



HAL
open science

HISTOIRE D'UNE HACHE A DOUILLE DE L'AGE DU BRONZE OU UNE AUTRE VISION DE LA CORROSION DES BRONZES ARCHEOLOGIQUES

Luc Robbiola

► **To cite this version:**

Luc Robbiola. HISTOIRE D'UNE HACHE A DOUILLE DE L'AGE DU BRONZE OU UNE AUTRE VISION DE LA CORROSION DES BRONZES ARCHEOLOGIQUES. Réunion du groupe de Travail ICOMcc - SFIIC section Metal (France), May 1994, Compiègne, France. pp.27-37. hal-00497265

HAL Id: hal-00497265

<https://hal.science/hal-00497265>

Submitted on 3 Jul 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.

HISTOIRE D'UNE HACHE À DOUILLE DE L'ÂGE DU BRONZE OU UNE AUTRE VISION DE LA CORROSION DES BRONZES ARCHÉOLOGIQUES

Luc ROBBIOLA*

Les Cahiers Techniques de l'ARAFU, n° 1 : communications présentées par le Groupe Métal ICOMcc-SFIIC, mai 1994, IRRAP, Compiègne, France

Résumé

Cet article décrit les principaux phénomènes d'altération des bronzes archéologiques. La démarche suivie est peu conventionnelle, l'auteur ayant décidé de faire parler un objet en bronze : une hache à douille de l'âge du bronze. Plusieurs points essentiels sont ainsi abordés à travers cet exemple. Les étapes de l'objet archéologique – de la conception à l'état actuel –, les principales altérations, les mécanismes de corrosion puis le diagnostic des états de surface sont tour à tour décrits et illustrés.

Mots clés

Bronze (alliage Cu-Sn) — corrosion — archéologie — dissolution sélective — conservation préventive

Bonjour, je me présente : une hache à douille de l'âge du bronze final, semblable à des milliers d'autres. Je suis représentée sur la figure 1.

À travers ces quelques lignes, c'est une partie de mon histoire que je voudrais raconter. Vous, qui me voyez maintenant verte et abîmée, sachez que j'ai été différente. À vous qui devez désormais me préserver, j'ai envie de vous raconter comment de dorée, je suis devenue corrodée et sensible à une maladie : la maladie du bronze.

Je suis un très bon exemple de ce qui peut arriver à un bronze ancien, car mon histoire est semblable à celle des autres bronzes plus âgés et même aux autres beaucoup plus jeunes, que vos parents et grands-parents ont fabriqués.

SI L'ON OSAIT... ET L'HOMME ME CONÇUT...

Au départ, je n'étais qu'idée et concept, et ma matière appartenait au monde des minéraux.

Associés à d'autres éléments chimiques depuis les temps géologiques, mon cuivre et mon étain étaient sous forme de minerais : minerais à base de composés sulfurés¹ pour le cuivre et d'oxydes² pour l'étain.

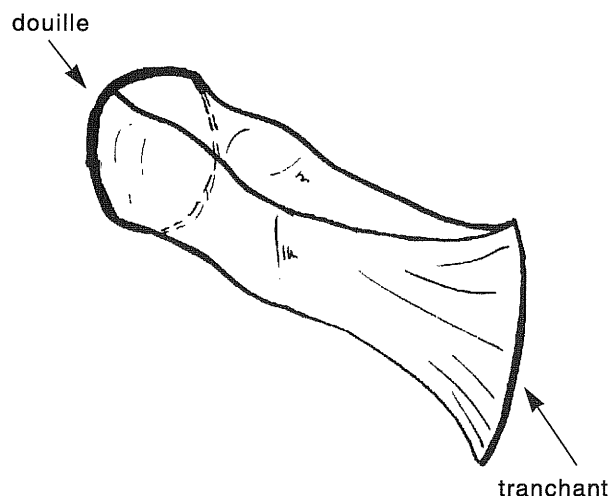


Figure 1 : vision schématique de la hache à douille au moment de sa mise en service.

Les hommes ont dû extraire du sol ces espèces de pierres, les broyer, puis les chauffer pour obtenir des lingots de métal presque pur en forme de barres et de petites galettes.

Ils ont ensuite transporté cette matière première pour l'échanger à travers toute la contrée³.

Et, un beau jour, j'ai été conçue chez un bronzier de l'époque. L'étape de ma fabrication a nécessité, mine de rien, un grand savoir : la maîtrise du foyer et du choix des combustibles, le « raisonnement » et la préparation du moule, les proportions de cuivre et d'étain à mettre dans le creuset, la coulée...

J'avais à faire à un Maître qui savait aussi qu'en mettant dans le creuset un peu de plomb avec les autres métaux, la coulée serait facilitée et ma venue serait sans raté.

Après la coulée, il m'a laissée refroidir lentement avant de me démouler. Je n'étais pas très belle à voir ; des ternissures brunes et noires d'oxydes me recouvraient. J'avais aussi le jet de coulée et quelques ébarbures qui dépassaient. Il les a enlevés. J'ai ensuite été polie et mon tranchant a été affûté. Après ce stade de finition, j'étais devenue un « objet fini », solide et beau comme de l'or. J'étais comme on dit un produit élaboré, un peu cher peut être, mais issu d'une technologie avancée.

Enfin j'ai été emmanchée puis confrontée au marché du travail. J'étais une hache fonctionnelle. J'avais de multiples fonctions : couper et tailler du bois, assurer la défense de mon propriétaire...

Au début celui-ci m'entretenait. Il m'affûtait même avec du sable fin. Et puis, avec le temps, il a vieilli, moi aussi ; je devenais brune et terne, à cause principalement de l'humidité de l'air qui réagissait naturellement avec ma surface. Mon tranchant aussi avait souffert, il s'était émoussé sous les coups. Ma douille également avait subi beaucoup de chocs. J'avais déjà commencé à m'altérer.

Et puis un soir.... j'étais accrochée à la ceinture de cuir de mon propriétaire quand soudain il s'est mis à courir, poursuivi par d'autres individus. À un moment il a franchi un fossé, mais j'ai glissé de sa ceinture et me suis retrouvée dans une terre humide. La nuit est tombée. J'ai su alors que j'avais été abandonnée.

Mais avant de vous raconter la suite, j'aimerais vous préciser comment je suis constituée. Vous comprendrez mieux comment ma surface a réagi dans ce nouvel environnement.

RÉELLEMENT, SAVEZ-VOUS CE QUE JE SUIS ?

