Le pilotage à distance de traitements électrolytiques

Gilles BARON, Elodie GUILMINOT, Nathalie HUET

EPCC Arc'Antique, 26, rue de la Haute Forêt – 44300 NANTES
arc.antique@wanadoo.fr

Arc'Antique, laboratoire de conservation-restauration du patrimoine culturel, s'est spécialisé dans le traitement des objets archéologiques, qu'ils soient issus de fouilles terrestres ou sous-marines. Les objets archéologiques enfouis sont très vulnérables au changement de milieu qu'implique leur prélèvement et leur retour à l'atmosphère ambiante. Le matériel issu du milieu sous-marin l'est davantage en raison de son séjour en immersion dans un milieu naturellement riche en sels dissous.
Si le petit mobilier métallique issu d'épaves ne pose pas de problèmes majeurs pour son traitement, les objets plus volumineux tels que canons et ancres sont souvent plus problématiques à traiter (technique de traitement, manutention, transport, encombrement...). Les traitements optimaux de ce type d'objets ne peuvent être obtenus que par des techniques électrochimiques, indispensables pour assurer la conservation sur le long terme. Cette étape électrochimique est longue puisque l'extraction complète des chlorures, responsables de la corrosion active, dure selon les matériaux en moyenne entre 1 à 4 ans.
Le traitement d'un canon ou d'une ancre nécessite une bonne coordination entre les découvreurs de l'objet, le Département de Recherche en Archéologie Subaquatique et Sous-Marine (DRASSM[1]) et le laboratoire. Les autorisations de relevage, la mise en dépôt de l'objet auprès d'un musée ou d'une collectivité, le financement de l'opération de restauration et les possibilités d'accueil du traitement au sein du laboratoire sont autant d'éléments qui doivent être régularisés avant toute remontée de l'objet. En effet l'objet ne peut être laissé à l'atmosphère dans l'attente du traitement en raison des altérations rapides qui peuvent subvenir. A défaut de pouvoir laisser l'objet sur le site de découverte, il est donc conseillé de pouvoir le réimmerger en eau de mer (port) ou en eau douce (étang). La gangue qui le recouvre ne doit pas non plus être éliminée manuellement, geste que les archéologues amateurs sont souvent tentés de faire pour dégager des marques ou inscriptions qui apportent des éléments essentiels pour la chronologie. L'élimination de la gangue mécaniquement peut en effet induire des fissures ou des ruptures dans la surface même du canon, voire même laisser des traces d'outils, mais surtout activer une corrosion active fatale pour ces inscriptions en mettant la surface de l'objet à nu. Un protocole très précis, utilisant en partie l'électrochimie, est donc indispensable pour une bonne préservation de l'objet et sa sauvegarde à long terme.

Les demandes accrues pour la restauration de ce mobilier, sur le territoire national et à l'étranger, ont amené le laboratoire à proposer, depuis une dizaine d'années, des traitements réalisés sur le site de découverte ou d'accueil des collections, via la formation d'un interlocuteur local. Les avancées dans le domaine des technologies de l'information et de la communication (TIC) permettent maintenant d'envisager de suivre à distance ces interventions et d'interagir en fonction des paramètres transmis, via internet. Sur ces bases, Arc'Antique a développé depuis 5 ans, en collaboration avec des sociétés spécialisées, un appareillage de pilotage à distance de ces traitements permettant une automatisation complète des manipulations quotidiennes (suivi des paramètres électrolytiques, brassage et mise à niveau des solutions, alarmes techniques...). A la fois outil pour traiter des objets à proximité des sites de découvertes, il pourra aussi être utilisé à des fins pédagogiques pour transmettre des compétences à des collègues étrangers via une assistance à distance pour l'optimisation du traitement.

1 DRASSM (Nouvelle adresse) 147 Plage de l'Estaque 13016 MARSEILLE – le-drassm@culture.gouv.fr

I/ Quelques rappels sur la corrosion des métaux

Canons et ancres sont majoritairement en fer. C'est l'un des métaux les moins nobles, qui s'oxyde très facilement au contact de l'oxygène. Lorsqu'un objet ferreux séjourne dans l'eau de mer, les ions tels que les chlorures vont pénétrer profondément dans les porosités du matériau et jouer un rôle majeur lors de la remise à l'air ambiant. A l'atmosphère, la présence accrue de l'oxygène, alliée aux ions chlorures, réactive les réactions de corrosion et transforme les produits de corrosion occasionnant fissures et décohésions de matière, fatales pour le métal [1]. Il faut donc rapidement envisager l'extraction de ces ions chlorures afin d'assurer la conservation de l'objet (stabilisation) [2, 3, 4].

Les canons et les ancres ferreux sont constitués de deux types de matériaux, selon la quantité de carbone (C) allié : le fer forgé ou corroyé (C < 0,1% massique) et la fonte (2%<C<4%). Obtenus par des processus technologiques différents, ils possèdent des caractéristiques mécaniques et un comportement à la corrosion très distincts. Le premier a de bonnes caractéristiques mécaniques même en tension, alors que le second est beaucoup plus dur et cassant. En règle générale, les canons les plus anciens et les ancres sont en fer forgé. L'aspect général de ces objets corrodés est fréquemment une texture fibreuse, ressemblant à du bois, laissant une surface très irrégulière et mal conservée (figure 1).

