CULTURE - SCIENCE - TECHNIQUE

Alliage

Pour citer cet article :

Marc Aucouturier,
" Métallurgie du Patrimoine et Science des surfaces ",
Alliage, n°53-54 - Décembre 2003, ,
mis en ligne le 07 août 2012.
URL : <http://revel.unice.fr/alliage/index.html?id=3665>

[Voir l'article en ligne](#)

AVERTISSEMENT

Les publications du site REVEL sont protégées par les dispositions générales du Code de la propriété intellectuelle.

Conditions d'utilisation - respect du droit d'auteur et de la propriété intellectuelle

L'accès aux références bibliographiques et au texte intégral, aux outils de recherche ou au feuilletage de l'ensemble des revues est libre, cependant article, recension et autre contribution sont couvertes par le droit d'auteur et sont la propriété de leurs auteurs.

Les utilisateurs doivent toujours associer à toute unité documentaire les éléments bibliographiques permettant de l'identifier correctement et notamment toujours faire mention du nom de l'auteur, du titre de l'article, de la revue et du site Revel. Ces mentions apparaissent sur la page de garde des documents sauvegardés sur les postes des utilisateurs ou imprimés par leur soin.

L'université de Nice-Sophia Antipolis est l'éditeur du portail REVEL @Nice et à ce titre détient la propriété intellectuelle et les droits d'exploitation du site.

L'exploitation du site à des fins commerciales ou publicitaires est interdite ainsi que toute diffusion massive du contenu ou modification des données sans l'accord des auteurs et de l'équipe Revel.

Métallurgie du Patrimoine et Science des surfaces

Marc Aucouturier

Ingénieur civil des mines (Ecole des Mines de Paris), Directeur de Recherche émérite au CNRS, Centre de recherche et de restauration des Musées de France.

fr

135-144

Le traitement de surface des métaux en art est un concept plurimillénaire. Sans remonter à l'âge de la pierre polie, première apparition d'un traitement volontaire de surface d'un matériau, la nécessité de polir, ou brunir, les objets métalliques destinés à paraître aux yeux des hommes s'est certainement manifestée dès les débuts de l'âge du cuivre, (entre le IX^e et le VII^e millénaire avant J.-C. suivant les régions) et de celui de l'or (vers le V^e millénaire). L'apparition du bronze, et plus généralement l'émergence de la notion d'alliages (vers le III^e millénaire) ont très vite incité artistes et artisans à tirer parti des possibilités de polychromie qu'autorisaient les mélanges de métaux, mais aussi tenter de modifier l'apparence de leurs œuvres, soit par des revêtements (dorure à la feuille, argenture, étamage), soit par des incrustations et des damasquinures, soit encore par des traitements chimiques appropriés : dorure par déplétion superficielle des alliages cuivre-or ou argenture par déplétion d'alliages argent-plomb (voir l'article de Benoît Mille et al.), ou bien patines chimiques (voir plus loin). Et cette science n'a cessé de se perfectionner, comme en témoignent les bronzes de Corinthe patinés en noir ou brun, ou peut-être aussi dorés par déplétion et réputés dans tout le monde romain, les dorures au mercure connues dès l'époque gallo-romaine et employées jusqu'au XIX^e siècle, les aciers de Damas à la surface veinurée, jusqu'à nos œuvres artistiques ou architecturales modernes qui font appel à des traitements multiples et raffinés.

Le rôle du scientifique par rapport à cette richesse artistique va donc être d'essayer de retrouver les démarches et techniques ayant mené les artisans à tant de beauté ; mais il est aussi d'identifier et comprendre les altérations des traitements et des surfaces au cours du temps, pour retrouver, si possible, l'aspect des œuvres au moment de leur conception ; il est enfin de proposer des moyens de préserver les surfaces de ces œuvres pour les générations futures. Ce travail ne peut s'effectuer qu'en partenariat entre conservateurs et historiens d'art ou archéologues, d'une part, laboratoires d'autre part. Les uns possèdent la connaissance de l'histoire de l'œuvre et de sa situation dans l'ensemble patrimonial qui les concerne ; ils ont pour principal souci de compléter cette connaissance et de documenter le mieux possible la lecture des œuvres ; les autres doivent décortiquer la nature des traitements, les procédés employés, les mécanismes d'altération, le progrès des techniques, l'action des agents extérieurs, celle des procédés de restauration. Pour cela, le scientifique dispose maintenant de moyens de caractérisations puissants et modernes, il peut tenter des reconstitutions en laboratoire, mais est amené à toucher l'œuvre, voire, éventuellement, à en prélever une petite partie. Il doit donc négocier avec le conservateur, qui ne voit pas toujours d'un bon œil les risques d'atteinte à l'intégrité de l'objet encourus du fait de l'intervention du laboratoire. Il s'agit d'un véritable contrat : jusqu'à quel point les caractérisations de laboratoire peuvent-elles, en employant des moyens d'analyse non destructifs, répondre aux attentes du conservateur, de l'historien d'art ou de l'archéologue ? À quel prélèvement le conservateur est-il prêt à consentir pour répondre à une interrogation essentielle à la compréhension de l'œuvre et de son histoire ? Nous voyons ainsi que la démarche de recherche en science des surfaces du patrimoine est fondamentalement différente de celle du métallurgiste classique. Nous allons tenter d'illustrer cette démarche par un ou deux exemples tirés des travaux du Centre de Recherche et de Restauration des musées de France.