Je suis un matériau métallique, un bronze ternaire : le cuivre comme élément de base, l'étain comme élément d'addition majeur et le plomb comme élément mineur. D'après quelques analyses chimiques élémentaires, subies récemment, ma composition en masse est la suivante : Cu 89,6 %, Sn 8,7 % et Pb 1,1 %. À ces principaux éléments s'ajoutent certains éléments traces, en très faibles quantités, et qui sont caractéristiques des minerais d'origine (par exemple le soufre ou le fer quand le minerai est de type chalcopyrrite¹). Ça, c'est pour ma composition chimique.

Maintenant voyons ma structure interne. Depuis la coulée, on peut dire qu'elle n'a pas fondamentalement changé. Je reste au fond toujours à peu près la même : une matrice formée par un ensemble de grains métalliques agglomérés entre eux, à laquelle s'ajoutent des inclusions de plomb et de sulfure de cuivre, situées le plus souvent entre les grains, dans les joints de grains - comme on peut le voir sur la figure d'une collègue qui a été découpée pour subir un examen métallographique (fig. 2).

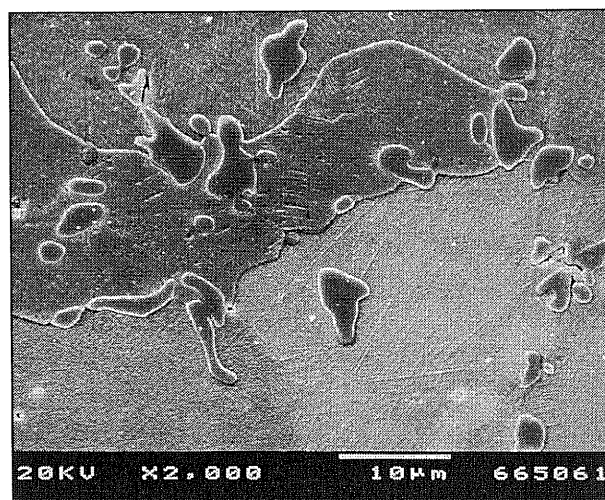


Figure 2 : structure d'un bronze « brut de coulée ». Les grains de solution solide de cuivre avec l'étain (en gris) sont séparés les uns des autres par des joints de grains. Les inclusions, en sombre, sont réparties près des joints de grains - il s'agit ici de sulfures de cuivre. Observation au microscope électronique à balayage.

Pour mieux comprendre ceci, il suffit de se rappeler qu'au début de ma fabrication, j'ai été un matériau liquide dans le moule (ma température était de l'ordre de 1200°C : fig. 3a). Puis, au cours du refroidissement, les premiers germes métalliques ont commencé à se former (fig. 3b). Par fixation des atomes de cuivre et d'étain venant du liquide, ces germes de solution solide ont ensuite grossi progressivement, jusqu'à former des grains qui ont occupé tout le volume disponible. Le plomb et les sulfures de cuivre, ne se mélangeant pas à la solution solide de cuivre et d'étain, n'ont pas pu être incorporés convenablement dans les grains et se sont retrouvés principalement dans les joints de grains. Chaque grain de ma matrice est ainsi constitué par des empilements réguliers d'atomes de cuivre et d'étain dont le motif de base est appelé maille cristalline. Néanmoins ces ensembles d'atomes présentent un certain nombre de défauts : atomes mal empilés, plans d'atomes disloqués, lacunes d'atomes et microporosités...

Par ailleurs, pendant mon utilisation, mon tranchant et ma douille ont été beaucoup plus sollicités que mes autres parties. Ils ont fortement travaillé et, de fait, les contraintes mécaniques qu'ils ont subies ont induit des défauts supplémentaires dans l'alliage. Ainsi, au niveau de mon tranchant et de ma douille, les grains ont été déformés, écrouis, de nombreux plans d'atomes ont été disloqués, et les inclusions de sulfures de cuivre ont même été déformées et aplaties.

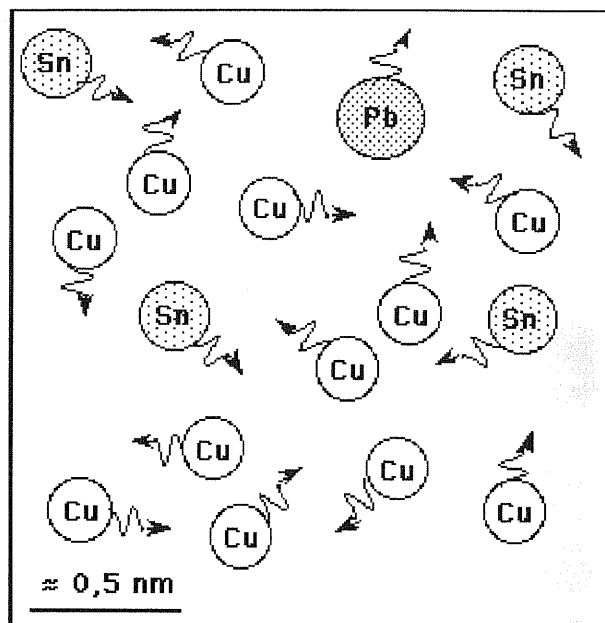
Ainsi, voilà ce que j'étais au moment de mon abandon.

L'ABANDON OU LA VIE MÉCONNUE...

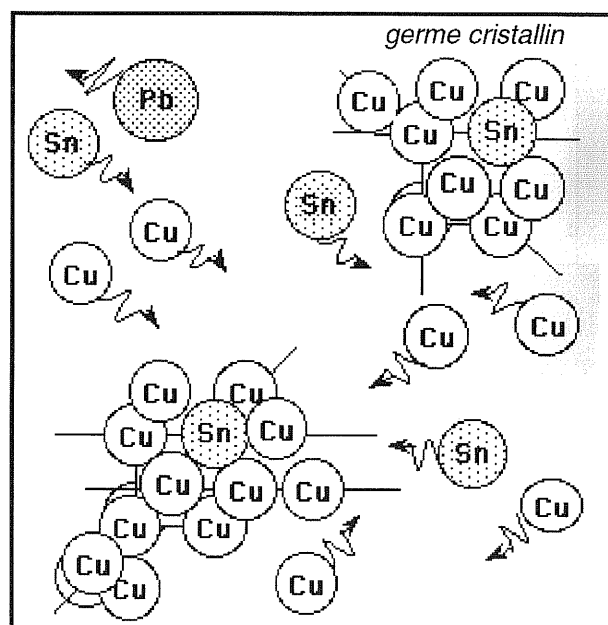
Quand je suis tombée dans le fossé, dans un sol vaguement marneux, mal aéré et fort humide, j'ai su que j'avais été abandonnée. Après celle de ma fabrication, puis celle de mon utilisation, une nouvelle période de ma vie commençait : l'abandon. Ce fut une phase très longue qui m'a profondément modifiée.

