



# New contribution to the study of corrosion mechanisms of outdoor bronzes: characterization of the corroding surfaces of Rodin's bronzes

Luc Robbiola, Loïc-P Hurtel

## ► To cite this version:

Luc Robbiola, Loïc-P Hurtel. : Nouvelle contribution à l'étude des mécanismes de corrosion des bronzes de plein air : caractérisation de l'altération de bronzes de Rodin. Mémoires et Etudes scientifiques Revue de Métallurgie, 1991, 88 (12), pp.809-823. <hal-00538986>

**HAL Id: hal-00538986**

**<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00538986>**

Submitted on 23 Nov 2010

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Nouvelle contribution à l'étude des mécanismes de corrosion des bronzes de plein air : caractérisation de l'altération de bronzes de Rodin

L. Robbiola \*, L.-P. Hurtel \*\*

\* CNRS - URA 216, Laboratoire de Corrosion de l'ENSCP, Paris

\*\* LRMF, Palais du Louvre, Paris

**Afin d'établir le degré de dégradation des bronzes de Rodin exposés en plein air, la caractérisation des surfaces corrodées a été réalisée sur un ensemble de statues situées dans les jardins du Musée Rodin à Paris et à Meudon. Il existe un comportement général à la corrosion des bronzes (alliages Cu-Sn) de plein air qui se traduit par la formation de différents types d'altération de surface. Ces derniers sont principalement fonction des modes d'action de l'eau en surface ; l'importance des effets décupants des eaux de pluie est mise en évidence. Un schéma général de la formation des « patines » des bronzes de plein air est alors proposé. Les données obtenues sont ensuite discutées dans l'optique de leur conservation-restauration : diagnostic des états de surface et traitements à appliquer.**

## ■ INTRODUCTION

La vision des statues en bronze exposées en plein air, dont les socles présentent de nombreuses traînées vertes de sels de cuivre, illustre quotidiennement le problème de leur dégradation. Cette dernière, de plus en plus marquée, nécessite pour l'enrayer une connaissance approfondie des processus de corrosion. Dans ce contexte, la conservation-restauration des œuvres en bronze d'Auguste Rodin ayant été envisagée par le Musée Rodin, la caractérisation des surfaces corrodées

a été conduite dans le double but d'établir un diagnostic des altérations pour les futurs traitements de conservation et d'accroître la compréhension des mécanismes de corrosion des bronzes, base indispensable pour déterminer l'efficacité des nouveaux procédés d'intervention. En effet, si les traitements actuels de restauration permettent de redonner une lisibilité, ils sont souvent insuffisants pour enrayer la dégradation à bref ou moyen terme.

Cette étude a porté sur une sélection de six œuvres en bronze de Rodin. Un examen visuel systématique a tout d'abord été conduit afin de déterminer les différents types d'altération de surface. Des produits de corrosion, caractéristiques de chaque type de surface, ont ensuite été prélevés par grattage mécanique, puis analysés à l'aide de différentes techniques — spectrométrie à sélection d'énergie (EDS)\*, diffraction des rayons X et, pour quelques échantillons, analyses par protons induisant l'émission de rayons X (PIXE)\*\* et par spectrométrie d'émission dans l'ultraviolet.

Pour chaque œuvre, l'alliage sain a également été analysé à partir de prélèvements mécaniques.

Il ne nous a pas été possible d'effectuer de coupes métallographiques afin de déterminer la microstructure de l'alliage et des couches de corrosion, ni d'examiner l'intérieur des statues afin d'en évaluer l'état.

## Présentation des œuvres étudiées

Six monuments de Rodin ont été sélectionnés. Exposés en atmosphère urbaine dans les jardins du Musée Rodin à Paris et à Meudon (près de Paris), ils n'ont subi aucune restauration antérieure. Il s'agit d'œuvres majeures de l'artiste (tabl. I).

Réalisées par la fonderie d'Alexis Rudier entre les années 1880 et 1920, les bronzes sélectionnés sont de dimensions importantes et, mise à part la Défense (N° 2 du tableau I), ils ne présentent pas de traces de dorure. Ce cas particulier de dorure ne sera pas développé ici.

Manuscrit reçu le 21 avril 1991, bon à publier le 16 octobre 1991.

\* EDS : Energy Dispersive Spectrometry

\*\* PIXE : Proton Induced X-Ray Emission

# New contribution to the study of corrosion mechanisms of outdoor bronzes : characterization of the corroding surfaces of Rodin's bronzes

L. Robbiola \*, L.-P. Hurtel \*\*

\* CNRS - URA 216, Laboratoire de Corrosion de l'ENSCP, Paris

\*\* LRMF, Palais du Louvre, Paris

The aim of this work was to improve the knowledge of deterioration processes of outdoor bronze monuments exposed to an urban atmosphere. Since increasing in air pollution (sulphur and nitrogen compounds), the attractive natural patinas have often been replaced by very uneven corrosion products and encrustments. Furthermore, these corroded surfaces do not protect the alloy underneath. Previous investigators have shown that outdoor bronzes are undergoing serious corrosive attack. Some of them have observed corrosion rates of the order of 10 to 40  $\mu\text{m}$  per year, much higher than the rates reported on wrought copper alloys ( $\leq 4 \mu\text{m}/\text{yr}$ , even in industrial environments).

We achieved a detailed study of six of Rodin's outdoor bronze statues from the Rodin Museum, localised both in Paris and Meudon (near Paris). All these monuments were cast between 1880 and 1920, in the Alexis Rudier's workshop.

First, a visual examination of each statue was conducted in order to determine the different kinds of altered surfaces. Then, samples of corrosion products, which represent the different kinds of these surfaces, were scraped for analysis. Conjointly, samples of unaltered alloy were removed by drilling to find out the nature of the alloy.

The composition of corrosion products were determined by X-ray diffraction and electron probe microanalysis (EPMA). In order, to confirm the results obtained by EPMA, some samples were also analysed by proton induced X-rays Emission (PIXE). The quantity of analysed matter through PIXE is 1000 to 10000 times higher than the quantity analysed using EPMA.

We can resume the results by the following points :

1. All these monuments have a similar composition. It is a ternary bronze with an average tin and zinc content respectively of 3.6 and 1.3 weight percent.
2. The altered surfaces are heterogeneous in aspect : they can be linked to a specific type of colour — « pale » green, green, black, « mat » black — in relation with their chemical composition and their hardness.
3. These different types of corroded surfaces were commonly observed for all the six outdoor bronzes. The distribution and size on the surfaces are in relation with the surface exposed to rainfall.
4. The analysis of corrosion products highlighted two major groups :
  - a) the compounds with a high tin element content
  - b) the compounds essentially made of copper corrosion products.

In both cases the copper II compounds which have been identified by X ray diffraction are brochantite for a), and antlerite, brochantite and sometimes atacamite for b).

Corrosion products of a) group correspond to « pale » green and black surfaces which were exposed to rainfall, and corrosion products of b) group correspond to green or « mat » black surface which were not directly submitted to the washing effect of rain. We also showed that for pale green areas the weight ratio of Sn/Cu into the corrosion products was in a range of 0.6 to 0.8. This result means that for ten copper atoms, originally in the alloy, nine had been dissolved by the corrosion process in relation with the rain action.

After considering the effect of the water supply and the effect of sulfide compounds which act as the major atmospheric reactives with copper in the case of atmospheric corrosion, a mechanism of the corrosion processes was proposed.

A recent study has shown that the main process of the Cu/Sn corrosion is the selective dissolution of copper, which can be summarized by two steps :

- tin oxidation which gives insoluble compounds, staying in the corrosion products
- copper oxidation and dissolution of copper ions into the corrosive electrolyte (water on surface).

Thus two ways of evolution can be considered :

- 1) If there is a substantial rise in content of the copper ions at the external surface, a layer of corrosion compounds can precipitate on the initial corrosion products. The corrosion rate will be reduced when the layer of copper products will be stable and protective enough. This case corresponds to the unexposed surface to rain.
- 2) If the copper ions amount can't reach a sufficient level to build a surface layer, or if the copper compound layer is not stable, the corrosion products will be a mixture of tin and copper compounds (this corresponds to the case of the surface submitted to rainfall effects). The products are porous and non-protective. The alloy surface will be active to the corrosion process. For each rainfall, the alloy will be submitted to an active dissolution, therefore leading to a cyclic corrosion process which inexorably will conduct to the bronze destruction.

The transformation of the noble patina to a non protective one can be put in mind with two causes. The first one is in relation with the mechanical action of the rain which affects the exposed surface, while the second one is in relation with the acidity of the rain which ends to a transformation of the stable brochantite to a more acidic compound antlerite.