Figure 1 : aspect fibreux d'un canon en fer forgé corrodé

L'altération de la fonte, matériau constitutif des canons à partir du début XVIIe s., suit un processus légèrement différent. En présence d'oxygène, la fraction ferreuse se transforme en produits de corrosion alors que le carbone, sous forme de lamelles chimiquement peu altérées, reste en place sous la forme d'un réseau de faible consistance mécanique, appelé couche graphitique. Celle-ci conserve fidèlement la surface originelle, et donc les décors, marques et inscriptions. Lors de l'immersion en milieu marin, que ce soit pour le fer forgé ou la fonte, en plus de cette corrosion, les organismes vivants vont favoriser la croissance d'une gangue [5], mélange de concrétions marines et de produits de corrosion, pouvant atteindre plusieurs centimètres d'épaisseur et qui va ralentir la diffusion de l'oxygène, moteur de la corrosion.
Quelques canons prestigieux sont en bronze (alliage cuivreux). Leur corrosion en milieu marin est cependant moins dramatique. En effet le bronze est plus noble électrochimiquement que le fer. Progressivement, les produits de corrosion du cuivre tendent à former autour de l'objet une couche de passivation, la patine, de couleur verte, dense et peu poreuse, qui ralentit les phénomènes de corrosion. De plus, les organismes vivants ont peu d'impact dans la dégradation des cuivreux. En effet, les sels de cuivre ont un pouvoir biocide qui limite la colonisation des surfaces par les organismes vivants. Les objets sont donc peu concrétionnés. En contrepartie, les surfaces sont plus vulnérables à l'érosion par l'eau de mer et les sédiments sableux. L'extraction des chlorures n'en demeure pas moins nécessaire, car les composés chlorurés, instables au contact de l'humidité et de l'oxygène, s'oxydent en cuprite en libérant de l'acide chlorhydrique qui attaque à nouveau le métal. Le cycle de corrosion se poursuit alors rongeant insidieusement le métal. L'apparition de produits de corrosion pulvérulents vert clair sont autant

d'indices de la présence de chlorures de cuivre, phénomène désigné couramment sous le terme « maladie du bronze ».

II/ Les principes de l'électrochimie

Afin d'extraire les chlorures, responsables en présence de l'oxygène atmosphérique de la corrosion active des métaux, il convient de « dessaler » l'objet ; cette étape est aussi appelée stabilisation ou déchloruration. Elle peut être réalisée par immersion en bains chimiques ou par électrochimie [6, 7]. L'utilisation de l'électricité permet entre autre d'accélérer l'extraction des chlorures et ainsi d'abaisser les durées de traitement. En créant un champ électrique entre une cathode (l'objet à traiter) et une anode (un métal inerte, en général de l'inox), le traitement électrochimique permet de protéger le métal tout en extrayant les chlorures de l'objet vers la solution (figure 2). Ce traitement est "contrôlé" par le potentiel de l'objet et deux autres paramètres de l'électrolyse sont suivis : l'intensité du courant et la tension de cellule (tension entre anode et cathode). Le courant nécessaire va dépendre du type de matériau, de la morphologie de l'objet et du potentiel imposé. Pour un objet ferreux, le potentiel varie entre -1,45V/ESS et -1,6V/ESS[2] : plus le potentiel sera bas, plus l'extraction des chlorures est favorisée mais plus la réaction de dégagement d'hydrogène l'est également. Le choix de ce potentiel dépend donc de l'étape du traitement et de la fragilité de l'objet (voir§ III).
Dans le cas des traitements d'objets en alliage cuivreux, le potentiel doit être fixé de manière rigoureuse à -0,6V/ESS. Au-delà de ce potentiel, les produits de corrosion constituant la patine risquent d'être réduits en cuivre et l'objet prend alors un aspect cuivreux (perte de la patine et de sa couleur verte). Les solutions utilisées pour les alliages cuivreux sont des bains de sesquicarbonate de sodium à 1% en masse.
Un suivi hebdomadaire des paramètres est effectué ainsi qu'un prélèvement de la solution d'immersion afin de doser la quantité de chlorures extraits. En fonction de ces dosages, les bains de traitement sont régulièrement renouvelés afin d'optimiser le temps d'extraction des chlorures.