Ma surface avait déjà réagi sous l'action de l'atmosphère. Elle s'était oxydée. Légèrement brune par endroits, elle avait conservé de beaux reflets mordorés. Mais dans ce nouvel environnement, la terre humide, elle a très rapidement évolué sous l'action de l'eau et des espèces chimiques du sol.

Figures 3a et 3b : schéma de la formation des premiers germes cristallins dans l'alliage liquide au cours du refroidissement dans le moule.



(a)–T≈1200°C



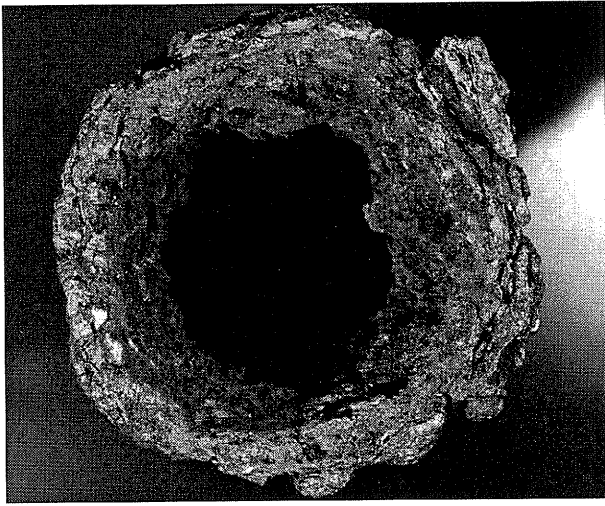
(b)–T≈1000°C

En quelques années, elle est passée progressivement d'un brun foncé à un vert sombre disparate.

Selon les endroits, mon alliage a été plus ou moins transformé (fig. 4). Il y a les endroits où les produits de corrosion ont, en quelque sorte, fossilisé la forme que j'avais à l'abandon – comme c'est le cas de mes faces. Et il y a les autres endroits où ma surface à l'abandon a été perturbée voire détruite – comme pour ma douille par exemple où de véritables croûtes lamellaires et même des bubons se sont formés.

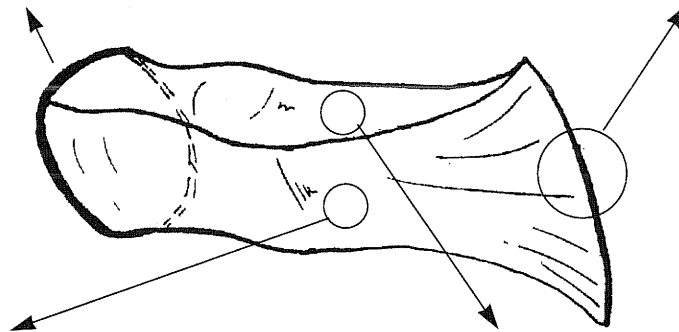
Figure 4 : aspect de la surface après la sortie de terre (la mise au jour).

Au niveau du corps de la hache, l'attaque a été faible. La limite de la surface à l'abandon a été fossilisée (des traces d'utilisation sont encore visibles par endroits). Au niveau du tranchant et de la douille, l'attaque a été détruite. La douille s'est corrodée en formant des feuilletés ou lamelles, dus aux tensions mécaniques induites par les produits de corrosion. Le tranchant présente également une corrosion localisée qui s'est étendue latéralement et en profondeur. Les produits de corrosion forment des croûtes de produits de corrosion du cuivre.



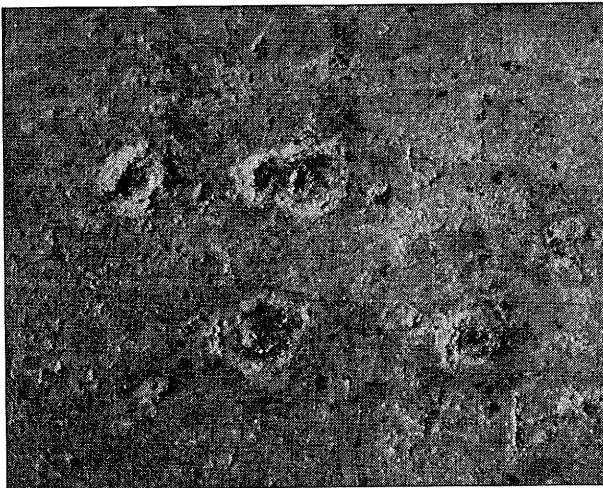
a

b



c

d



J'ai donc terriblement changé. Ma surface minéralisée – ce que vous appelez patine – est pour moi une dégradation. J'ai essayé de comprendre comment cela s'était passé et si cela était grave... J'ai alors consulté un « spécialiste ». Je lui ai posé les questions que voici. Les réponses ne sont pas toujours très simples, mais avec l'aide de ma propre expérience, je crois avoir retransmis correctement ses propos.

À quoi est due l'altération de ma surface ?

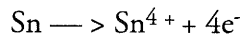
L'altération de votre surface est tout simplement due à la corrosion. Par définition, la corrosion est l'ensemble des interactions physico-chimiques qui se produisent entre un matériau métallique et son environnement, au cours du temps. Un grand nombre de produits minéraux, les produits de corrosion, se forment alors en surface.

Quel est le processus général de la corrosion ?

Quand un matériau métallique se corrode, il subit un double phénomène :

1. une oxydation anodique des atomes métalliques qui forment des ions métalliques, comme par exemple ici :

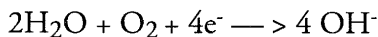
pour l'étain,



et pour le cuivre,



2. une réduction cathodique d'espèce(s) de l'environnement, comme par exemple ici :



Pour que la corrosion se produise, il faut bien sûr que les électrons ou espèces chargées électriquement puissent circuler facilement entre les différentes parties (anodes pour 1° et cathodes pour 2°). D'un point de vue pratique, quelques couches d'eau en surface sont nécessaires pour transporter les ions⁴. Donc, dès qu'il y a de l'eau adsorbée, il y a possibilité de corrosion.