These results are used to establish the state of degradation of outdoor bronze monuments and to verify whether or not a cyclic corrosion process has been engaged. To conclude, some recommendations are given to apply for better conservation treatments of bronze monuments.

TABLEAU I. — Description des prélèvements de surface effectués par grattage mécanique sur six monuments en bronze de Rodin.

TABLE I. — Summary of the surfaces samples taken out by scratching on six of Rodin's bronze monuments.

Oeuvre	n°	couleur	emplacement	remarque(s)
Balzac (N° 1) (PARIS)	11	vert clair	pli du manteau, face avant	pulvérulent, épais
	12	noir mat	sous repli manche droite	compact, dur au grattage
	13	brun	milieu dos	peu épais
	14	noir	extrémité manche gauche	compact, très dur, peu épais
	15	vert clair	base socle, partie horizontale S-E.	pulvérulent, épais
La Défense (N° 2) (PARIS)	21	vert clair	dessus aile gauche, partie horizontale	pulvérulent, épais
	22	noir	idem que 21	compact, très dur
	23	brun+dorure	partie protégée, jonction homme/ange	
	24	noir mat	en dessous du prélèvement 23	compact, dur au grattage
	25	gris clair	base socle, angle S-Ouest	aspect "étamé"
Les Bourgeois de Calais (N° 3) (PARIS)	31	vert clair	dos, bourgeois Jean de Fiennes (J.F.)	pulvérulent, épais
	32	noir mat	face avant dans anfractuosités (J. F.)	compact, dur au grattage
	33	noir	fesse droite (J.F.)	compact, très dur, peu épais
	34	vert	arrière cuisse droite (J.F.)	croûte compacte
	35	vert sombre	auriculaire gauche, Eustache St Pierre	compact
	36	gris clair	socle, au niveau des orteils (E. St P.)	aspect "étamé"
Le Penseur (N° 4) (PARIS)	41	vert clair	base du rocher, milieu face sud	pulvérulent, épais
	42	noir mat	dessus cuisse gauche	compact, dur au grattage
	43	vert	piéd droit et talon gauche	hétérogène
	44	vert	bas-joue gauche, paroi verticale	hétérogène
	45	vert	épaule gauche	compact
	46	brun-rouge	en dessous du prélèvement 45	situé sur l'alliage sain
	47	vert-bleu	dessus crâne, côté gauche	près de défécations d'oiseaux
	48	noir	nuque	compact, dur au grattage
Ugolin et ses enfants (N°5) (PARIS)	51	noir+vert	dessus main droite Ugolin, paroi horiz.	croûte compacte
	52	vert clair	hanche droite Ugolin, paroi verticale	pulvérulent, épais
	53	gris clair	épaule droite Ugolin	éclat quasi métallique
	54	noir	annulaire gauche de l'adolescent	compact, très dur, peu épais
	55	vert clair	main gauche adolescent	peu épais
	56	bleu-gris	chevelure Ugolin, nuque côté gauche	peu épais
	57	jaune-brun	colonne vertébrale Ugolin	pulvérulent, souillures d'oiseaux
	58	vert clair	biceps intérieur droit Ugolin	pulvérulent, épais
Le Penseur (N° 6) (MEUDON)	61	vert clair	dos et nuque	pulvérulent, épais
	62	vert clair	gros orteil gauche et rocher	pulvérulent, épais
	63	brun-rouge	en dessous du prélèvement 62	hétérogène, peu épais
	64	vert	avant-bras gauche, paroi verticale	compact, rugueux
	65	vert	rocher derrière mollet droit	compact, rugueux
	66	gris clair	cuisse gauche et dos	éclat quasi métallique
	67	noir	cuisse droite, paroi horizontale	compact, très dur, peu épais

Par ailleurs, l'épaisseur des parois des statues a pu être estimée à partir de mesures par ultrasons. Elle est en moyenne comprise entre 5 et 12 mm, mais présente de grandes variations en relation avec le modelé de chaque œuvre.

### Méthodes d'analyse

#### *Analyse des produits de corrosion*

##### DIFFRACTION DES RAYONS X

Cette technique d'analyse permet uniquement de déterminer les espèces minérales cristallisées, présentes majoritairement dans chaque prélèvement. La diffraction des rayons X a été réalisée à partir d'une anticathode de fer, à 35 kV et pour une intensité de 12 mA. Les résultats ont été obtenus sous la forme de clichés Debye-Scherrer.

##### MICROSONDE ELECTRONIQUE, SPECTROMETRIE A SELECTION D'ENERGIE

Il s'agit d'une méthode d'analyse élémentaire des éléments de numéro atomique supérieur à 11 présents dans l'échantillon. La limite de détection est de l'ordre de 1000 ppm en moyenne. Les prélèvements des produits de corrosion, déposés sans préparation sur du graphite pur, ont été analysés sous une tension d'accélération des électrons de 20 kV et pour un courant de sonde de 0,6 nA. Le temps d'acquisition corrigé du temps mort est de 150 s. Les analyses ont été effectuées par spectrométrie à sélection d'énergie (EDS). Les résultats semi-quantitatifs ont été obtenus à l'aide d'un système de correction ZAF sans étalon (1), sans considérer les éléments sous forme d'oxydes. Les volumes analysés sont de l'ordre de quelques centaines de micromètres cube. Les résultats, exprimés en pourcentage massique normalisé à 100 % sur l'ensemble des éléments chimiques considérés, seront présentés ici en fonction de la teneur massique du cuivre : pour chaque analyse la teneur en cuivre sera alors considérée comme égale à 1.

##### ANALYSES PAR PROTONS INDUISANT L'EMISSION DE RAYONNEMENT X (PIXE) ET PAR SPECTROMETRIE D'EMISSION DANS L'ULTRAVIOLET

Afin de compléter les résultats obtenus en microanalyse X, nous avons analysé, d'une part, huit prélèvements de produits de corrosion par la méthode PIXE (analyse de l'émission X induite par un bombardement de protons) couplée à un spectromètre à sélection d'énergie (EDS) et, d'autre part, un échantillon par spectrométrie d'émission dans l'UV à plasma d'argon.

Par rapport à la microanalyse X, l'analyse élémentaire par PIXE permet d'obtenir une plus grande précision de la concentration des éléments chimiques de numéro atomique Z supérieur à 11. Elle a été largement décrite dans diverses publications auxquelles nous renvoyons pour plus de détails (2-4). L'analyse a été effectuée sur

le système AGLAE\* (5). Les prélèvements de produits de corrosion ont d'abord été mis sous forme de pastille avant d'être soumis sous vide ( $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  torr) à un bombardement de protons d'énergie 1,0 MeV pour l'analyse des éléments allant du sodium au zinc, puis d'énergie de 3,0 MeV pour l'analyse des éléments allant du fer au cadmium. Les éléments Fe, Ni, Cu et Zn ont permis d'étalonner les deux spectres l'un par rapport à l'autre. Le volume d'analyse est de plusieurs millimètres cube. Les résultats sont donnés en % massique élémentaire et normalisés par rapport au cuivre.

L'analyse élémentaire par spectrométrie d'émission a été conduite sur un seul prélèvement. La quantité de matière analysée est de 10 mg. Cette méthode nous a permis de doser avec une précision de l'ordre de 10 ppm à 1 ppm, les éléments chimiques de numéro atomique supérieur à 20. Les résultats sont des concentrations massiques absolues, obtenues à partir de solutions étalons de composition connue.

#### *Analyse du matériau métallique non altéré*

La composition globale des alliages de chacune des œuvres a été déterminée à partir de prélèvements mécaniques effectués par forage à l'aide d'une mèche en acier de 1 mm de diamètre montée sur une mini-perceuse. La poudre métallique obtenue, de l'ordre de 20 mg, a été ensuite mise sous forme de pastille pour être analysée par la méthode PIXE comme précédemment.

## ■ RESULTATS

### Nature de l'alliage sain

Les six œuvres étudiées ont une composition similaire. Il s'agit de bronzes ternaires comprenant en moyenne 3,6 % d'étain et 1,3 % de zinc en masse. Ces bronzes faiblement alliés, tous fondus par Alexis Rudier à Paris, entre les années 1880 et 1920, semblent correspondre à une technique d'atelier bien définie.

### Examen visuel des surfaces

Nous retrouvons, sur les monuments étudiés, les aspects typiques de bronzes exposés à l'atmosphère urbaine déjà observés et décrits par de nombreux auteurs (6-10). Les surfaces sont d'aspect hétérogène, et peuvent se définir par leur couleur dominante (6) : vert clair, verte, noire, et plus rarement gris clair « étamé ». Sur chaque œuvre, l'étendue et la répartition de ces différentes zones d'altération sont fonction, d'une part, du modelé et de la géométrie du bronze et, d'autre part, de l'orientation de l'œuvre par rapport à son environnement, principalement par rapport aux vents et pluies dominants.