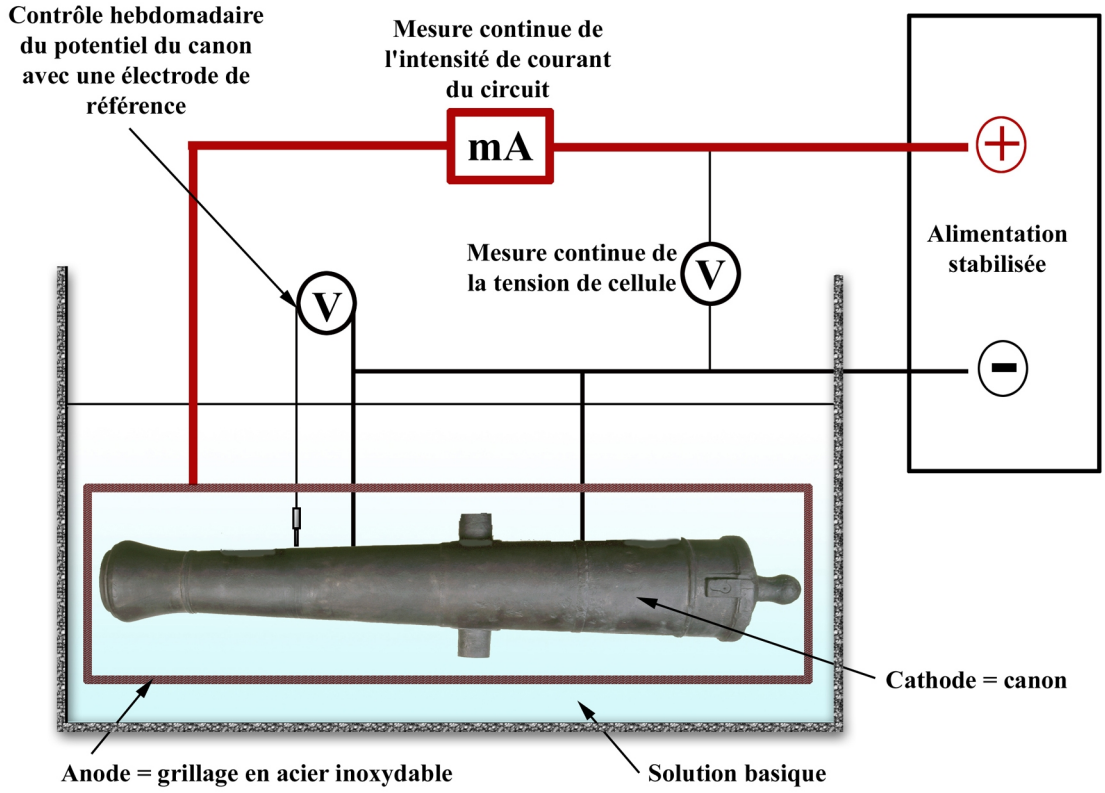

Figure 2 : principe d'un traitement électrochimique de stabilisation d'un canon

2 ESS = Electrode au Sulfate mercureux Saturé

III/ Etapes du traitement d’un canon

Le traitement global d'un objet, tel que canon ou ancre, comprend cinq étapes : le constat d'état et l'enregistrement, l'élimination des concrétions (par électrochimie), la stabilisation (par électrochimie), le nettoyage mécanique et l'application de protections adaptées au lieu d'exposition (extérieur ou intérieur). Ces opérations représentent une vingtaine de jours effectifs de main d'œuvre alors que le traitement global d'immersion dans les bains électrochimiques dure entre 1 à 6 ans. Afin de mieux comprendre les contraintes qu'engage un tel traitement sur site, il est important de détailler l'ensemble de ces opérations.

Dans le cas d'un objet ferreux, après avoir réalisé le constat d'état, la première étape consiste à éliminer la gangue formée au cours de l'immersion. Ce dégangage se fait sous électrolyse dans une solution basique à 2% en masse de potasse KOH ; le potentiel de l’objet est fixé entre -1,50 et -1,55V/ESS permettant ainsi un dégagement de dihydrogène (H2) lié à la réduction de l’eau à la cathode (surface du canon). La pression exercée par ce dihydrogène va induire des fissurations dans la gangue et ainsi la fragiliser. Après quelques mois, un clivage à l'interface gangue – surface d'origine de l'objet va se produire, préservant ainsi toutes les marques, inscriptions et décorations. Il suffit alors de sortir le canon de son bain de traitement et de procéder avec précaution à un dégagement mécanique. La gangue se détache dans les meilleurs cas par fragments de plusieurs dizaines de centimètres de longueur (figure 3).

Figure 3 : opération de dégangage de deux canons
(à droite en fer forgé, à gauche en fonte)

Dans le cas d'un canon, un carottage de l'âme est aussi réalisé pour éliminer les concrétions internes, afin d'optimiser le traitement et d’extraire les chlorures présents à l’intérieur de l’âme du canon (figure 4). Ce carottage n'est pas réalisé conjointement à cette première phase, mais en général quelques mois après, lors d'un renouvellement de bain de stabilisation. Il est fréquent lors de cette opération d'extraire de l'âme du canon des charges encore en place : boulets, boîtes de mitrailles, valets et sac de poudre (figure 5). Ces éléments, rarement récupérés avant la conception de cet appareil de carottage, sont importants pour approfondir nos connaissances sur les principes de chargement de l'époque.

Figure 4 : carottage de l'âme d'un canon

Figure 5 : charge extraite de l'âme d'un canon

Lors de la seconde phase du traitement, étape de stabilisation, l'objet va être replacé dans son bain électrochimique, toujours en solution basique (KOH 1% en masse), afin d'éliminer les chlorures. L'extraction des chlorures débute dès la première étape mais est accélérée en l'absence de concrétions. Le potentiel est alors fixé à -1,45V/ESS pour limiter le bullage hydrogène qui risquerait de fragiliser les produits de corrosion. Les chlorures sont dosés toutes les semaines afin d'évaluer leur taux d'extraction (figure 6). De même, les paramètres électrochimiques sont contrôlés et ajustés si nécessaire. Régulièrement, lorsque l'on atteint un seuil d'extraction des chlorures, la solution est renouvelée. Ainsi sur un traitement de trois ans, les bains peuvent être changés 7 ou 8 fois. Lorsque le taux de chlorures dosé en solution devient négligeable, c'est-à-dire inférieur à 15ppm, l'objet est rincé dans de l'eau osmosée, sous polarisation cathodique, afin d'éliminer les résidus de potasse, puis séché à l'atmosphère pendant plusieurs semaines.