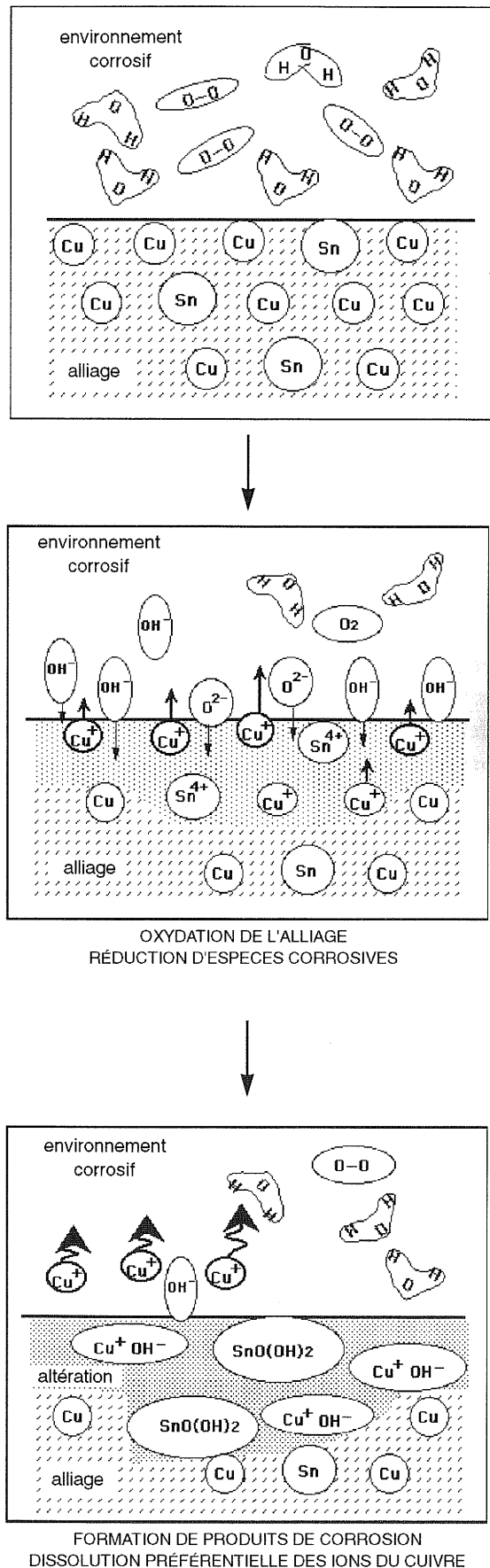
Donc il y a oxydation de l'alliage et réduction d'espèces du solvant. Mais de quelle(s) manière(s) se forment les couches de corrosion (les patines) ?

La formation des couches de produits de corrosion (patines) repose sur un processus de base très simple : le cuivre s'en va, en grande partie, et l'étain reste. Les atomes de cuivre de l'alliage (plus exactement, les ions du cuivre) ont tendance à se dissoudre dans le milieu corrosif, tandis que ceux de l'étain (les ions de l'étain) restent dans l'altération (fig. 5). Ce comportement correspond, en langage savant, à une dissolution préférentielle du cuivre de l'alliage. Ce phénomène de base se produit pour chaque bronze se trouvant dans un environnement naturel (par ex. dans l'air, un sol ou la mer).

Le phénomène de base - la dissolution sélective du cuivre - s'était-il déjà produit avant mon abandon dans le sol ?

Oui. Car, à l'atmosphère, il y a toujours un film de molécules d'eau à la surface corrodée, dès que

Figure 5 : processus de dissolution sélective. La surface de l'alliage est oxydée. L'étain forme des produits de corrosion stables et inertes. Le cuivre forme des composés moins stables et a tendance à se dissoudre en grande partie dans l'environnement.



l'humidité relative est supérieure à 60 % environ. Il y a donc corrosion, et dissolution préférentielle du cuivre. Tout d'abord, les atomes d'étain et de cuivre s'oxydent. L'eau et l'oxygène de l'atmosphère se réduisent. Les ions de l'étain forment des oxydes hydratés, très stables et inertes chimiquement qui restent *in situ* dans l'altération. Les ions du cuivre, pour une grande part, migrent vers l'extérieur. Or, ils ne peuvent pas être « dissous » dans l'atmosphère. Aussi en surface, des couches de produits de corrosion du cuivre se développent. Dans votre cas, il s'est uniquement formé une belle couche rouge-brun, très fine, aux reflets mordorés, d'oxydes de cuivre⁵.

Cela se traduit par une structure d'altération représentée sur la figure 6 : une couche interne, au contact de l'alliage sain, constituée par les composés de l'étain, de l'oxygène et du cuivre et une couche externe exclusivement formée par les composés du cuivre.

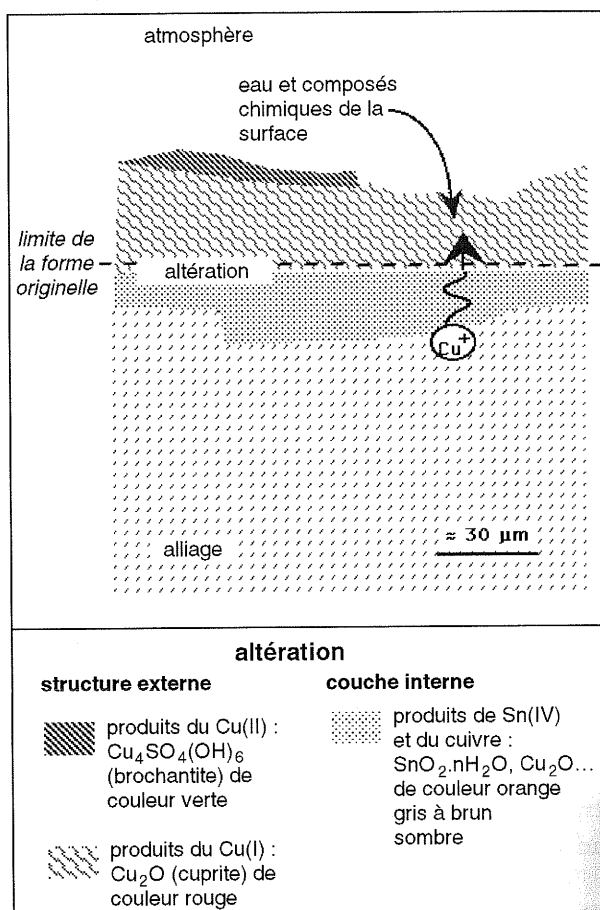
Et dans le sol, que s'est-il passé ?