AGLAE : Accélérateur Grand Louvre d'Analyses Élémentaires.



Figure 1a. — Aspect des altérations de surface. Zones noires sous forme d'îlots entourées de dépôts vert clair poreux et non protecteurs. A noter que les surfaces noires correspondent à la surface originelle de l'œuvre. Détail d'un doigt de la main d'Ugolin, Musée Rodin, Paris.

*Figure 1a. — View of corroded surfaces. Black spots surrounding by green pale corrosion products which are porous and unprotective. The original surface of the bronze is corresponding to the external surface of the black spots. Finger of the Ugolin's hand, Rodin Museum, Paris.*



Figure 1b. — Aspect des altérations de surface. Au centre, zone vert clair. An niveau des doigts de pied et à droite du cliché, zones noires sous forme d'îlots ou de « zébrures ». A gauche, zone protégée de l'action lessivante des eaux de pluie, zones noir « mat » et verte. Pied du Penseur, Musée Rodin, Paris.

*Figure 1b. — View of corroded surfaces. Pale green area on the center of the picture. On the foot and on the right, black areas surrounding by pale green areas. On the left, rainfall unexposed area, « mat » black and green areas. Foot of the Penseur, Rodin Museum, Paris.*

Figure 2. — Zones vert clair et zones noires sous forme d'îlots. Au niveau du genou, corrosion différentielle révélant des marques de joints et une structure circulaire liée à la fabrication de l'œuvre. Jambe droite du Penseur, Musée Rodin, Paris.

*Figure 2. — Pale green and black areas. On the knee, selective oxidising which reveals casting structures in relation with the casting process. Right leg of the Penseur, Rodin, Paris.*



### *Les surfaces à dominante verte*

Les zones de couleur *vert clair* à vert bleu correspondent systématiquement à des surfaces soumises à l'action des eaux de pluie. Elles sont formées de produits de corrosion pulvérulents et peu adhérents qui reposent soit sur une couche d'altération brun-orange soit sur une couche d'altération gris clair.

*Les surfaces vertes* sont observées aux endroits moins exposés aux intempéries que les surfaces *vert clair*. Leurs produits d'altération sont compacts, adhérents à la surface. Ils sont généralement situés sur une couche d'altération interne de couleur brun-orange.

### *Les surfaces à dominante noire*

Les zones noires sont de deux types (fig. 1a et 1b). Dans un premier cas, elles sont sous forme d'îlots émergeant des zones *vert clair* ou sous forme de « zébrures » jouxtant les plages *vert clair*. Dans un deuxième cas, les zones noires correspondent à des dépôts de type « suie » et sont toujours situées aux endroits protégés de la pluie ou du ruissellement des eaux (cavité oculaire, anfractuosités, ...), pour les distinguer des précédentes nous les désignerons par « *noir mat* ».

Ces deux types de surface noire sont de nature compacte et présentent une grande résistance à l'abrasion mécanique. Sous les surfaces noires, on observe des produits de corrosion de couleur verte ou brun-orange.

### *Les surfaces à dominante gris « étamé »*

Il s'agit d'un cas particulier, peu fréquent mais qui a été cependant observé sur la plupart des bronzes étudiés. Les zones de couleur *gris clair d'aspect « étamé »* sont situées le plus souvent sur des parois proches de la verticale, soumises aux ruissellements des eaux de pluie (fig. 2). Par grattage mécanique, ces surfaces révèlent la présence de grandes quantités de produits verts.

Par ailleurs, l'examen visuel de chaque œuvre ne révèle pas de fissures, de dommages au niveau des assemblages, et de traces d'oxydes de fer qui seraient autant de signes manifestes d'une corrosion des armatures internes. Ces cas de corrosion galvanique sont en effet fréquemment observés sur ce type de monuments. De plus, la corrosion révèle, sur la surface externe, des marques linéaires (fig. 2) qui sont probablement des traces d'anciens joints du surmoulé originel en plâtre (7), obtenu à partir de moules à bon creux eux-mêmes en plâtre.

## Caractérisation des produits de corrosion

Les prélèvements de produits de corrosion, effectués par grattage mécanique, sont présentés dans le tableau I. Le choix des prélèvements a été motivé par les différents types d'aspects de surface précédemment définis.

### *Diffraction des rayons X*

Un tableau de synthèse (tabl. II) donne les divers constituants détectés par cette méthode. Il s'agit principalement de composés cristallisés du cuivre : hydroxysulfates (brochantite, antlérite), oxyde cuivreux (cuprite) et plus rarement hydroxychlorures (atacamite ou paratacamite). Ces produits, systématiquement rencontrés sur les bronzes exposés en plein air, ont été mis en évidence lors de travaux antérieurs (10-14). Il faut souligner que les produits pulvérulents *vert clair* ne révèlent pas la présence d'antlérite et d'atacamite à la différence des surfaces vertes ou noir mat plus compactes.

Par ailleurs, un grand nombre de composés n'ont pu être identifiés, tels que les acétates de cuivre, la posnjakite ou la langite, la cassitérite ou l'hydroromarchite, du fait de l'absence de références ou d'une mauvaise définition des raies (composés peu cristallisés ou en quantité insuffisante).

### *Microanalyse X sur microscope électronique à balayage*

Les résultats de microanalyse X mettent en évidence deux grandes catégories de produits de corrosion :

- 1) les produits de corrosion à teneurs élevées en étain,
- 2) les produits de corrosion dans lesquels le cuivre est majoritaire.

1) Les produits de corrosion à teneurs élevées en étain correspondent aux surfaces externes que nous avons dénommées *vert clair* et *gris clair « étamé »*, et aux composés rouge-brun situés au contact de l'alliage sain.

Pour les surfaces *gris clair* et *vert clair*, les rapports massiques Sn/Cu varient entre 0,6 et 0,8. Ces valeurs sont similaires à celles obtenues par Ghali et al. (6) pour des statues de la ville de Québec et par Amarger et al. (15) pour le groupe des bronzes de Dalou à Paris. Ce résultat, d'après des recherches récentes (16), traduit un processus de dissolution sélective du cuivre de l'alliage. Sachant que le rapport Sn/Cu dans l'alliage sain est de l'ordre de 0,04, on peut estimer que plus de neuf atomes de cuivre sur dix, initialement présents dans l'alliage, ont été dissous et emportés par l'action des eaux de pluie. Cependant, les surfaces *vert clair* se différencient des surfaces *gris clair* par des teneurs élevées en éléments soufre et phosphore (fig. 4). De plus, pour les composés *vert clair*, la teneur en soufre semble directement proportionnelle à celle du cuivre (fig. 3), les composés du cuivre sont alors essentiellement sous forme d'hydroxysulfates. Pour le phosphore, on observe (fig. 3) une grande dispersion des teneurs selon la concentration en cuivre. Le chlore quant à lui, en très faible concentration, reste à des teneurs sensiblement constantes au sein de ces produits.

Les produits brun-rouge, situés au contact de l'alliage non altéré, semblent se différencier des précédents par des teneurs en étain plus faibles.

TABLEAU II. — Principaux composés minéraux cristallisés présents dans les prélèvements de surface du tableau I. Résultats de diffraction des rayons X.