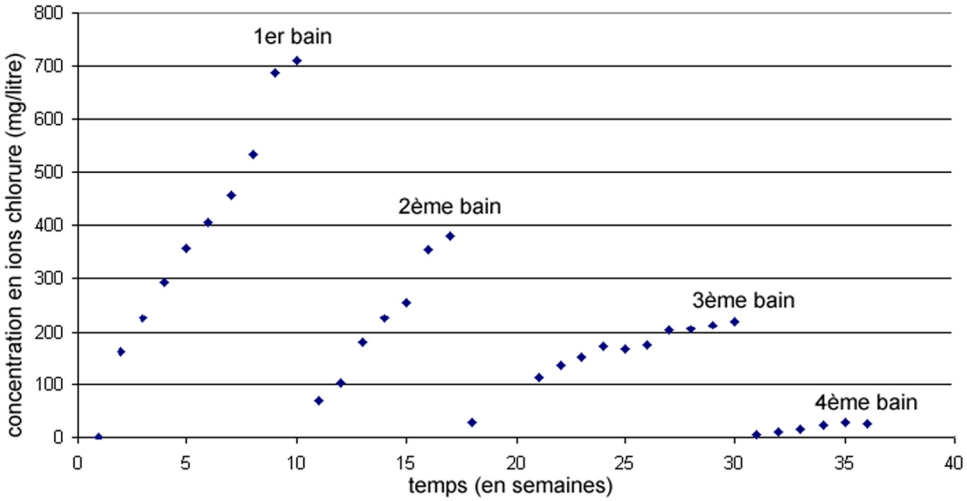

Figure 6 : courbe d'extraction des chlorures

La dernière étape est celle des finitions. Un sablage permet d'enlever les fines concrétions résiduelles et d'homogénéiser l'aspect de surface de l'objet. On procède ensuite à une passivation puis à l'application d'un revêtement protecteur de finition adapté aux conditions dans lesquelles l'objet va être exposé : intérieur ou extérieur. Dans le premier cas, l'application d'une cire micro-cristalline suffit, dans le second cas, il faut envisager des revêtements plus résistants aux intempéries de type résines ou mélange huiles/graisses. Des recherches sont en cours au laboratoire pour optimiser ces couches protectrices pour l'extérieur. Certaines fois, il est préalablement nécessaire d'effectuer des consolidations de surface, en particulier pour les canons en fonte. En effet la couche graphitique de corrosion est très fragile et la présence de fissures peut s'avérer fatale pour l'intégrité de l'objet. Dans le cas d'objets très altérés, il est possible de proposer des reconstitutions, en résine, de certaines parties manquantes (figure 7).

Figure 7 : comblement en résine de la bouche d'un canon pour une reconstitution complète

A l'issu de ce traitement, si l'objet est replacé en extérieur, un entretien régulier de la couche protectrice de surface est nécessaire. L'objet est en effet généralement mis à portée d'embruns marins qui apporteront de nouveaux chlorures. Lorsque la couche protectrice perd de son efficacité, les ions chlorures provoquent de nouveau un cycle de corrosion localisée. En tout, ces opérations auront duré en moyenne 1 an pour un canon en bronze, 1 à 2 ans pour une ancre ou un canon en fer forgé, 3 à 6 ans pour des canons en fonte.

IV/ Expériences de traitements sur site

Comme nous venons de le voir, la phase de traitement est souvent très longue et nécessite un suivi hebdomadaire et une bonne maîtrise des paramètres de traitement. De plus, certaines opérations demandent ponctuellement l'intervention d'un spécialiste : mise en place de l'électrolyse, dégangage, carottage, traitements de finition... Pour ces raisons, Arc'Antique privilégie l'acheminement des objets vers ses locaux à Nantes afin d'y réaliser les traitements. De nombreux aspects nous ont cependant conduit à proposer des traitements hors de nos murs. Il s'agit avant tout de limiter les transports, spécialement en cas de découverte dans les DOM-TOM ou à l'étranger. D'autre part, Arc'Antique traite actuellement une trentaine de canons simultanément dans ces locaux (environ 400m^2) ce qui a pour effet une liste d'attente conséquente pour le traitement de nouveaux objets (1 an minimum d'attente). Enfin certains objets hors normes entraînent des obligations pour leur manutention (poids maximal pour le pont roulant à Arc'Antique = 3200 kg). Ces différentes contraintes nous ont amené à envisager des traitements sur le site même de découverte et/ou d'exposition des objets. Si cette installation in-situ nécessite le respect d'un cahier des charges strict et l'implication d'une personne référente sur site, les collectivités ou musées peuvent y trouver de nombreux avantages. Ainsi la proximité directe des objets leur permet de mettre en place un plan de communication auprès des médias lors de chaque opération d'importance (dégangage, carottage...) ainsi que des activités pour le grand public (visites, conférences...). L'immobilisation pendant 3-4 ans de ces objets loin de leur ville d'accueil frustre effectivement fréquemment les demandeurs.

Quelques expériences ont ainsi été tentées depuis une dizaine d'année avec des réussites plus ou moins marquées, dépendant en grande partie du personnel référent affecté sur site au suivi du traitement. Le bilan de ces opérations et les améliorations devant y être apportées sont décrits ci-après.

A/ Traitement de quatre canons à Mayotte (976)

Parmi les opérations réalisées, le cas de Mayotte est exemplaire. Il s'agissait de quatre canons en fonte de fer extraits de l'épave du « Ruby », navire français coulé par 17 m de fond en 1699. Le responsable de l'opération, John Guthrie, archéologue bénévole a piloté tout le démarrage de l'opération directement de Mayotte. Le relevage des canons en 1997 (figure 8) a été suivi de leur mise en traitement dans des locaux industriels de la Société de Transport Maritime. Des bacs spécifiquement réalisés pour leur traitement et du matériel de levage adapté ont facilité le démarrage de l'opération (figure 9). L'implication du personnel sur site dès la mise en place a permis de les sensibiliser au traitement de ce type de patrimoine et surtout de les former pour le contrôle hebdomadaire des paramètres électrochimiques, le dosage des chlorures, le brassage et la remise à niveau des bacs soumis à une forte évaporation.