Les couches d'altération formées à l'atmosphère sont « poreuses » à l'eau du sol. Cette eau est en effet chargée de nombreuses espèces chimiques corrosives (ions carbonates, sulfates, chlorures, silicates...). Dans le sol humide, l'alliage sain n'a plus été isolé de l'environnement corrosif. L'attaque de l'alliage avec une dissolution sélective du cuivre a repris. Par la suite, de nombreux constituants du sol ont pénétré dans l'altération. Associés aux ions du cuivre ou de l'étain, ils ont formé de nouveaux produits de corrosion.

Mais comment se fait-il que j'ai des endroits préservés et des zones très abîmées ?

L'attaque de l'alliage par le sol n'est pas uniforme (fig. 4). La dissolution du cuivre varie en intensité dès qu'il y a des hétérogénéités : hétérogénéités dans la nature du sol ou dans l'alliage. Hétérogénéités dans l'environnement, c'est par exemple la différence d'exposition entre les deux faces au début de l'abandon : la face qui était au-dessus, étant plus exposée aux intempéries, s'est davantage corrodée que celle de l'autre côté ; elle a formé des plages et des croûtes vertes de produits de corrosion du cuivre. Les hétérogénéités dans l'alliage sont liées principalement aux différences entre les zones les plus déformées et les

Figure 6 : coupe schématique de la structure des produits de corrosion qui se sont formés à l'air avant l'enfouissement (corrosion en milieu atmosphérique).



autres. Là où il y a le plus de défauts, la réaction est plus violente – le tranchant et la douille ont « souffert ». Des croûtes et des dépôts de corrosion très développés ne respectent plus du tout la limite de la surface d'abandon.

Donc, votre surface présente deux sortes de morphologies qui se côtoient. Le cas le plus simple correspond à celui où l'attaque a été faible. Une structure de produits de corrosion, stable et protectrice, préservant la forme à l'abandon, s'est mise en place. Le cas le plus « compliqué », car il peut être très étendu et profond, correspond à une attaque importante de la surface qui a conduit à la destruction locale des formes à l'abandon.

Ainsi, la réaction n'est pas la même selon que l'attaque de l'alliage est faible ou importante. Que se passe-t-il quand l'attaque est faible ?

Quand l'attaque est faible, la dissolution du cuivre est peu importante. Une structure de pro-

duits minéraux protège progressivement l'alliage, le « fossilise » et le préserve. Cette structure d'altération (figure 7a) comprend une couche interne au contact de l'alliage avec essentiellement des ions de l'étain, du cuivre et de l'oxygène, et une couche externe qui contient les ions métalliques et les espèces du sol (silicates, chlorures, phosphates, aluminates, carbonates... cations du sol : calcium, potassium, sodium...).

Et dans le second cas, aux endroits où la corrosion est importante... ?

Dans le second cas, l'attaque plus violente a conduit à une forte dissolution de l'alliage. Les ions du cuivre ont été produits en grand nombre. Devant l'ampleur de la dissolution, les composés de l'étain n'ont pas pu maintenir une ossature fantôme de la structure de l'alliage, comme cela avait été le cas précédemment. La limite de la surface d'abandon a été détruite (figure 7b). Il existe cependant toujours une couche interne, au contact de l'alliage, riche en composés de l'étain. Mais par rapport aux belles patines, elle est souvent épaisse et complexe à décrire. En surface, des dépôts de produits de corrosion du cuivre sont systématiquement présents. Ils sont constitués d'espèces du sol⁶. Et surtout, une couche

rouge d'oxyde du cuivre est en contact de la zone attaquée. Selon l'ampleur de l'attaque, les dépôts de produits de corrosion du cuivre seront plus ou moins épais et plus ou moins étendus.

Vous avez dit que j'ai deux cas extrêmes d'altération qui se côtoient sur ma surface ; cela signifie-t-il qu'il y a d'autres cas ?

Je sens que vous aimez les questions ! Encore une fois, oui ! Il y a en effet des cas intermédiaires. C'est-à-dire des cas où une couche de composés du cuivre repose sur des endroits préservés. Notamment quand les ions du cuivre n'ont pas été dissous dans le sol mais ont précipité à la surface. C'est aussi le cas quand la corrosion reprend après un certain temps.

Qu'entendez vous par : « Quand la corrosion reprend après un certain temps » ?

Il faut savoir que les produits de corrosion, en se formant, agissent comme une barrière physique qui isole l'alliage de l'eau du sol. L'attaque se ralentit, la vitesse de corrosion diminue. Puis quelques dizaines d'années après l'enfouissement, la corrosion s'arrête quasiment.

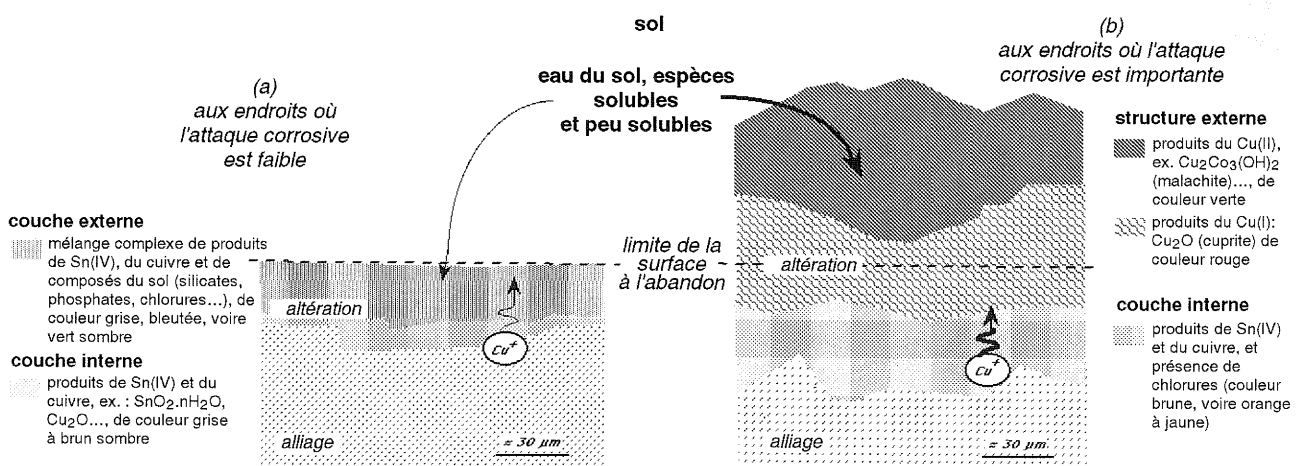


Figure 7 : coupe schématique des deux grands types de structure de corrosion formés pendant l'enfouissement :