TABLE II. — Major crystallised compounds found in the corroded samples of the table I. X-ray diffraction.

n°	couleur	Diffraction des rayons X								
		cup.	broch.	antl.	atac.	cuiv.	corn.	gypse	or	N. I.
56	bleu-gris	+	+			+				++
13	brun	+	++							++
23	brun+dorure			+		+			+	++
46	brun-rouge	+	+	++						+
63	brun-rouge	+	+			+				+
25	gris clair	++	+			+				++
36	gris clair	+	+			+				++
53	gris clair	+	+							+
66	gris clair	+	+							++
57	jaune-brun						+			
14	noir		+							+
22	noir		+							+
33	noir		+							+
48	noir	+	+							++
54	noir		+							++
67	noir		+							+
12	noir mat	+			++					++
24	noir mat			+		+				+
32	noir mat			+						+
42	noir mat						+			+
51	noir+vert				+					+
34	vert		+							+
44	vert		+	+++						+
45	vert		?	+	?					+
64	vert	+		+	+					+
65	vert			+	+					++
43	vert			++	+					+
11	vert clair	?	+							++
15	vert clair		+							++
21	vert clair		+							++
31	vert clair	?	+							+
41	vert clair	+	++			+				++
52	vert clair	+	++							+
55	vert clair	+	?			+				++
58	vert clair		+							+
61	vert clair	+	+			+				++
62	vert clair	+	++			?				++
35	vert sombre				+					+
47	vert-bleu	++	+							++

densité des raies : + : faible / ++ : moyenne / +++ : forte

- cup. : Cu<sub>2</sub>O -oxyde cuivreux(cuprite)-
- broch. : Cu<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>6</sub> -brochantite-
- antl. : Cu<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>4</sub> -antlérite-
- atac. : Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub> -atacamite/paratacamite-
- cuiv. : Cu -cuivre-
- corn. : Cu<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(OH)<sub>3</sub> -cornétite-
- gypse : CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O
- or : Au
- N. I. : composé(s) non identifié(s)



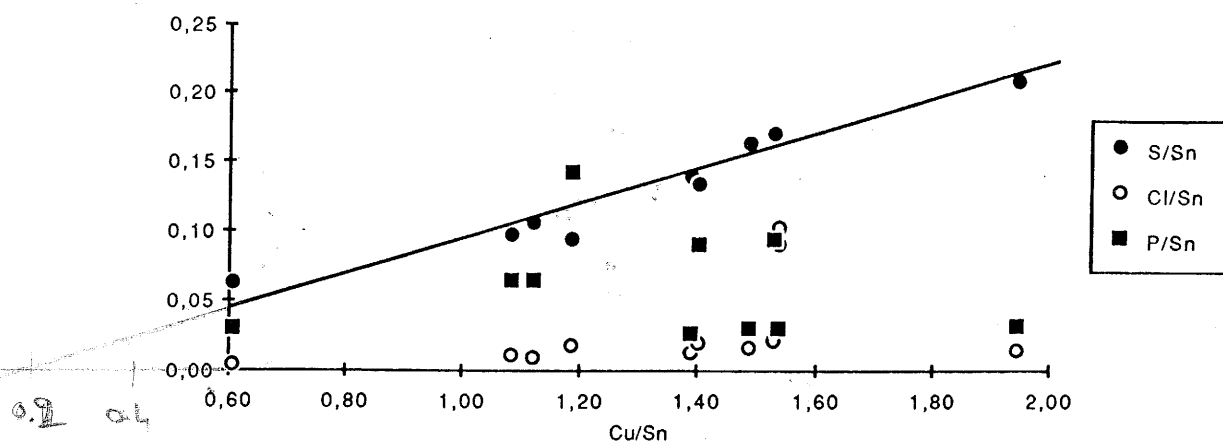


Figure 3. — Produits de corrosion vert clair des bronzes de Rodin (tabl. I) : évolution des quantités de S, P et Cl en fonction de la teneur en Cu, à teneur en étain constante.

Figure 3. — Amounts of S, Cl and P vs Cu content of the pale green corrosion products of the bronze monuments (see table I).

2) Les produits de corrosion essentiellement constitués par des composés du cuivre correspondent aux surfaces externes de couleurs verte, noire et noir mat. Leurs compositions élémentaires se caractérisent par des teneurs élevées en soufre et, dans certains cas, en chlore (fig. 4). Les surfaces que nous avons appelées noires se différencient des surfaces noir mat par des teneurs plus élevées en étain. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par diffraction des rayons X qui mettent en évidence la présence d'hydroxysulfates et d'hydroxychlorures dans les produits de corrosion noirs ou noir mat. Cependant, la dispersion des résultats autour de ces valeurs moyennes est souvent très importante. Cette hétérogénéité de composition pourrait signifier que ces surfaces évoluent localement selon des modalités et des cinétiques différentes et qu'elles ne sont pas toutes stables, sans tenir compte de l'imprécision des prélèvements et des méthodes d'analyses.

*Comparaison des résultats obtenus par microanalyse X et par d'autres méthodes*

Les résultats précédents montrent clairement que la composition chimique de chaque type de surface n'est pas fonction de l'œuvre étudiée. Par exemple, la composition chimique des produits vert clair est similaire d'un bronze à l'autre.

Néanmoins, ces résultats d'analyse ont été obtenus à partir de petites quantités de prélèvements. Peut-on les considérer comme représentatifs des surfaces observées ?

Pour le vérifier, nous avons sélectionné huit prélèvements provenant d'œuvres différentes dont la quantité de matière était suffisante pour réaliser des pastilles de 5 mm de diamètre afin de les analyser par la méthode PIXE. Le volume d'analyse est alors de l'ordre de 1 000 à 10 000 fois plus élevé que pour la microanalyse X.

Les résultats d'analyse par PIXE sont donnés dans le tableau III. A titre de comparaison, nous avons également rappelé les résultats obtenus par microanalyse X.

Mis à part le cas du prélèvement n° 51 hétérogène, il apparaît une bonne corrélation entre ces deux méthodes pour les éléments chimiques comme le phosphore, le soufre, le chlore, le fer et l'étain (raies L). Pour l'aluminium, le zinc et dans une moindre mesure le silicium, les valeurs obtenues par la microanalyse X sont systématiquement supérieures à celles obtenues par PIXE. Ces différences sont imputables à la microanalyse X qui d'une part n'effectue pas une correction ZAF suffisante pour les éléments légers (Al et Si) et d'autre part ne permet pas une déconvolution précise de la raie K $\alpha$  du Zn par rapport à la raie K $\beta$  du Cu.

A partir de cette comparaison, nous déduisons que les analyses effectuées par microanalyse X peuvent être considérées comme représentatives de l'ensemble du prélèvement de surface mais les valeurs pour les éléments Al et Zn ne doivent pas être prises en considération.

Les deux techniques analytiques, microanalyse X et PIXE, bien que différentes par leur source d'excitation, emploient un système de détection similaire (EDS) sans étalon. Aussi, afin de vérifier la qualité des analyses par EDS, un échantillon vert clair, prélevé sur la tête de Balzac en quantité importante, a été analysé par spectrométrie d'émission dans l'ultraviolet. Les résultats exprimés en pourcentage massique absolu sont : 31,8 % Cu, 12,7 % Sn, 0,46 % Pb, 0,29 % Fe, 0,13 % As et 0,09 % Zn. Ces résultats, normalisés par rapport au cuivre, sont globalement du même ordre de grandeur que les résultats du tableau III. Pour le rapport Sn/Cu, la différence de résultats entre la spectrométrie d'émission (Sn/Cu = 0,4) et les deux techniques par EDS (Sn/Cu compris entre 0,6 et 0,8) peut être considérée comme tout à fait acceptable au regard du rapport