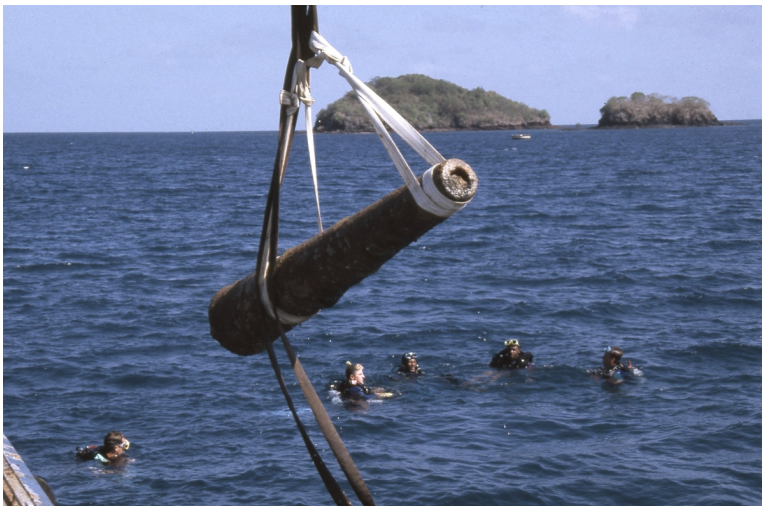

Figure 8 : relevage en 1997 d'un canon provenant du « Ruby »

Figure 9 : vue d'ensemble des cuves de traitement de Mayotte

Les spécialistes du laboratoire ne sont intervenus que pour les actions très spécifiques : la mise en place de l'électrolyse, le dégangage intervenu 4 mois après, puis les opérations de finitions. La durée totale a été de 30 mois avec 4 interventions d'Arc'Antique. Le très bon état de conservation de ces canons en fait des pièces d'artillerie très intéressantes (Figure 10). La réussite de cette opération est liée à la motivation et l'implication du technicien formé sur site, des moyens logistiques idéaux et un contact permanent sur place par l'intermédiaire de l'archéologue inventeur de l'épave. Les frais de transport et d'hébergement se

sont tout de même élevés à environ 8 000 €. Sur ce type d'opérations, le traitement sur site n'engendre pas forcément d'économie, les frais de transport de l'objet étant aisément compensés par les frais de missions des spécialistes d'Arc'Antique, mais l'opération reste valorisable directement sur le lieu de la découverte.

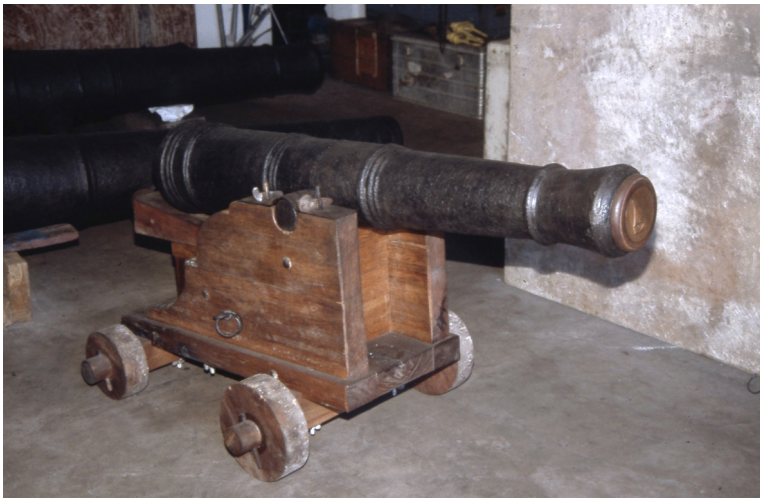

Figure 10 : un canon après sa restauration

B/ Traitement de deux canons à Biscarrosse (40)

L'opération suivante a été menée au sein du musée de l'hydraviation à Biscarosse. Il s'agissait de deux canons en fonte de fer, calibre 3, datés de la fin du XVIIIe s. et découverts en février 1998 sur la plage de Biscarosse par une marée basse de coefficient 118 (figure 11). Une convention de partenariat a été signée entre la ville de Biscarosse (musée de l'hydraviation), Arc'Antique et EDF, mécène de l'opération, imposant le traitement sur site. Pour ces canons, en bon état de conservation, les conditions ont été plus complexes alors que la distance était bien moindre. Contrairement à Mayotte, la personne en charge des contrôles hebdomadaires était un retraité bénévole. La durée du traitement (22 mois de stabilisation) est probablement à l'origine de sa démobilisation au fur et à mesure de l'opération. De plus, plusieurs problèmes techniques (coupures de courant, problème d'électrode de référence...) ont affecté le déroulement optimal du traitement. La discontinuité du suivi et ces problèmes techniques ont été des aléas importants, nécessitant l'intervention en urgence à deux reprises des spécialistes du laboratoire (750€ en supplément des 1400€ prévus initialement pour les frais de déplacements). Enfin, la défectuosité du matériel de levage, malgré le faible poids des canons (400 kg), a provoqué des situations délicates pour la sécurité du personnel. Pour ces raisons, les canons ont été rapatriés au laboratoire pour réaliser les finitions dans des conditions plus adéquates.

Figure 11 : les canons en cours de traitement

Les premières conclusions que nous avions tirées de ce traitement étaient l'importance d'avoir un cahier des charges précis relatant les conditions opératoires nécessaires et le matériel indispensable. Le choix d'une personne référente motivée et consciente de ses limites techniques s'est révélé aussi crucial pour ce type d'opération sur du long terme.