Les bronzes noirs : de l'Égypte antique aux Shakudo japonais

Parmi les traitements de surface des objets métalliques, nous savons que les traitements chimiques volontaires, les patines,¹ ont très tôt été utilisés pour colorer les objets et les incrustations en alliage de cuivre. L'une de ces recettes, la plus étudiée par les archéologues des métaux (cf référence 1), consiste à oxyder chimiquement un alliage cuivre-or à faible teneur en or, contenant parfois aussi de l'argent, pour faire apparaître une coloration pouvant aller du noir profond au brun. L'intérêt des travaux sur ce type de patine est que le procédé, attesté depuis l'Égypte antique dès la XVIII^e dynastie (1500 avant J.-C., et même sans doute bien avant, au Moyen Empire), est apparu aussi à Mycènes au second millénaire avant J.-C., puis s'est propagé (ou a été réinventé ?) dans le monde romain sous l'appellation de « bronzes de Corinthe » au premier millénaire avant J.-C., pour réapparaître au Japon au XIV^e siècle où il est encore utilisé pour patiner en noir des gardes d'épées ou les incrustations d'objets d'art divers en alliage *Shakudo*. Les chercheurs signalent même la présence de tels alliages Cu-Au patinés en noir en Inde au 1^{er} millénaire avant J.-C. et en Chine au 1^{er} millénaire après J.-C.

Figure 1

Quelques objets faisant apparaître des bronzes patinés noirs

La figure 1 montre quelques-uns des objets élaborés à différentes époques et en différents lieux. L'universalité historique et géographique est donc la caractéristique la plus passionnante de ce procédé. Sa nature physico-chimique ne l'est pas moins : cette patine noire est formée de cuprite (oxyde de cuivre Cu_2O), dont la couleur naturelle est rouge, et la présence d'or dans l'alliage de base est nécessaire à la coloration noire désirée, et à l'adhérence de la couche (cf. référence 2).

En laboratoire, nous avons pu fournir quelques précisions sur la composition et la structure de ces patines, tout en expérimentant la démarche décrite ci-dessus de différenciation entre caractérisation non destructive et intervention destructive. Partant d'un *Tsuba* japonais tel que celui de la figure 1, pour lequel il n'est donc pas possible d'envisager des analyses destructives, mais aussi d'échantillons en alliage cuivre-or modernes et patinés volontairement par procédés thermique ou chimique, il a été possible de préciser quels types d'informations sur la structure et la composition de la patine et de son substrat métallique il est possible d'obtenir sans prélever ni couper les échantillons.

Figure 2. « Aglaé », accélérateur tandem 2 MV

Faisceau extrait : protons, deutons ou particules alpha.

Les méthodes d'analyse non destructives se sont principalement basées sur l'utilisation de l'accélérateur de particules à faisceau extrait du laboratoire, « Aglaé », qui permet, grâce à la méthode PIXE (*particle-induced X-ray emission*, spectroscopie d'émission X sous faisceau de particules) et aux méthodes RBS (*Rutherford backscattering spectrometry*, spectrométrie de rétrodiffusion élastique des particules de haute énergie) et NRA (*nuclear reaction analysis*, analyse par réactions nucléaires) de fournir d'une part la composition globale des couches de surface, d'autre part la distribution des éléments dans ces couches (cf. référence 3).]. La structure et la nature de ces mêmes couches ont été obtenues par diffraction des rayons X (DRX), également de façon non destructive.