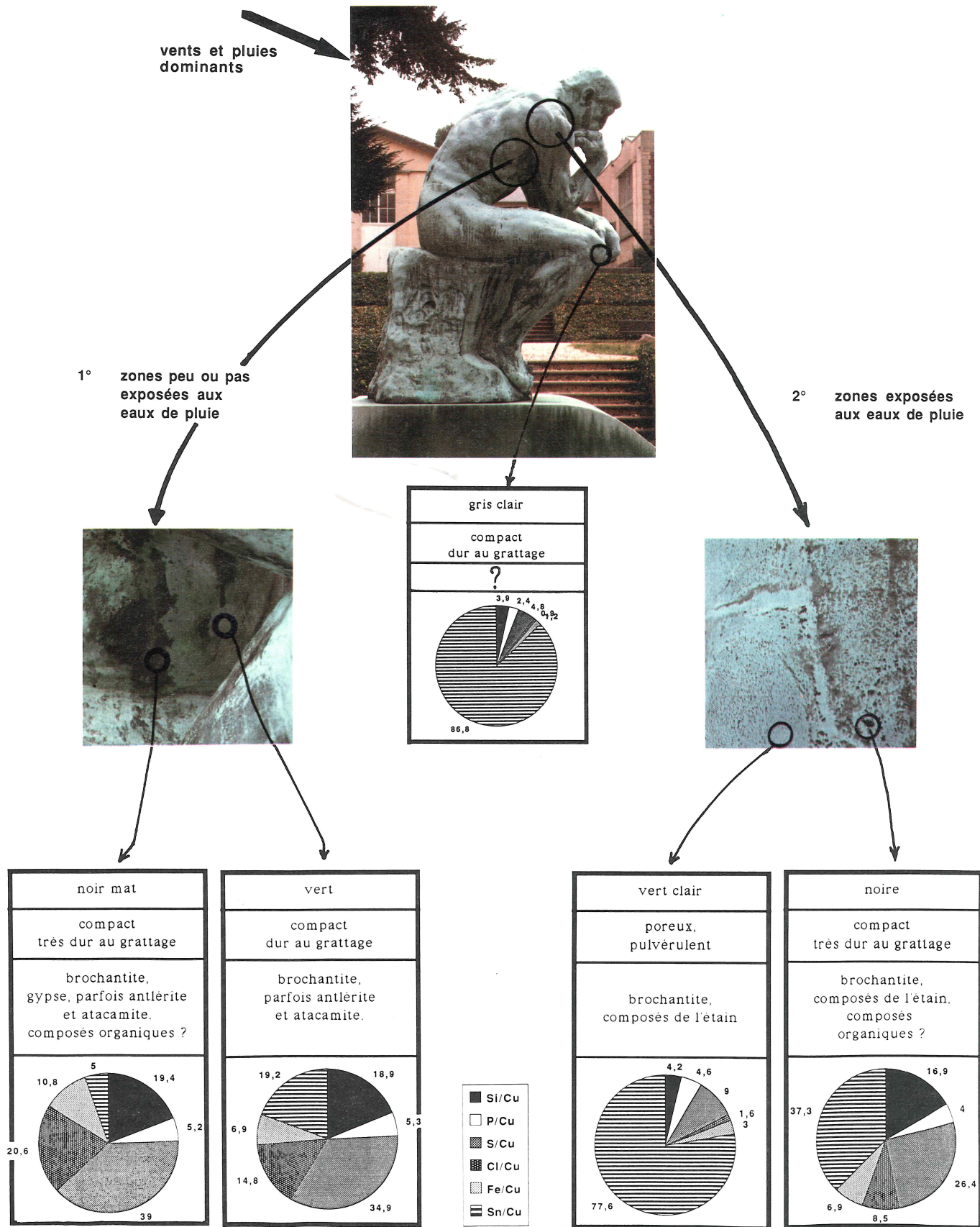


Figure 4. — Comparaison entre les principales altérations de surface des bronzes exposés en atmosphère urbaine.

Figure 4. — Comparison between main types of corroded surfaces of the outdoor bronzes exposed in urban areas.

TABLEAU III. — Composition élémentaire de produits de corrosion du tableau I : comparaison entre les résultats obtenus par PIXE (P) et par microanalyse X sur MEB (M), en % massique.

TABLE III. — Elementary composition of corrosion products (table I): compare between PIXE (P) and EPMA (M) results, weight percent.

n°	couleur	Mg/Cu	Al/Cu	Si/Cu	P/Cu	S/Cu	Cl/Cu	K/Cu	Ca/Cu	Fe/Cu	Zn/Cu	As/Cu	Pb/Cu	Sn/Cu
32 P	noir mat	0,003	0,012	0,041	0,002	0,157	0,14	0,002	0,006	0,011	0,003	1E-04	0,031	0,04
32 M			0,03	0,05	0,01	0,11	0,08		0,01	0,01	0,03	0,00		0,00
51 P	noir+vert	0,007	0,038	0,12	0,075	0,575	0,195	0,007	0,575	0,028	0,002	1E-04	0,002	0,01
51 M			0,04	0,07	0,01	0,04	0,20		0,01	0,03	0,03	0,00		0,01
31 P	vert clair	0,008	0,006	0,018	0,017	0,132	0,006	0,001		0,028	0,006	0,01	0,017	0,8
31 M			0,03	0,03	0,02	0,11	0,01		0,00	0,03	0,03	0,02		0,67
41 P	vert clair	0,007	0,012	0,029	0,04	0,117	0,005	0,004		0,037	0,008	0,001	0,022	1,51
41 M			0,06	0,05	0,05	0,10	0,01		0,00	0,04	0,04	0,01		1,64
52 P	vert clair	0,017	0,011	0,013	0,066	0,108	0,009			0,019	0,008	0,015	0,04	0,84
52 M			0,05	0,03	0,07	0,10	0,01		0,01	0,02	0,04	0,03		0,71
58 P	vert clair	0,006	0,005	0,011	0,052	0,12	0,006			0,016	0,006	0,007	0,028	0,74
58 M			0,06	0,04	0,06	0,11	0,01		0,01	0,02	0,03	0,01		0,66
62 P	vert clair	0,007	0,02	0,032	0,048	0,128	0,007	0,003		0,04	0,006	0,001	0,015	0,84
62 M			0,05	0,04	0,06	0,10	0,01		0,00	0,05	0,03	0,01		0,89
64 P	vert	0,006	0,031	0,106	0,004	0,143	0,134	0,004	0,004	0,03	0,004	0,003	0,005	0,01
64 M			0,04	0,05	0,02	0,11	0,14		0,00	0,02	0,03	0,00		0,02

Sn/Cu égal à 0,04 dans l'alliage ; le phénomène de dissolution préférentielle du cuivre est toujours vérifié. Néanmoins, l'analyse par spectrométrie d'émission souligne que les données obtenues par microanalyse X doivent être uniquement considérées comme des valeurs relatives de la composition des différents produits de corrosion.

■ DISCUSSION

L'ensemble des résultats précédents peut se résumer par les points suivants :

1° Les bronzes étudiés sont principalement, voire exclusivement, altérés par la corrosion qui affecte leurs surfaces extérieures. Aucun dommage d'ordre structural n'a été observé dans les alliages ou à l'intérieur des œuvres (absence de fissures et de corrosion des armatures internes en fer).

2° Les altérations de surface des bronzes sont hétérogènes : il existe plusieurs types ou catégories de surfaces qui se caractérisent par leur couleur dominante (vert clair, vert, noir, noir mat, ...), leur composition chimique et leurs propriétés mécaniques (dureté, compacité, ...), ce qui peut être résumé à travers l'exemple du Penseur de Rodin de la figure 4.

3° La répartition et l'étendue des différents types de surfaces altérées sont fonction de la géométrie de l'œuvre et de son orientation par rapport à l'environnement atmosphérique. Il en résulte que, pour une œuvre reproduite en plusieurs exemplaires, exposés dans des endroits différents, les faciès de corrosion ne sont pas identiques en étendue et en répartition. Ceci a pu être vérifié en comparant le Penseur exposé à Paris et celui exposé à Meudon.

4° Il existe deux grandes classes de produits externes d'altération : (a) ceux contenant de grandes quantités de composés de l'étain et (b) ceux essentiellement constitués par des composés du cuivre. Dans les deux cas, les composés du cuivre présents sont principalement des hydroxysulfates de cuivre : brochantite pour (a), et brochantite, antlérite et parfois atacamite pour (b). D'une manière générale, pour chaque monument, les produits de la classe (a) sont caractéristiques des surfaces soumises à l'action directe des eaux de pluie tandis que les produits de la classe (b) correspondent à des zones peu exposées aux eaux de pluie.

5° Enfin, chaque type de corrosion a été mis en évidence sur l'ensemble des œuvres sélectionnées : il doit exister un comportement général du matériau bronze soumis à un environnement corrosif atmosphérique urbain.

Conditions de corrosion en milieu atmosphérique

La corrosion atmosphérique des bronzes est conditionnée par la présence d'eau à leur surface (17, 18). Il existe un film d'eau à la surface des bronzes lors des précipitations ou du fait de la condensation de vapeur d'eau. En fait, une humidité relative modérée conduit à la présence de molécules d'eau en épaisseur suffisante à la surface du solide pour qu'une réaction se fasse au sein de la phase liquide ou à l'interphase liquide-solide. En présence d'un faible taux d'humidité, la répartition du film d'eau peut varier selon l'orientation des parois métalliques et favoriser des réactions locales notamment en présence de particules hygroscopiques. Le film d'eau en surface et les constituants solubles jouent alors à la fois le rôle d'électrolyte et celui de réactifs physico-chimiques.

L'altération des bronzes de plein air se traduit donc par un processus de corrosion en phase aqueuse aérée, l'action directe des gaz pouvant être ici considérée comme négligeable.

L'environnement atmosphérique et le rôle des espèces chimiques contenues dans les précipitations sur la formation des « patines » ont été largement discutés par Graedel (17, 18).

Il est cependant nécessaire de rappeler que, parmi l'ensemble des espèces chimiques, les sulfates sont les principaux constituants anioniques des couches d'altérations des bronzes. Les autres espèces atteignent rarement des teneurs suffisantes pour former des produits de corrosion thermodynamiquement stables, bien que la fiente des pigeons puisse localement entraîner la formation de composés de nitrate et de phosphate de cuivre et que, pour les monuments exposés en bord de mer, une plus grande quantité d'anions chlorure dans l'électrolyte conduise à la formation d'hydroxychlorures de cuivre (19).

