyrolles, Paris, **1988**.
- [12] Chiavari C., Rahmouni K., Takenouti H., Joiret S., Vermaut P., Robbiola L., *Electrochim. Acta*, **2007**, 52, p. 7760.
- [13] Muresan L., Varvara S., Stupnišek-Lisac E., Otmacic H., Marušić K., Horvat-Kurbegovic S., Robbiola L., Rahmouni K., Takenouti H., *Electrochim. Acta*, **2007**, 52, p. 7770.
- [14] Robbiola L., Blengino J.M., Fiaud C., *Corros. Sci.*, **1998**, 40, p. 2083.
- [15] Trettenhahn G.L.J., Nauer G.E., Neckel A., *Vibrational Spectrosc.*, **1993**, 5, p. 85.
- [16] Frost R.L., *Spectrochim. Acta (A)*, **2003**, 5, p. 1.
- [17] Bouchard-Abouchacra M., Évaluation de la capacité de la microscopie Raman dans la caractérisation minéralogique et chimique de matériaux archéologiques : métaux cristaux et pigment, Thèse du Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris, **2001**.
- [18] Rahmouni K., Robbiola L., Srhiri A., Takenouti H., Ventimiglia E., 56th Annual meeting of the International Society of Electrochemistry, 25-30 sept. **2005**, Busan (Corée), abstract 4B-007-0, p. 669.
- [19] Rahmouni K., Raikova G., Stoynov Z., Srhiri A., Takenouti H., Vivier V., Vladikova D., *Bulg. Chem. Commun.*, **2006**, 38, p. 176.
- [20] Fleischmann M., Pons S., Rolinson D.R., Schmidt P.P., *Ultramicroelectrodes*, Datatech Systems, Inc, Morganton, NC, **1987**.
- [21] Epelboin I., Gabrielli C., Keddad M., Takenouti H., A-C impedance measurements applied to corrosion studies and corrosion rate determination, *Electrochemical Corrosion Testing*, F. Mansfeld, U. Bertocci (eds), STP 727, 150-192, American Society for Testing and Materials, Philadelphie, Pa, **1981**.
- [22] Otmacić H., Stupnišek-Lisac E., Takenouti H., Proceedings of 4th Croatian Symposium on Electrochemistry, 28 mai-1^{er} juin, Primosten, HDKI, L. Duic (ed), **2006**, p. 118.
- [23] Gabrmyszewski M., *Polish J. Chem.*, **1988**, 72, p. 2519 ; Gabrmyszewski M., Wlieczorek B., *Polish J. Chem.*, **1988**, 72, p. 2352 ; Dugdall I., Cotton I.R., *Corros. Sci.*, **1963**, 3, p. 69 ; Ravichandran R., Rajendran N., *Appl. Surf. Sci.*, **2005**, 239, p. 182.



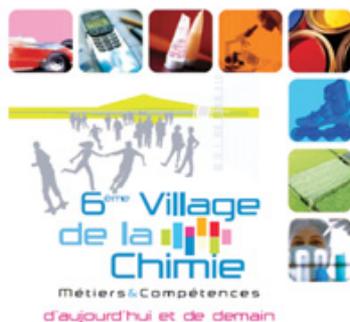
K. Rahmouni

Kamal Rahmouni est ingénieur de recherche et **Hisasi Takenouti** est directeur de recherche au Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE)*.



H. Takenouti

* LISE, UPR 15 du CNRS, Université Paris 6, Case 133, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
Courriel : kamal.rahmouni@upmc.fr



6^e Village de la chimie

L'ensemble des acteurs de la chimie organise chaque année ce village où se retrouvent jeunes, professionnels, chercheurs et enseignants. Stands entreprises, pôles métiers, espace formation, conférences et démonstrations permettront aux jeunes de découvrir ou de mieux connaître les métiers, les filières et les compétences nécessaires aux chimistes d'aujourd'hui et de demain.

Les 13-14 mars 2009 au Parc floral de Paris, Bois de Vincennes.
www.villagedelachimie.org