Figure 3. Construction de la méthodologie de caractérisation non destructive

(les sigles sont explicités dans le texte).

Figure 4

Résultats des caractérisations de différents types de patines noires sur un alliage Cu-4 % Au et sur un *Tsuba* japonais authentique.

Succession des couches superposées

Ténorite = oxyde CuO , cuprite = oxyde Cu_2O , nantokite = chlorure CuCl .

La figure 3 résume la démarche expérimentale adoptée, et la figure 4 le résultat des caractérisations. On y voit que l'or du substrat est présent et même enrichi dans la couche de patine, uniquement pour l'échantillon patiné chimiquement en laboratoire et pour l'échantillon authentique,

¹. Le mot patine a de multiples significations. Nous le réservons ici aux traitements chimiques volontaires d'une surface métallique, destinés à en modifier l'aspect et la couleur par création d'une couche oxydée.

mais pas dans l'échantillon patiné thermiquement. Pour aller plus loin dans la connaissance des épaisseurs vraies des couches et de la distribution fine des éléments en profondeur, il a fallu recourir à des méthodes destructives : les échantillons de laboratoire et un fragment de *Tsuba* sacrificable ont été découpés et observés en coupe au microscope électronique à balayage et aussi analysés par spectrométrie de masse d'ions secondaire (SIMS). Seule cette dernière technique a permis de montrer avec certitude que la couche de chlorure en surface de l'échantillon chimique moderne ne contient pas d'or. La couche noire obtenue thermiquement, elle, est facile à reconnaître : constituée de ténorite (CuO) et non de cuprite (Cu₂O), elle ne contient pas d'or. Celui-ci a pu migrer vers le substrat pendant l'oxydation ; il y est d'ailleurs enrichi sur le premier micron.

Ainsi, seule la patine authentique n'est constituée que de cuprite enrichie en or. Voilà donc proposées des pistes pour reconnaître les véritables bronzes noirs. Quant au rôle exact de l'or pour transformer la cuprite rouge en couche noire, il reste à en élucider les mécanismes physiques.

Le bronze doré au mercure, une technique ancienne, des altérations complexes

Figure 5. L'atelier de dorure (d'après l'*Encyclopédie de Diderot et d'Alembert*)

1, ouvrier qui fait cuire ; 2, baquets à dérocher ; 3, pierre à broyer ; 4, ouvrier qui avive ; 5, ouvrier qui charge ; 6, gratte-bosse ; 7, ouvrier qui met en couleur ; 8, ouvrier qui brunit ; 9, ouvrier qui fait bleuir.

Apparemment inventée par les Chinois au II^e ou III^e avant J.-C. (cf. référence 4), apparue dans le monde occidental à l'époque romaine (vers le II^e siècle après J.-C.), la technique de dorure utilisant l'amalgame de mercure a été utilisée jusqu'au XIX^e siècle, date de son interdiction pour des raisons sanitaires. Sans en détailler les étapes (figure 5, cf. référence 6), mentionnons simplement qu'il s'agit de dissoudre de l'or dans du mercure (formation de l'amalgame), d'appliquer ce mélange liquide sur la pièce à dorer (en cuivre, argent, laiton, bronze) préalablement dérochée (attaquée à l'acide), puis de faire évaporer le mercure par chauffage aux environs de 400° C, laissant ainsi en surface une couche d'or fine, que l'on brunit pour l'égaliser et la polir.

La plupart des objets d'art dorés des périodes historiques l'ont été par cette technique, et lorsqu'une telle pièce est apportée au laboratoire pour en vérifier l'état, il n'est évidemment pas question de découper une partie pour observer l'interface de la couche d'or et du substrat. Or, nous avons pu constater que cette interface risque bel et bien d'être altérée par des produits de corrosion de l'alliage sous-jacent, qui ont pu se propager grâce au caractère poreux du film d'or ou à partir de zones dédorées par les nettoyages successifs de l'œuvre. Ces produits de corrosion, intrinsèquement dangereux, peuvent en outre être dissous lors d'un nettoyage trop énergique de la pièce par des solvants puissants, laissant ainsi le film d'or sans support et donc très fragile. Il est donc très important de pouvoir détecter, de façon totalement non destructive, la présence d'une telle corrosion. La figure 6 montre quelques-uns des objets soumis à ce genre d'examen (cf. référence 7).

Figure 6.

Quelques objets en cuivre ou en laiton dorés à l'amalgame de mercure.