Il faut aussi souligner que les précipitations (pluie, brouillard et neige) sont acides, leur pH est toujours inférieur à 5 en zone urbaine ; pour les brouillards, l'électrolyte peut même atteindre des pH de l'ordre de 2.

Les particules solides issues de l'aérosol urbain jouent également un rôle sur les processus de corrosion. Elles favorisent l'adsorption de molécules d'eau mais aussi d'espèces carbonées. Elles peuvent également servir de réservoir en éléments sulfatés et métalliques dont certains sont connus pour servir de catalyseur à de nombreuses réactions d'oxydation (fer ou manganèse par exemple). Enfin, certaines d'entre elles ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par exemple) peuvent avoir un effet abrasif non négligeable (érosion éolienne) sur les parois directement exposées aux intempéries (20).

## Mécanismes de corrosion

### Le mécanisme de base

Actuellement, la dégradation des bronzes est communément assimilée à celle du cuivre. Les diagnostics et les traitements conservatoires sont directement issus du modèle de la corrosion du cuivre. On admet habituellement que l'étain, élément moins noble que le cuivre, se dissout en premier, laissant une matrice métallique qui, à quelques nuances près, réagit comme le cuivre métal.

Cependant, ce modèle reste insuffisant pour rendre compte de la réalité. Nous avons pu montrer (16) que les bronzes, alliages passivables dans un grand nombre de milieux corrosifs naturels, ont un comportement général à la corrosion qui peut se résumer par deux points :

— oxydation de l'étain en composés de corrosion stables et insolubles (pour simplifier, nous avons uniquement considéré l'oxyde  $\text{SnO}_2$ ) ;

— oxydation du cuivre et dissolution des ions cuivre dans le milieu environnant.

Ce mécanisme de base, représenté schématiquement à la figure 5, se ramène donc à un phénomène de dissolution sélective du cuivre de l'alliage, et non plus à un phénomène de dissolution de l'étain. Deux cas d'évolution sont alors possibles (fig. 5) :

1° Si les ions ou espèces du cuivre peuvent atteindre des concentrations suffisantes en surface pour précipiter, un dépôt se forme sur l'altération initiale. Exclusivement constitué de produits de corrosion du cuivre (hydroxysulfates), ce dépôt externe deviendra protecteur à partir d'une certaine épaisseur. La dissolution de l'alliage sera ralentie voire nulle à l'échelle humaine. Dans ce cas, la vitesse de corrosion est probablement sous contrôle du transport de masse des ions ou espèces du cuivre vers l'extérieur.

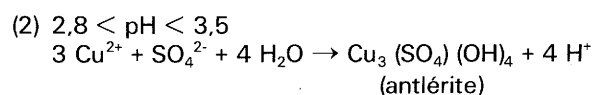
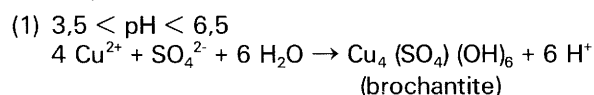
2° Si les ions ou espèces du cuivre sont « consommés » par l'environnement, le dépôt externe n'est pas stable ou ne peut se stabiliser. La surface est alors composée d'un mélange de produits de corrosion de cuivre et d'étain, poreux et de faible cohésion. Ces derniers, peu protecteurs, ne peuvent arrêter (ou limiter) la corrosion. A chaque précipitation, l'attaque de l'alliage conduira à la formation d'espèces du cuivre qui seront dissoutes et entraînées par les eaux de pluie. **Il s'agit d'un nouveau mécanisme cyclique de corrosion entretenu par les précipitations qui conduit à une dissolution inexorable du bronze.**

### De la « patine » protectrice à la corrosion active

Ce processus est encore mal connu. Néanmoins, au regard des travaux récents sur la formation des patines du cuivre, nous pouvons formuler un certain nombre d'hypothèses.

D'après un grand nombre de travaux antérieurs résumés par Mattsson (19), les produits d'altération du bronze formaient, jusqu'à ces dernières décennies, une couche de produits de corrosion stable dans le temps : la « patine ». Elle était composée principalement de brochantite, de composition  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ . La vitesse de corrosion de l'alliage se stabilisait après plusieurs années autour de 1 à 2  $\mu\text{m}/\text{an}$ . Ces patines correspondent au cas 1° décrit précédemment.

Comme l'a montré Graedel (17), l'augmentation de l'acidification des précipitations a favorisé la formation, sous certaines conditions, d'un nouveau produit de corrosion, l'antlérite, à la place de la brochantite. L'antlérite, de formule  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ , est en effet plus acide que la brochantite et ne peut se former que dans un intervalle de pH compris entre 2,8 et 3,5 :



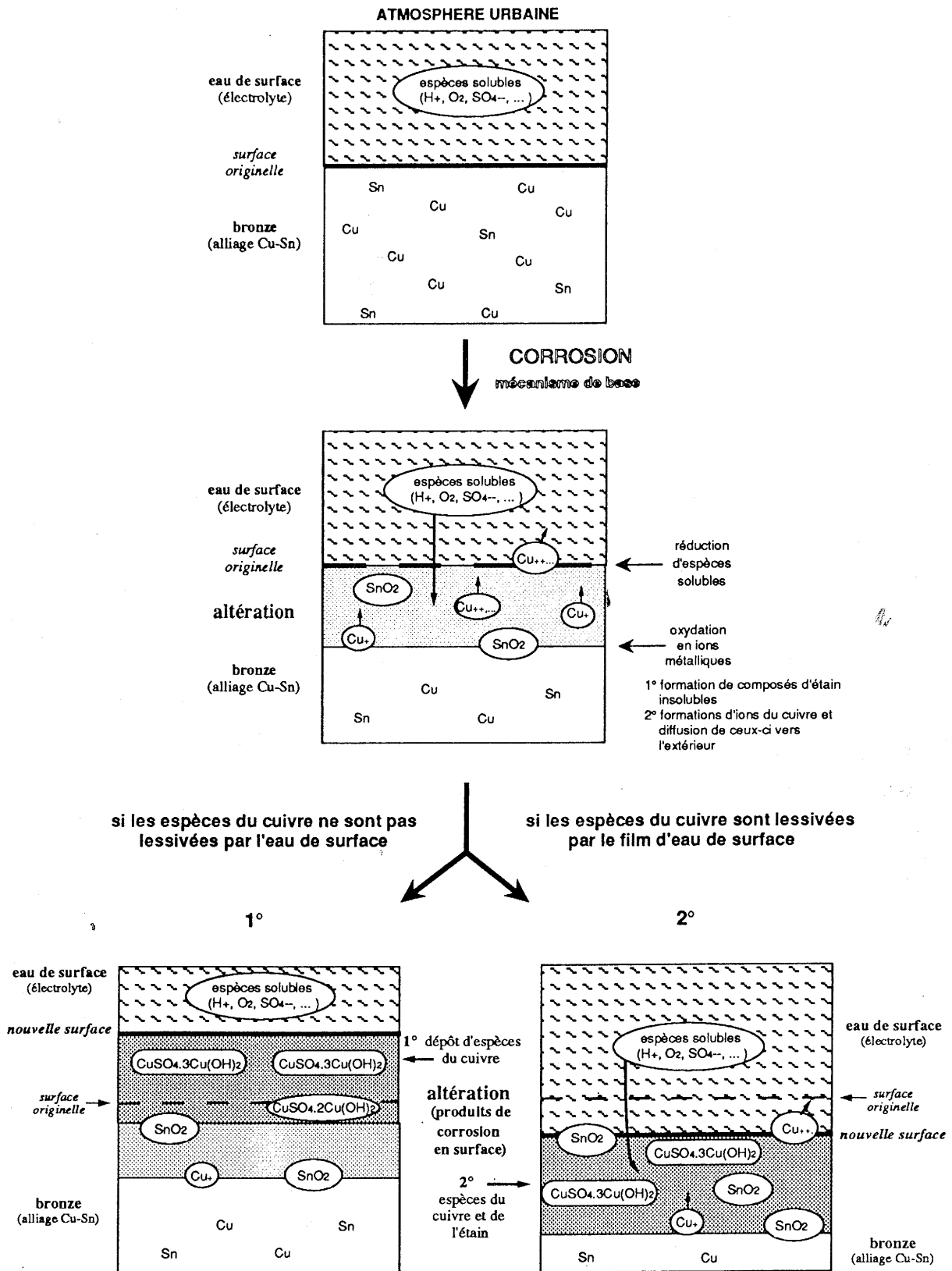


Figure 5. — Schéma de principe de la corrosion des bronzes de plein air.

Figure 5. — Schematic representation of the outdoor bronzes corrosion.