- cas d'une attaque faible. Il y a une structure en deux couches : couche interne et couche externe. La dissolution sélective a conduit à la formation de composés d'oxydes d'étain en grande quantité au contact de l'alliage, les ions du cuivre étant consommés majoritairement dans le milieu. En surface, les espèces du sol ont pu pénétrer et renforcer la structure (les produits de corrosion formés à l'air avant l'enfouissement ont été détruits) ;
- cas d'une attaque violente. L'attaque a conduit à une forte dissolution de l'alliage et donc à une production importante d'ions du cuivre. Ceux-ci peuvent précipiter et former des dépôts épais en surface. Généralement, on observe, au contact d'une couche interne oxydée, une couche rouge d'oxyde de cuivre sur laquelle repose une couche verte de composés hydroxydés du cuivre (hydroxysilicates, hydroxycarbonates, hydroxychlorures).

Cependant, pendant vos trois millénaires d'enfouissement, des fractures se sont produites dans les couches de corrosion, causant localement une rupture de la barrière physique entre votre alliage sain et l'eau du sol. La corrosion a alors repris et a perturbé localement les couches déjà formées. Puis elle s'est arrêtée à nouveau dès que les nouveaux produits de corrosion ont isolé l'alliage du sol. Ainsi, par exemple, vous avez eu des excroissances sous forme de patelles ou de bubons au niveau des belles surfaces.

Enfin, pourriez-vous m'expliquer pourquoi des ions chlorure s'accumulent au contact de mon alliage sain ?

Je vois où vous voulez en venir : au problème de la maladie du bronze qui dépend en effet des ions chlorure au contact de l'alliage.

Le processus qui gouverne l'accumulation d'anions chlorure au contact de l'alliage est relativement complexe. En fait, pour simplifier, il y a accumulation d'anions chlorure sous les produits de corrosion quand il y a une couche d'oxyde cuivreux. En effet, l'oxyde de cuivre rouge est relativement poreux quand il est peu épais. Il agit comme une membrane qui « filtre » certaines espèces corrosives, relativement mobiles et pas trop grosses. Ces espèces – il s'agit essentiellement des anions chlorure – vont s'accumuler car ils permettent de maintenir l'équilibre des charges électriques au contact de l'alliage (équilibre d'électroneutralité). En effet, comme je l'ai déjà dit, l'alliage s'oxyde et des charges positives sont créées (les cations métalliques : Sn^{4+} , Cu^+ et/ou Cu^{2+}). Les anions oxygène, étant captés pour élaborer la couche d'oxyde cuivreux en surface, ne sont plus disponibles. Ils ont besoin de « suppléants » qui, comme eux, sont chargés négativement pour compenser les charges positives des cations métalliques.

Mais alors, aux endroits où l'oxyde cuivreux est présent, il y a risque de maladie du bronze ?

Exactement ! Si un dépôt d'oxyde de cuivre rouge a pu se développer en surface, une accumulation d'ions chlorure a pu aussi se produire dans les produits de corrosion internes. Ce sont alors des « zones à risques » qui seront susceptibles d'évoluer dramatiquement à l'air, comme

vous le verrez bientôt... Et nous verrons par la suite que ces chlorures jouent un rôle primordial sur l'évolution de la corrosion à l'atmosphère, après la découverte...

LA JOIE DE MA DÉCOUVERTE...

ET L'ESPÉRANCE DE MA « CONSERVATION » !

Quel bonheur, quand enfin j'ai senti le poids de la terre s'évanouir de ma pauvre surface qui avait tant subi. À tel point que je ne me suis pas reconnue quand mes « inventeurs » m'ont décrite sur leur fiche d'inventaire : « surface vert sombre à gris, uniforme et lisse sur une des faces et rugueuse sur l'autre face, présentant des altérations localisées ponctuelles sous forme de patelles et bubons, au milieu de l'objet, et localisées étendues sous forme de structures lamellaires, au niveau de la douille, et sous forme de croûtes et crevasses, au tranchant. Apparemment n'est pas en trop mauvais état ».

Puis on me nettoya à sec avec un petit bout de cure-dent. On me numérotait, m'enregistra et répertoria. On me mit dans un sachet de cellophane propre avec, scotchée au sachet, la fiche d'identification. Ensuite l'ensemble fut déposé dans une boîte plastique hermétique contenant du gel de silice et un indicateur d'humidité, visible de l'extérieur. Les indications nécessaires à mon identification furent marquées à nouveau sur la boîte. Tout cela afin de me maintenir dans un environnement sec, stable, facilement contrôlable et accessible, sans avoir besoin d'ouvrir la boîte à chaque fois.

Mais ce stockage, de provisoire est devenu presque définitif. Le gel de silice n'a jamais été ni vérifié, ni changé ! Aussi, ce déshydratant est devenu saturé en humidité. Il a joué le rôle d'un régulateur d'humidité : relarguant de l'humidité quand il faisait sec et n'absorbant plus le surplus d'humidité quand il faisait trop humide !

Dans ces conditions de conservation peu satisfaisantes, deux phénomènes se sont produits : de l'eau de condensation a pénétré dans les composés de corrosion et les chlorures situés contre mon alliage sain ont réagi.

En effet, la vapeur d'eau s'est condensée sur mes dépôts de corrosion. Elle a créé un film d'eau per-

manent en surface. L'eau de surface, contenant d'ailleurs de l'oxygène, a progressivement diffusé par et à travers les produits de corrosion du cuivre. Or, dans le sol, les chlorures avaient pu s'accumuler au contact de l'alliage. Il s'agit des chlorures situés sous l'oxyde de cuivre rouge, principalement dans le cas des zones plus fortement attaquées. Aussi, après une période « d'incubation » la réaction de l'eau avec les chlorures s'est développée⁷. Les chlorures internes se sont transformés en produits de corrosion vert clair, poudreux et très volumineux⁸. Ces derniers ont fait éclater la patine, la détruisant inexorablement.