C'est une fois de plus grâce à l'emploi des méthodes d'analyse par particules de haute énergie à l'accélérateur Aglaé qu'a été résolu le problème (cf. référence 7). La figure 7 montre, par exemple, les spectres RBS obtenus sous faisceau de protons de 3 MeV en différentes zones des pièces de la Couronne de lumière de Hildesheim représentée sur la figure 6. La lecture de ces spectres est complexe et nécessite l'emploi de logiciels de simulation appropriés ; elle démontre cependant sans ambiguïté que *sous* la couche d'or authentique (XI^e siècle), pourtant épaisse pour ce type de technique (de deux à quatre microns) donc très soigneusement élaborée, peut exister par endroits (heureusement peu nombreux et très localisés) une couche oxydée s'étendant en profondeur sur plusieurs microns. Par ailleurs, sur les parties restaurées au début du XX^e siècle, la couche d'or est beaucoup plus fine (moins de un micron) et ne contient pas de mercure, révélant un procédé de dépôt différent et moderne, la dorure électrolytique. Pour d'autres œuvres, l'extension de la corrosion cachée était bien plus importante. L'analyse non destructive a donc apporté deux

informations : l'existence de la corrosion, mais aussi l'épaisseur du film d'or et le procédé employé pour l'élaborer.

Figure 7

Spectres RBS sous protons de 3 MeV expérimentaux et stimulés en différents points des pièces de la couronne de Hildesheim.

Pour valider ce type d'observation et vérifier l'action des produits de nettoyage sur les produits de corrosion, on a dû recourir à des études destructives. Pour cela, le laboratoire a pu sacrifier des fragments d'un autre œuvre, fournis par le Laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH) : il s'agit d'un lustre de la cathédrale de Reims, fabriqué au XIX^e siècle en laiton doré (figure 8) et fortement endommagé lors de l'incendie de cette cathédrale au cours de la première guerre mondiale. Le fragment montré sur la figure 8 a de plus subi au LRMH des essais de nettoyage, soit par un solvant puissant (citrate d'ammonium), soit au laser sur différentes zones. Les diverses zones de la pièce ont été analysées par la méthode RBS (figure 9), qui met en évidence pour la zone non nettoyée une très importante corrosion sous la couche d'or (elle-même beaucoup plus fine ici que dans le cas précédent, bien qu'élaborée elle aussi grâce à la méthode au mercure). L'analyse de la zone nettoyée par le citrate confirme bien qu'un tel solvant peut dissoudre les produits de corrosion, laissant la couche d'or de surface extrêmement fragilisée puisque sans support entre elle et le substrat. Le nettoyage au laser, moins efficace pour l'aspect final, a cependant l'avantage de ne pas dissoudre les produits de corrosion, dont le maintien reste un moindre mal, pour ne pas risquer de déstabiliser le film d'or.

Figure 8

Fragment d'un lustre (XIX^e siècle) de la cathédrale de Reims.

Figure 9

Spectres RBS expérimentaux et stimulés sur les différentes zones du fragment présenté figure 8.

Cette fois-ci, il était possible de découper le fragment pour observer les différentes zones en coupe transversale au microscope électronique à balayage. Ces observations ont confirmé en tous points ce que laissaient supposer les analyses par RBS : présence d'une couche de corrosion très importante sous l'or dans les zones non nettoyées, disparition de ces produits de corrosion en laissant un vide à l'interface pour les zones nettoyées au citrate, préservation de ces produits dans les zones nettoyées au laser. La diffraction de rayons X a, elle, montré que les produits de corrosion cachés étaient principalement constitués de cuprite Cu_2O .

Ces analyses en laboratoire s'avèrent donc maintenant un outil indiscutable pour déceler de façon non destructive une altération cachée des œuvres en bronze doré à l'amalgame, et surtout, mettre en garde les restaurateurs contre un nettoyage trop sévère des œuvres ainsi altérées par des solvants trop puissants, qui pourraient déstabiliser la dorure dans des zones où elle est encore en bon état apparent. Elles apportent de plus d'importantes informations relatives aux épaisseurs de film d'or, son procédé d'élaboration, son authenticité.

Conclusion

Un objet d'art doit une bonne part de sa valeur à son aspect superficiel. Ceci est vrai bien entendu pour les objets archéologiques, même si une partie de leur attrait au yeux du grand public réside dans les altérations de surface témoignant de leur âge et de l'histoire qu'ils ont vécue postérieurement à leur création et à leur usage. En tout état de cause, les caractérisations de surface des objets du patrimoine sont une étape nécessaire pour toute étude et pour la plupart des stratégies de restauration.