Les conditions de formation de l'antlérite seront maximales quand les concentrations en ions du cuivre, en sulfates et en ion hydronium seront élevées. Ces conditions seront remplies pour les parois où il existe une rétention du film d'eau importante.

Néanmoins, l'évolution des altérations sous l'action de l'acidité accrue des eaux de pluie ne peut être ramenée à une simple transformation de la brochantite en antlérite. La trop grande différence de structure cristalline entre ces deux composés suggère que cette transformation ne peut s'effectuer en phase solide. Elle s'effectue éventuellement selon une séquence de dissolution et reprécipitation du dépôt de surface dans un milieu fortement acide, la reprécipitation produira alors de l'antlérite (17).

A cette modification de la nature des composés d'hydroxy-sulfates du cuivre s'ajoute la formation de produits de moindre cohésion, en relation avec l'augmentation des teneurs en nitrates, en phosphates et en composés organiques notamment).

Cette évolution de la « patine protectrice » couplée avec les effets mécaniques des eaux de pluie semble être la cause de la déstabilisation complète des composés du cuivre en surface, qui aboutit au cas n° 2 décrit précédemment.

### *Les différents types d'altération de surface*

En fonction de l'inclinaison et de l'orientation des parois d'un bronze, l'action des précipitations conduira à différentes altérations : il faut distinguer les parois du bronze directement sollicitées par l'action des eaux de pluie de celles qui ne le sont pas.

D'une manière générale, une paroi directement exposée à l'eau de pluie sera soumise à une action mécanique conduisant à une dissolution importante des espèces du cuivre. Cependant, aux effets des intempéries se superpose l'influence des hétérogénéités locales du matériau. Ceci nous conduit à différencier des zones actives vert clair (zone anodique) et des zones passivées noires (zone cathodique) :

- Les aires anodiques « actives » à la corrosion, vert clair, de faible cohésion, sont sensibles à l'action décapante des eaux de pluie. Les ions du cuivre provenant de l'alliage sont emportés par le ruissellement et ne sont plus en quantité suffisante en surface pour reformer un dépôt cohérent. De plus, ces surfaces semblent être sensibles à l'évaporation et ne permettent pas à l'eau libre de surface d'atteindre un pH très acide et des concentrations élevées en ions du cuivre pour former de l'antlérite (18). Il en résulte des surfaces présentant de fortes teneurs relatives en élément étain et comprenant de la brochantite. La trace initiale de l'œuvre est alors perdue.

- Les aires cathodiques forment une couche barrière avec l'environnement et sont protégées. Elles sont caractérisées par la présence d'un dépôt noir de grande dureté et de nature peu conductrice — pour certains auteurs, il s'agit d'un dépôt carboné (13, 17), pour d'autres il s'agit de sulfures de cuivre (10). Ces aires cathodiques marquent la limite de la surface originelle de l'œuvre. Elles apparaissent parfois sous forme de « butte témoin » qui souligne la profondeur de l'altération des zones « actives » vert clair (fig. 1a).

Les parois peu ou pas exposées aux pluies seront des zones où prédominera la rétention de l'eau en surface. Le film d'eau sera d'autant plus important que les surfaces sont dans des zones peu exposées (moindre possibilité d'évaporation) et recouvertes par des dépôts de particules solides hygroscopiques. La différence des aspects de surface, vert ou noir « mat », résulte essentiellement de la présence ou de l'absence de dépôts de type suie. De plus, ces parois sont soumises, par rapport aux précédentes, à une plus grande durée d'humidité de surface (moindre évaporation, présence de particules hygroscopiques, ...). Les conditions de surface permettent alors la formation d'antlérite. En effet, au cours du séchage des parois le pH diminue, la concentration en ions cuivrique augmente. Si l'évaporation est lente, la réduction du volume d'eau en surface conduit à une solution fortement concentrée et très acide rendant possible la formation d'antlérite (17) au détriment de la formation de la brochantite.

Ceci signifie que les surfaces plus abritées sont également sensibles à la corrosion et qu'elles évoluent localement en relation avec les espèces chimiques qui ont pu se déposer (sulfates essentiellement, mais aussi chlorures, voire des composés organiques).

## ■ APPLICATIONS : DIAGNOSTIC ET CONSERVATION-RESTAURATION

### Diagnostic des altérations

La disparition de la surface d'origine a pour conséquences :

- une perte de lisibilité de l'œuvre,
- une destruction du matériau par la surface externe.

Comme nous l'avons montré, ces dégradations affectent différemment les parois. Le diagnostic a pour but de dresser une cartographie qualitative et quantitative des altérations.

Pour les parois exposées (surfaces vert clair et taches noires), il convient de vérifier si les produits de corrosion sont poreux et peu adhérents. Dans l'affirmative, ces zones sont actives à chaque précipitation ; leur cohésion mécanique est trop faible pour résister à l'action décapante des eaux de pluie. Par l'analyse, on vérifiera que ces produits d'altération contiennent d'importantes teneurs en élément étain. La quantité d'alliage dissous peut être évaluée en mesurant la différence de niveau

entre les altérations noires et vert clair. Les altérations noires, protectrices, forment en effet de véritables « buttes témoin » de la surface originelle. Dans certains cas, la diminution de l'épaisseur de l'alliage après trente ans peut avoisiner le demi-millimètre, l'épaisseur des parois étant de l'ordre du centimètre !

Pour les parois peu ou pas exposées aux eaux de pluie, les zones noir mat, bien que masquant un grand nombre de détails, sont formées de composés du cuivre globalement protecteurs. Cependant, les dépôts carbonés et les particules hygroscopiques favorisent la rétention d'humidité en surface et, par là-même, sont susceptibles de favoriser une reprise de la corrosion. Cette évolution se traduira par la présence d'antlérite dans les zones noires ou vertes, révélée par diffraction X. L'antlérite est en effet, comme nous l'avons vu précédemment, un produit de corrosion « nouvellement » formé par suite de l'évolution de l'acidité du milieu atmosphérique urbain. Sur ces parois, l'évolution des produits de corrosion, bien que moins importante que celles des parois vert clair, devra être stabilisée.

Il est désormais possible, pour le restaurateur, d'évaluer qualitativement le degré d'altération de chaque type de surface en exploitant les observations visuelles sans avoir systématiquement recours à l'utilisation d'outils scientifiques d'analyses performants mais coûteux.

Le diagnostic aura alors de multiples applications, d'un simple état des lieux à celui de classer la restauration des monuments par ordre de priorité. Il offre aussi une possibilité raisonnée de choisir entre une intervention minimale et maximale : un simple nettoyage des parois du monument (dans le cas où la couche de corrosion est protectrice) ou une mise à nu complète des parois altérées suivie de l'application d'une nouvelle patine.

### Contribution aux problèmes de conservation-restauration

Les résultats précédents montrent clairement que la « patine » actuelle, c'est-à-dire celle résultant de l'action de la corrosion, n'est plus la patine artificielle d'origine réalisée par le fondeur à l'époque de Rodin. Aussi, la conservation de la « patine » actuelle ne peut pas être considérée en fonction de la déontologie muséographique et du respect historique de l'œuvre, mais elle doit être envisagée essentiellement en vue de la préservation du matériau métallique et de la lisibilité de l'œuvre.

D'un point de vue pratique, le traitement habituel d'un bronze de plein air comprend les phases suivantes :

- nettoyage mécanique en vue d'atténuer la non homogénéité des surfaces ;
- lessivage complet de l'ensemble du bronze de façon à éliminer les composés solubles et les résidus solides, suivi éventuellement d'une consolidation du monument ;
- application d'un inhibiteur de corrosion sur la surface corrodée — il s'agit généralement du benzotriazole à 3 % dans de l'eau ;

- application d'un vernis, cire ou résine sur la surface, afin de créer un film barrière entre l'alliage et l'environnement corrosif atmosphérique.

Cependant, il est également possible d'envisager une patination artificielle complète de l'œuvre suivie d'une protection par un vernis contenant un inhibiteur (Incralac par exemple) et d'une cire. Néanmoins, ce procédé est plus spécialement appliqué au cas des œuvres de très grandes dimensions.