C/ Traitement d'un canon type « Finbaker » à Saint Brieuc (22)

Dans le cas de Saint Brieuc, il s'agit d'un canon en fonte de fer de type « Finbaker » provenant d'un navire hollandais non identifié du début du XVIIIe s. coulé au large de Saint-Quay-Portrieux. Cette pièce a été déganguée par les découvreurs puis laissée plusieurs mois à l'air libre. Le musée de Saint Brieuc informé a pris en charge cet objet et l'a fait réimmerger dans un étang d'eau douce pendant deux ans en attendant de trouver des fonds pour sa restauration. L'intérêt de réaliser l'opération sur site était de pouvoir intégrer ce traitement électrolytique dans le cadre d'une exposition temporaire sur le patrimoine sous-marin (6 mois en 2002) et ainsi valoriser cette action auprès du grand public. Le bac de traitement conçu par la ville, opaque, n'était cependant pas adapté à ce type de présentation où il aurait été souhaitable d'avoir un contenant transparent, type aquarium. Les visiteurs devaient pour observer le traitement se pencher au dessus du bac, ce qui a motivé la mise en place d'un couvercle transparent pour des raisons de sécurité (solution basique). Depuis cette exposition, Arc'Antique a conçu une maquette de simulation grandeur nature expliquant ce procédé électrolytique dans des conditions adaptées de sécurité pour les visiteurs comme pour l'objet (canon en résine immergé dans un aquarium en eau, avec simulation du courant (figure 12)).

Figure 12 : maquette pédagogique simulant un traitement électrolytique

La contrainte de ce couvercle transparent a entraîné des difficultés dans le contrôle hebdomadaire des paramètres rendant les manipulations moins aisées (remise à niveau, mesure par rapport à l'électrode de référence...). Par ailleurs, la manutention du canon (600 kg) dans des locaux exigus (figure 13) et avec des moyens de levage mal adaptés a une nouvelle fois rendu l'opération délicate pour la sécurité du personnel mais aussi celle de l'objet. Enfin le remplacement de la première personne référente par un nouveau technicien, non investi depuis l'origine dans le projet, a engendré de nombreux dysfonctionnements dans le traitement : problèmes importants lors de la polarisation (réglage incorrect des paramètres électrochimiques, niveau de l'électrolyte trop bas, mauvaise homogénéisation de la solution...) et fréquence trop irrégulière des prélèvements pour le dosage des chlorures.

Figure 13 : emplacement de traitement du canon dans les locaux du musée

Après cinq ans de traitement, la stabilisation ne paraissait toujours pas terminée malgré six renouvellements de bains. Arc'Antique a donc décidé de transférer le canon à Nantes afin d'en terminer le traitement sous contrôle constant. Deux autres bains de stabilisation ont été nécessaires. Le surcoût lié aux déplacements supplémentaires pour pallier à ces dysfonctionnements a été estimé à 1150 €.
La même analyse que pour Biscarosse peut être faite ici, que ce soit pour le respect d'un cahier des charges précis ou le choix déterminant de la personne référente sur site, pilier indispensable de ces traitements à distance puisque garante de l'exécution des consignes. Cet élément a alors persuadé Arc'Antique de la nécessité d'une surveillance et d'un contrôle en direct des paramètres électrochimiques, sans devoir compter sur un tiers.

D/ Traitement d'un canon de 5 500 kg à Nantes (44)

Ce traitement concerne le plus gros canon qu'Arc'Antique ait eu à traiter : un canon de calibre 60 d'artillerie terrestre. Il s'agit d'un des trois canons, de dimensions exceptionnelles, fabriqués pour essai en 1820 par la fonderie de Ruelle. Son poids de 5 500 kg s'opposait à son traitement dans les locaux d'Arc'Antique, le pont roulant à disposition étant limité à 3 200 kg. Il a donc été décidé de délocaliser l'opération à l'Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes (EPUN), à une dizaine de kilomètres d'Arc'Antique, dans des locaux techniques équipés d'un pont de 10 000 kg (figure 14).

Figure 14 : manutention du canon de 5 500 kg dans les locaux de l'EPUN

Dans cette opération, l'intégralité des étapes a été menée par le personnel spécialisé d'Arc'Antique, le suivi des paramètres électrochimiques ayant nécessité des aller-retour hebdomadaires. Deux incidents sont cependant survenus. D'une part le basculement du canon en cours de polarisation a provoqué un court-circuit, qui n'a été détecté que lors du contrôle hebdomadaire suivant. D'autre part, lors d'un des

contrôles, les fiches électriques du circuit ont été retrouvées débranchées des bornes du générateur. Le local étant en libre accès pour le personnel et les étudiants de l'EPUN, il est difficile de connaître les causes de cette déconnexion. Cet acte pose cependant des préoccupations sur l'accessibilité aux cuves de traitement par du personnel non averti, l'électrolyte basique, bien que signalé par des pictogrammes adaptés, restant dangereux (graves brûlures en cas de contact ou d'ingestion). La phase de finition a été réalisée sur place en agençant une cabine de sablage mobile à partir de mobilier du commerce (figure 15), dans des conditions de visibilité loin d'être idéales pour le technicien, faute d'extraction suffisante. Cette cabine n'était cependant destinée qu'à limiter la dispersion des poussières liées au sablage, le personnel étant par ailleurs protégé par un équipement respiratoire individuel à surpression pour éviter toute inhalation (2 jours de travail).