Nous pensons avoir montré que de telles caractérisations exigent un passage par les méthodes d'analyse non destructives. Ces méthodes, au point de développement où elles sont parvenues actuellement, apportent beaucoup d'informations précises sur la nature, la structure, la composition des couches superficielles, et sur les profils en profondeur à partir de la surface exposée à la vue, et ceci sans qu'il soit nécessaire de risquer une quelconque intrusion, même sous forme de micro-prélèvement. Nous avons pris pour exemple les analyses par faisceaux d'ions de haute énergie et la

diffraction de rayons X, mais il existe d'autres moyens d'analyse, comme les spectroscopies infrarouges et Raman, actuellement en plein développement quant à leurs applications aux œuvres du patrimoine. Ces dernières donnent accès à la nature des composés de l'extrême surface, le plus souvent responsables de l'aspect final de l'œuvre. On peut également citer les mesures photospectrométriques, qui rendent compte de la couleur des surfaces et de son évolution avec le temps ou les traitements. C'est en général seulement par la conjonction d'emploi de méthodes multiples que le scientifique sera en mesure de répondre aux questions posées par le conservateur, l'historien d'art, l'archéologue ou le restaurateur ; il n'existe pas de méthode miracle d'analyse, et les résultats obtenus par chacune d'entre elles soulèvent souvent plus de questions qu'ils n'en résolvent. En revanche, les faisceaux de résultats obtenus par plusieurs méthodes en combinaison deviennent précis et démonstratifs.

Il reste que les analyses non destructives au sens strict ne répondront jamais à toutes les questions posées. Nous savons, par exemple, que pour connaître très précisément la composition de l'alliage de base qui a servi à fabriquer un objet, dont la surface est cachée à l'œil par une patine, un revêtement ou une couche de corrosion il faudra prélever un peu de métal sain (quelques milligrammes suffisent, par micro-forage) pour faire subir à ce micro-prélèvement une analyse chimique complète et précise. De même, les épaisseurs de couches superficielles données dans les exemples précédents sont des valeurs approximatives, qui ne tiennent pas compte d'une porosité, pourtant très probable, de ces couches. Rien ne peut actuellement remplacer l'examen au microscope optique ou électronique d'une coupe transversale, par essence destructive, pour obtenir l'information la plus précise sur ces épaisseurs.

Ainsi, la science des surfaces vient-elle compléter les outils de notre connaissance et de notre action au service de la métallurgie des œuvres du patrimoine culturel et artistique.

Les travaux scientifiques sont toujours des travaux d'équipes. Les exemples relatés ici sont issus de collaborations avec : Benoît Mille, Thierry Borel, Joseph Salomon, Dominique Bagault, Davis Bourgarit, Dominique Robcis au C2RMF Annick Texier, au Laboratoire de recherche des monuments historiques Anna Zymła à l'École centrale de Paris.

P. Craddock, A. Giunla-Mair, « Hsmn-Km, Corinthian bronze, Shakudo : Black-patinated Bronze in the Ancient World », in *Metal Plating and Patination*, S. La Niece, P. Craddock eds., Butterworth, London, 1993, pp. 101-127.

R. Murakami, « Japanese traditional alloys », in *Metal Plating and Patination*, S. La Niece, P. Craddock eds., Butterworth, London, 1993, pp. 85-94.

E. Ioannidou, D. Bourgarit, T. Calligaro, J-C. Dran, M. Dubus, J. Salomon, P. Walter, « RBS and NRA with external beams for archaeometric applications », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 161-163, 2000, 730-736.

A. Oddy, « Gilding of metals in the old world », in *Metal Plating and Patination*, S. La Niece, P. Craddock eds., Butterworth, London, 1993, pp. 171-181.

D. Diderot, J.-L. d'Alembert, *Encyclopédie ou dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers*, 1751-57, Chez Briasson, Paris, vol. 5, p. 11.

M. Aucouturier, A. Zymła, B. Mille, A. Texier, D. Bourgarit, « Alteration at the gold/substrate interface for mercury-gilded copper-based items from cultural heritage », *ART 2002, 7th International Conference on Non-destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage*, Antwerpen, 2-6 juin 2002, (CD-ROM disponible).