L'atmosphère et l'eau de surface sont donc de nouveau en contact avec mon alliage sain. L'attaque de l'alliage reprend, la dissolution du cuivre aussi. Les anions chlorure, localisés au départ sous l'oxyde, sont devenus « actifs ». Là où ma couche rouge d'oxyde du cuivre était toujours présente, ils ont pu mettre en place un processus cyclique de corrosion qui m'a détruite en profondeur. Ce processus pernicieux, car il s'autoreproduit, est une véritable maladie : la maladie du bronze ! Il se développe quand la couche d'oxyde peut maintenir les chlorures confinés au contact de l'alliage. Mais ces chlorures, en ne formant pas de composés stables avec les ions métalliques, sont toujours disponibles pour réattaquer l'alliage et créer de nouveaux ions métalliques.

Pour enrayer ce phénomène qui me mine, il faudrait d'abord éliminer les anions chlorure⁹, stabiliser mes composés de corrosion puis me maintenir dans un environnement relativement sec d'humidité relative inférieure à 45 % environ. Pensez-y !

Mais heureusement un individu, responsable de mon existence, a eu l'idée de me regarder. Et alors, il m'a comprise ! Il va me restaurer...

**SI JE FAISAIS LE BILAN DE MA VIE,
QUE FAUDRAIT-IL RETENIR ?...**

J'ai eu différentes phases dans ma vie, qui sont représentées sur la figure 8, séparées par de grands événements : le jour de ma fabrication où je suis enfin devenue un objet fini, le jour de mon abandon, le jour de ma découverte, le jour où vous me voyez maintenant. À chaque étape, j'ai subi de multiples altérations mécaniques ou physico-chimiques qui ont modifié, plus ou moins, ma surface et ma forme.

D'une façon générale, comme tous les bronzes, dès que je suis dans un environnement naturel (ici : atmosphère ou sol) je réagis avec cet environnement. Dans mon cas, la plus importante altération est due à la corrosion subie dans le sol. Les produits de corrosion qui composent ma pa-

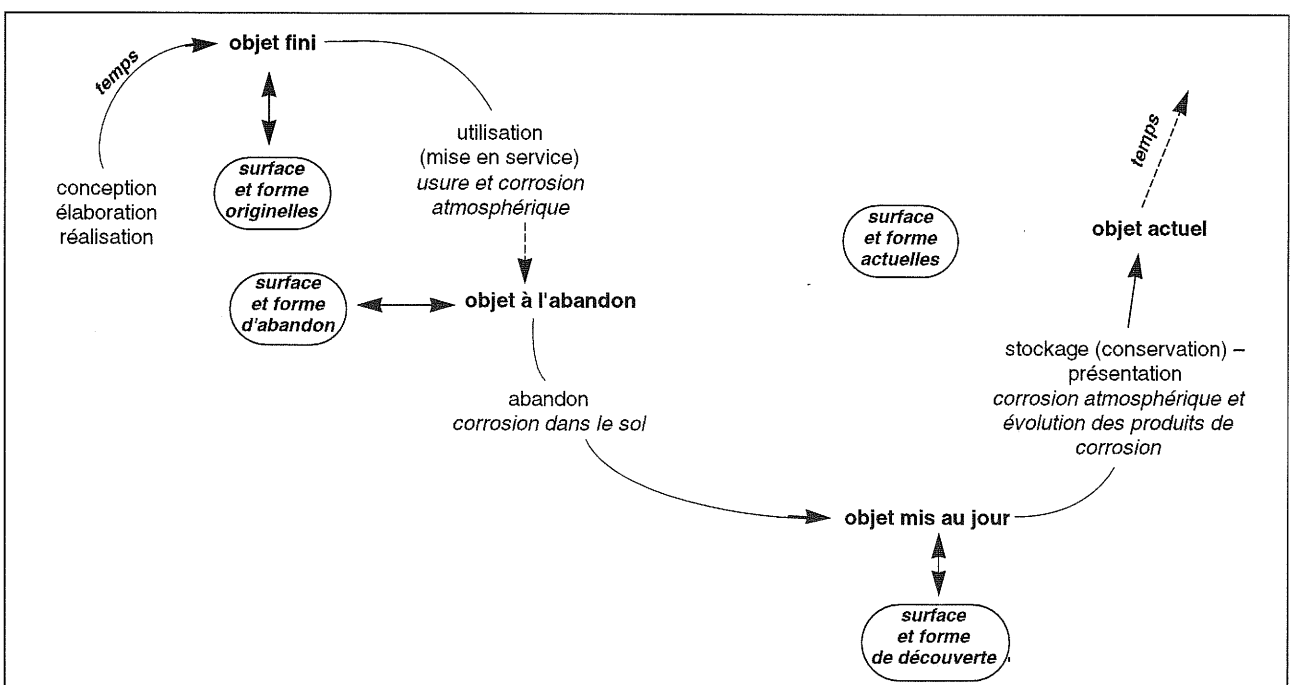


Figure 8 : schéma des différentes phases subies par un matériau métallique ancien au cours du temps.

tine sont la réponse de mon alliage aux attaques de l'eau et espèces chimiques du sol. Et qui dit corrosion des bronzes, dit dissolution du cuivre : plus l'agressivité du milieu corrosif envers l'alliage sera importante, plus la quantité de cuivre dissous sera élevée.

Selon la force de l'attaque entre mes différentes parties et le sol, plusieurs structures de produits de corrosion se sont mises en place. D'un point de vue pratique, ma surface présente deux sortes d'endroits altérés :

- les zones où il y a eu fossilisation de ma surface, avec ou sans dépôt par-dessus (dépôt de terre, croûte brune ou verte... généralement faciles à enlever),
- et celles où il y a eu destruction de ma forme d'abandon (tranchant et douille principalement). J'ai alors des excroissances ou des érosions qui ont détruit ma surface d'abandon (bubons, crevasses, croûtes, structures lamellaires, pulvérulences...).

Ces deux types d'altération ont des structures différentes dont les grandes caractéristiques ont été données sur le schéma de la figure 7.