En ce qui concerne le traitement habituel, plusieurs recommandations, du point de vue de la corrosion, sont à faire :

1. Le nettoyage mécanique doit préférentiellement viser à éliminer uniquement les produits d'altérations superficielles de corrosion ; ceci afin de ne pas déstabiliser la surface corrodée. Plusieurs méthodes sont utilisées, du nettoyage par jet d'eau à forte pression à un nettoyage chimique par application de compresses. Parmi toutes ces méthodes, des tests récents (21) ont montré l'avantage d'un nettoyage par microsablage à l'aide d'abrasifs végétaux (de type poudre de noyaux d'abricots tamisés) qui permet d'éliminer les couches pulvérulentes vert clair et les dépôts noirs tout en respectant les couches internes de corrosion. D'autre part, nous avons vu que les zones que nous avons appelées noires sont stables, protectrices, et correspondent à la limite de la surface originelle. Aussi, serait-il préférable d'effectuer un nettoyage qui tendrait à les préserver.

2. Un lessivage soigneux des bronzes est nécessaire. L'emploi d'une solution détergente aqueuse est généralement préconisé, mais un second nettoyage à l'aide d'un solvant organique s'avère souhaitable afin d'éliminer les résidus organiques et « d'assécher la surface ».

3. L'eau étant le principal vecteur de la corrosion, il est nécessaire d'appliquer une épaisseur non négligeable d'un ou plusieurs produits protecteurs formant barrière entre l'alliage et l'atmosphère. Afin de réduire au minimum la porosité, notamment pour les surfaces vert clair, il est préférable d'appliquer les premières couches au pinceau et les couches de finition par pulvérisation.

Le revêtement habituellement utilisé consiste en l'application d'un vernis contenant du benzotriazole (Incralac) puis d'une cire. Cette dernière peut être de type microcristalline (Carnauba paste wax) ou de nature plus complexe (cire Reswax proposée et testée par Marabelli (22)). Le film ainsi obtenu doit avoir une stabilité chimique maximale et former un film hydrophobe ayant une bonne tenue mécanique.

4. Il sera nécessaire par la suite de prévoir un entretien du film protecteur. Cet entretien est généralement bi-annuel et consiste en un lavage des surfaces du bronze, ou en une réapplication du film protecteur au niveau des zones soumises aux intempéries qui sont les plus sollicitées physiquement et mécaniquement. De plus, un suivi de la surface sera nécessaire afin de prévoir les risques d'évolution possibles de produits de corrosion actifs emprisonnés sous le film barrière plus spécialement aux endroits protégés des intempéries.

## ■ CONCLUSION

L'étude montre que la grande majorité des surfaces des bronzes de plein air de Rodin ne sont plus stables et protectrices. Etant donné l'environnement atmosphérique actuel, il est par ailleurs exclu que ces surfaces puissent redevenir protectrices. Les surfaces vert clair sont les moins stables et conduisent non seulement à une destruction rapide de l'alliage mais aussi à la formation de traînées de sels de cuivre sur les socles. La « patine » d'un bronze en atmosphère ne peut plus être assimilée à celle d'un cuivre, bien que le produit de corrosion majoritaire reste la brochantite ; nous mettons en évidence la présence de composés de l'étain, au sein des couches externes de corrosion.

Nous avons pu proposer un schéma général qui rend compte de la formation des différentes surfaces altérées des bronzes de plein air. Néanmoins, ce schéma devra être développé pour prendre en compte les phénomènes cinétiques de croissance des composés de corrosion en relation avec l'apport diffusionnel des ions cuivreux à travers les couches de corrosion, et en fonction des différents modes d'action de l'eau de surface. Il serait également souhaitable de caractériser les composés organiques présents dans les produits de corrosion. L'adhérence des patines pourrait être également fonction de l'abondance de composés organiques dans les produits d'altération (18).

Enfin, la mise en évidence d'une corrosion active, liée à la dissolution des produits de corrosion du cuivre en surface sous l'action des eaux de pluie, souligne la nécessité d'effectuer un traitement de conservation-restauration sur l'ensemble des œuvres. Des recommandations concernant la protection et la restauration des œuvres ont alors été proposées.

## Remerciements

Nous tenons à remercier M. Jacques Vilain et Mme Nicole Barbier, Conservateur en Chef et Conservateur du Musée Rodin, T. Borel, M. Eveno, B. Kusko du Laboratoire de Recherche des Musées de France et M. Pernot, Directeur de Recherche au CNRS, pour leur intérêt et participation à ce travail, ainsi que M. le Professeur C. Fiaud pour ses précieux remarques et conseils. Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un contrat entre la Direction des Musées de France et le CNRS que nous remercions également pour leur soutien financier.

## bibliographie

- 1 BEAUNIER (L.), FROMENT (M.), KLEIN (J.). — « Mode analytique en SEM », in Surfaces Interfaces et Films Minces, Ed. Agius et Froment, Dunod, Paris (1990), p. 85-94.
- 2 BIRD (J.R.). — « The potentiel of MeV ion beam techniques in museum science », *Nucl. Inst. and Meth.*, 168 (1986), 156-161.
- 3 AMSEL (G.), HEITZ (C.), MENU (M.). — « MeV ion beam techniques : an outline », *Nucl. Inst. and Meth.*, 168 (1986), 30-37.
- 4 DEMORTIER (G.). — « Le rayonnement X induit par les protons (PIXE) », in Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces, Ed. David et Caplain, Eyrolles, Paris (1988), p. 134-140.
- 5 KUSKO (B.H.), MENU (M.), CALLIGARO (T.), SALOMON (J.). — « PIXE at the Louvre Museum », in the 5th international conference on PIXE and its applications, Amsterdam (août 1989).
- 6 GHALI (E.), Fiset (M.). — « Etude de la protection des monuments en bronze de la ville de Québec », *Mét. Corr. Ind.*, 729 (1986), 145-155.
- 7 RAMA (J.P.). — Le bronze d'art et ses techniques, Ed. H. Vial, Paris (1988), p. 331.
- 8 MARABELLI (M.). — « Conservazione di bronzi corrosi », *La Termotecnica*, XXVII, 6 (1973), 302-310.
- 9 WEIL (P.D.). — « The conservation of outdoor bronze sculpture : a review of modern theory and practice », AIC preprints (1980), Washington D.C. USA, p. 129-140.
- 10 MORISSETTE (J.R.). — Sauvegarde des monuments de bronze, Ministère des Affaires Culturelles du Québec (1988), p. 19.
- 11 LINS (A.). — Outdoor bronzes : some basic metallurgical considerations in sculptural environment, Ed. V.N. Naide, Pennsylvania Academy of the Fine Arts (1985), p. 8-20.
- 12 MARCHESINI (L.), BADAN (B.). — « Phénomènes de corrosion sur les chevaux de Saint Marc », in Catalogue de l'exposition « les chevaux de Saint Marc », Ed. RMN, Paris (1981), p. 201.
- 13 BURMESTER (A.), KOLLER (J.). — « Known and new corrosion products on bronzes ... », in Recent Advances in the Conservation and Analysis of Artifacts, University of London (1987), p. 100.
- 14 BLOCK (I.), JENSEN (N.), SOMMER (S.M.), BUCKINGHAM (W.F.). — « Chloride leaching from outdoor bronzes », in ICOM committee for conservation, Sydney, vol. III (1987), p. 1052-1062.
- 15 AMARGER (A.), AUSSET (P.), DUBOS (J.), PHILIPPON (J.). — « Restauration du groupe en bronze de J. Dalou, le Triomphe de la République, place de la Nation à Paris », in Conservation-Restauration des Biens Culturels, Ed. Araafu, Université Paris I, Paris (2-4 nov. 1989), p. 101-109.
- 16 ROBBIOLO (L.). — « Caractérisation de l'altération de bronzes archéologiques enfouis. Mécanismes de corrosion ». Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (février 1990).
- 17 GRAEDEL (T.E.). — « Copper patinas formed in the atmosphere - II », *Corr. Sci.*, 27, 7 (1987), 721-740.
- 18 GRAEDEL (T.E.). — « Copper patinas formed in the atmosphere - III », *Corr. Sci.*, 27, 7 (1987), 741-769.
- 19 MATTSSON (E.). — « The atmospheric corrosion properties of some common structural metals - a comparative study », *Mat. Perform.*, 21, 7 (1982), 9-19.
- 20 GYONWARCH' (A.), LACOUDRE (N.), PENNEC (S.), TEXIER (A.). — « La réfection du dôme de l'église Saint Louis des Invalides (Paris) : un problème de dorure », in Conservation-Restauration des Biens Culturels, Ed. Araafu, Université Paris I, Paris (2-4 nov. 1989), p. 111-118.
- 21 AMARGER (A.), LEFEVRE (L.). — « Etude de l'Hercule de Grenoble ». Rapport Technique, Grenoble (mai 1990), 48 pages.
- 22 MARABELLI (M.). — « Les bronzes du Musée Rodin - Problèmes de conservation des statues exposées à ciel ouvert ». Rapport technique, ICR, Rome (août 1990), 10 pages.