Figure 15 : adaptation d'une cabine de sablage mobile

Cette opération conduite pendant 14 mois a été gérée dans des locaux adaptés pour ce qui concerne la manutention mais inappropriés pour un sablage autre que ponctuel. Par ailleurs, l'absence d'eau osmosée à l'EPUN a entraîné un surcoût pour son acheminement depuis Arc'Antique afin de préparer la solution de potasse sur site.
Une fois la surface du canon débarrassée des couches protectrices de peinture appliquées régulièrement par l'armée, il a été possible de faire ressortir des inscriptions sur la culasse (figure 16). Son transport et sa remise en place au musée de la marine de Port Louis (56) a impliqué de faire appel à des sociétés de transport et de levage spécialisées.

Figure 16 : la culasse du canon et ses inscriptions lisibles après restauration

E/ Traitement classique de sept canons à Saint-Malo (35)

Neuf canons, parmi de nombreux autres, immergés par 17m de fond face à l'entrée du port de Saint-Malo (35) ont été remontés de l'épave dite Natière 1, datée du XVIIIe s., par l'ADRAMAR en juillet 2005. Un accord entre le DRASSM, la ville de Saint-Malo et le laboratoire Arc'Antique a permis le montage de cette opération. Un cahier des charges rigoureux a été transmis à la ville de Saint-Malo afin d'adapter à nos exigences le local municipal mis à disposition (électricité, eau courante, déminéralisateur d'eau de ville...). Ce local présente de nombreux avantages comme une bonne accessibilité, une hauteur sous plafond importante et suffisamment d'espace pour la manutention (figure 17).

Figure 17 : vue des locaux municipaux mis à disposition

Afin de faire face au problème récurrent de moyen de levage inadapté, Arc'Antique a fait à cette occasion réaliser par l'ICAM de Nantes (Institut Catholique des Arts et Métiers) une grue d'atelier mobile entièrement démontable et transportable dans une fourgonnette et pouvant soulever jusqu'à 1 500 kg (figure 18). Dans le même état d'esprit, pour assurer un traitement optimal sur site, Arc'Antique a sollicité l'IUT de Génie Mécanique de Nantes pour concevoir un second appareillage de carottage (figure 19) avec l'exigence cette fois qu'il soit démontable et transportable dans le même type de véhicule. Par ailleurs, le contact électrique assurant la polarisation des canons, obtenu par l'intermédiaire de tiges filetées alourdies avec du plomb, restait souvent aléatoire. L'optimisation de ce contact a été réalisé en utilisant un système, écrou-ressort, qui permet aux tiges filetés exercer une pression beaucoup plus importante et constante sur le métal. Enfin, une amélioration a été apportée au brassage des bains en installant une pompe fixe permettant d'éviter la stagnation des chlorures autour du canon mais aussi à l'intérieur de l'âme.

Figure 18 : grue d'atelier démontable

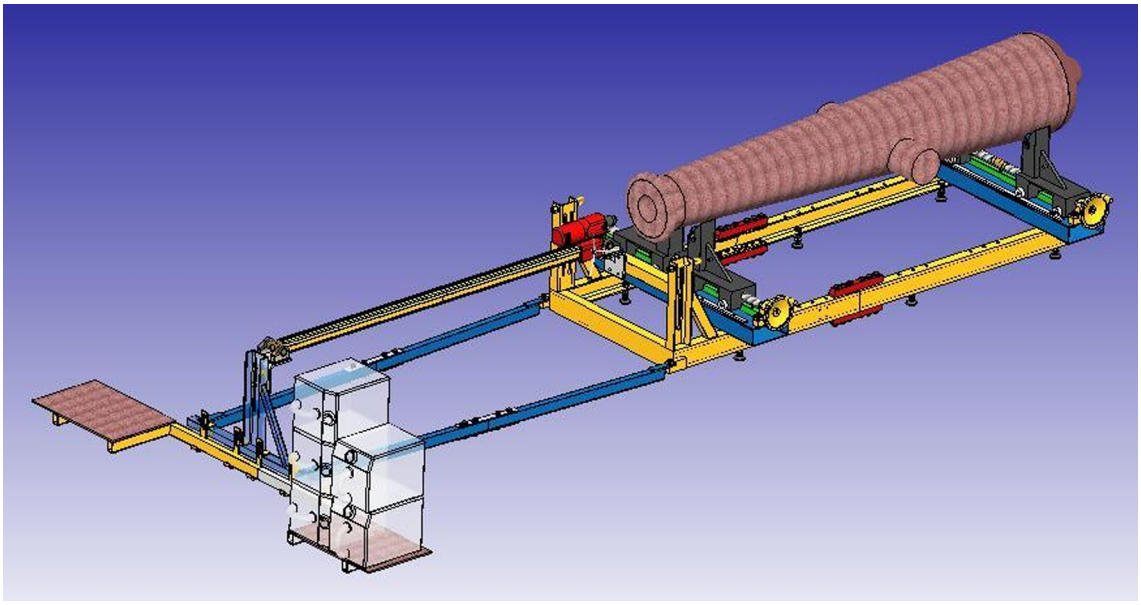

Figure 19 : schéma de conception de l'appareillage de carottage démontable et transportable

Sept des canons ont ainsi été traités selon la méthode traditionnelle avec formation d'un intervenant sur site. Sur les deux autres canons a été testé le prototype de pilotage à distance, évoqué au paragraphe suivant.

Les étapes classiques de traitement ont été réalisées, avec un dégangage intervenu 9 mois plus tard montrant le très bon état de conservation de ses canons (figure 20) et laissant apparaître de nombreuses marques et inscriptions, sources d'information pour les archéologues (figure 21).

Figure 20 : canon en cours de dégangage

Figure 21 : inscription découverte au cours du dégangage

Le carottage de l'âme des canons est intervenu 5 mois plus tard (soit 14 mois après le début de l'opération), à la fin de la première déchloruration (figure 22). Cette opération a permis de récupérer de nombreuses charges encore en place (5 canons sur les 9 étaient chargés).