Autrement dit, la corrosion d'un bronze se traduit, d'abord, par une dissolution d'une certaine quantité de cuivre. Ce cuivre (sous forme d'ions) peut, soit se redéposer sur la surface, soit partir dans l'environnement corrosif. Et, selon la force de l'attaque, qui dépend de multiples facteurs tant de l'environnement corrosif que du matériau métallique, plusieurs structures de corrosion se mettent en place. Celles, fossilisées, qui préservent la structure à l'abandon ou celles, foisonnantes, qui la détruisent. La corrosion se ralentira puis s'arrêtera d'elle-même dès que les couches de corrosion auront atteint une certaine épaisseur, barrage contre l'intrusion des espèces corrosives du sol vers l'alliage. Il ne faut donc pas considérer l'altération (la patine) comme un signe d'ancienneté d'un bronze de plusieurs siècles, car l'épaisseur de l'altération ne dépend pas de l'âge, mais de la force de l'attaque et de la porosité des composés de corrosion.

Enfin, la maladie du bronze est liée à de mauvaises conditions de conservation (humidité relative trop élevée). Elle se développe quand il y a la présence à la fois d'une couche d'oxyde de cuivre

rouge et d'anions chlorure sous la couche d'oxyde. Elle est due à la pénétration d'eau et d'oxygène à travers les couches de corrosion. Elle se manifeste par la formation de produits vert clair volumineux qui font exploser les couches de corrosion et donc la surface. Elle peut également conduire à un processus qui s'autoreproduit, une corrosion cyclique interne : la maladie du bronze. Pour arrêter cette maladie, il faut désamorcer l'action des chlorures confinés sous l'oxyde de cuivre rouge. Cela n'est pas toujours matériellement possible, surtout quand il faut préserver la surface et donc les structures de corrosion. Heureusement, plusieurs techniques d'extraction des chlorures sont utilisées tant à titre curatif que préventif (électrolyse, solution chimique contenant un inhibiteur de corrosion...).

Enfin, le meilleur remède pour me conserver est de me stocker dans un endroit constamment sec, avec un taux d'hygrométrie contrôlé, inférieur à 45 %.

REMERCIEMENTS

Merci à Kateri France MORIN, Florence DUSSERE, Anne BEAUDOIN et Régis BERTHOLON pour leur intérêt, avis et soutien.

NOTES

1. comme par exemple la chalcopryrite, qui est un minéral classique où le cuivre est associé au soufre et au fer, et dont la formule chimique est CuFeS_2 . À l'âge du bronze, d'autres minerais du cuivre étaient aussi exploités, comme par exemple le minéral communément appelé fahlerz ou cuivre gris. Celui-ci contient en faible quantité les éléments argent et antimoine, qui se retrouvent en quantité infime, sous forme de traces, dans la composition du métal élaboré.
2. notamment la cassitérite, oxyde de très grande dureté, qui se trouve souvent sous forme de paillettes dans du sable de rivière.
3. En fait pour l'étain, il semblerait que cela ne soit pas aussi simple que la hache veuille le laisser entendre. La question de savoir si il y avait des lingots d'étain ou seulement de la

cassitérite que l'on pouvait rajouter telle quelle au cuivre en fusion demeure toujours non résolue !

4. en pratique, il faut savoir que tous les ions métalliques produits sont systématiquement hydratés. Ainsi pour l'étain et le cuivre, on pourrait écrire :
 $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_n]^{4+}$ et $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$
avec $n = 4$ à 6 .
5. il s'agit essentiellement de la cuprite ou oxyde cuivreux (Cu_2O).
6. il s'agit de composés basiques des ions Cu^{2+} : hydroxycarbonates en milieu riche en ions carbonate (p.ex. la malachite : $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$), hydroxychlorures en milieu chloruré (p.ex. l'atacamite : $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), hydroxysilicates en milieu riche en silicates (p.ex. la chryso-colle : $\text{Cu}_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)... Ces composés du cuivre sont très volumineux par rapport à l'alliage de base.
7. il s'agit d'une réaction de type :
 $2\text{CuCl} + 2\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$
8. En effet, le composé $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (atacamite) a une masse volumique beaucoup plus importante que l'oxyde de cuivre rouge (cuprite), il aura donc tendance à faire éclater la surface en se formant.
9. Il existe plusieurs méthodes pour éliminer les chlorures, lesquelles sont décrites dans des ouvrages spécialisés. Vu l'état de la hache, un nettoyage chimique simple avec un complexant du cuivre (du genre sesquicarbonate de sodium), puis une stabilisation de l'altération par un bain d'alcool avec un inhibiteur de corrosion du type benzotriazole (BTA) serait envisageable. Le problème serait de savoir si les chlorures ont bien été « désactivés ». Mais, c'est un autre sujet qu'il faudra un jour approfondir.

SI VOUS VOULEZ EN SAVOIR PLUS...

...sur la métallurgie ancienne :

TYLECOTE R. F., *The early history of metallurgy in Europe*. Londres : Ed. Longman, 1987.

...sur les structures et propriétés d'un métal et de ses alliages :

BARRALIS J., MAEDER G., *Précis de Métallurgie : Élaboration, structures-propriétés et normalisation*. Paris : Ed. Nathan, 1983.

...sur le principe de la corrosion des bronzes archéologiques :

ROBBIOLA L., FIAUD C., « Apport de l'analyse statistique de la composition des produits de corrosion à la compréhension des processus de dégradation des bronzes archéologiques », *Revue d'Archéométrie*, 16 (1992), pp. 109-119.

ROBBIOLA L., FIAUD C., « Corrosion structures of long-term burial Cu-Sn alloys. Influence of the selective dissolution of copper, in Control of copper and copper alloys oxidation », *Éditions de la Revue de Métallurgie*, Paris, n°6 (1993), pp. 157-162.

...sur la nature des « patines nobles » :

ROBBIOLA L., FIAUD C., HARCH A., « Characterization of passive layers of bronze patinas (Cu-Sn alloys) in relation with the tin content in the alloy », dans *Modifications of Passive Films*. Londres : The Institute of Materials, Europ. Fed. of Corr., n° 12 (1994), pp. 150-154.

...sur la conservation et la restauration des matériaux archéologiques :

BERTHOLON R., RELIER C., « Les métaux archéologiques », dans BERDUCOU M.-C. (coord.), *La conservation en archéologie*. Paris : Masson, 1990, pp. 163-221.

L'AUTEUR

Luc Robbiola est docteur en sciences de l'Université Pierre et Marie Curie (1990), spécialité métallurgie (corrosion des bronzes archéologiques), et diplômé de la Maîtrise de sciences et techniques de Conservation-restauration des biens culturels de l'Université Panthéon-Sorbonne (1985).

CNRS, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris, France.