Figure 22 : carottage de l'âme des canons

Lors de la 3ème déchloruration, les canons ont été sortis, nettoyés et retournés pour optimiser l'extraction. Actuellement, les canons subissent une 5ème phase de déchloruration qui devrait être la dernière ou l'avant dernière avant les étapes de rinçage et de séchage.
Plusieurs actions médiatiques ont pu être menées à l'occasion des opérations clés du traitement. Presses, radios et télés ont ainsi pu réaliser des reportages lors du remontage des canons, lors de leur dégangage ainsi que lors de leur carrotage. La population de Saint-Malo, sensibilisée depuis le début des fouilles de

ces épaves, a suivi avec intérêt ces différentes opérations. De plus, la réalisation de ces opérations directement sur le lieu de découverte a permis d'associer régulièrement l'équipe d'archéologues lors de phases clés, et tout particulièrement lors du dégangage et de la révélation des inscriptions, comme lors du carrotage et de la découverte des charges encore en place. Ces différentes informations ont ainsi pu être exploitées très rapidement par les archéologues et la présence d'une dessinatrice lors des opérations a permis de réaliser les relevés en direct.

Malgré un respect rigoureux du cahier des charges (bonne logistique) et un personnel compétent (excellent contact), plusieurs désagréments, indépendants de la délocalisation, ont ralenti le traitement. En premier lieu, il y a eu une fuite importante de l'électrolyte, basique, du grand bac pendant la seconde déchloruration lié à une déchirure de la bâche. Cet incident a nécessité un démontage complet de l'installation (5 canons) par les techniciens d'Arc'Antique afin de réparer la bâche, réparation qui n'a pu intervenir que plusieurs jours après le constat en raison de l'éloignement géographique. Un second incident a concerné l'amélioration du système de brassage. Le défaut de serrage d'un tuyau sur l'une des pompes a causé une projection d'électrolyte sur la personne en charge des interventions hebdomadaires sur le site. Ce produit qui peut provoquer de graves brûlures sur la peau et les yeux, en raison de sa basicité, doit être immédiatement rincé abondamment à l'eau et suivi de la consultation d'un spécialiste. Enfin nous avons été confrontés à une contamination biologique importante par des coccobacilles, de l'ordre des rhizobiales, qui en plus de créer un film visqueux à la surface de l'électrolyte, peuvent être à l'origine, par infection, de la Bartonellose.
Cette expérience nous a montré l'importance de sensibiliser les personnes sur site à la dangerosité des traitements et aux premières mesures à prendre en cas de problèmes.

F/ Premières conclusions sur les traitements délocalisées

L'ensemble de ces traitements nous a montré l'intérêt que peuvent en retirer les acteurs locaux (valorisation de l'opération) mais surtout le cadrage indispensable qu'Arc'Antique doit assurer pour que l'opération soit un succès. Ainsi, la rédaction d'un cahier des charges très précis sur les conditions indispensables pour l'intervention (en particulier conditions matérielles, appareil de levage, sécurisation des lieux...) est nécessaire avec l'assurance que le commanditaire s'engage à le respecter dans son intégralité. La réalisation, lors de la dernière opération à Saint-Malo, d'outils adaptés à ces traitements délocalisés a déjà permis d'améliorer les conditions de travail sur site (grue d'atelier, carotteuse portable). Ces outils pourront être déplacés sur les prochaines opérations ou dupliqués. Par ailleurs, le choix de la personne référente sur site est primordial en raison des contrôles hebdomadaires à réaliser et de la durée du traitement (démotivation, changement de personnel...). Son implication dès l'origine, sa sensibilisation à ce patrimoine et sa formation par les spécialistes d'Arc'Antique sont autant d'atouts pour la réussite de l'opération. Il conviendra lors de la formation d'insister sur les dangers potentiels des opérations menées. La mise en place d'un circuit fixe de brassage est d'ailleurs une première étape dans la limitation de l'intervention de ce personnel.
Les surcoûts liés aux déplacements des spécialistes du laboratoire sont compensés par l'absence de transport à longue distance de l'objet.

IV/ Mise au point et optimisation d'un système de traitement à distance (STD) via les TIC [8]

En raison de ce constat, Arc'Antique a décidé de restreindre le rôle du personnel référent sur site. Un suivi régulier des paramètres électrochimiques à distance paraissait dès lors indispensable avec la possibilité de pouvoir les ajuster. Le développement de nouvelles Technologies de l'Information et de la Communication (TIC) nous a permis d'envisager leur application aux traitements électrochimiques d'objets du patrimoine. En collaboration avec la société Rcosπ, un premier prototype a été développé constitué d'un module informatisé de pilotage des traitements et d'un logiciel d'exploitation des données. Ce système permet une régulation très précise des paramètres des traitements et un suivi en temps réel,

via internet, par la collecte des données essentielles : intensité, tension de cellule, potentiel de la pièce. Arc'Antique a donc la possibilité d'agir sur ces paramètres, via la connexion internet, afin d'optimiser les traitements.

En dehors de l'intérêt pour Arc'Antique dans la fiabilisation des opérations, l'utilisation d'un système informatisé de collecte des données doit pouvoir à terme être valorisée auprès des demandeurs afin qu'ils puissent suivre régulièrement l'avancée des phases du traitement via internet, avec, pourquoi pas, un accès spécifique pour le grand public. Cet aspect accroîtra l'intérêt des demandeurs pour la réalisation de ces traitements sur site complétant les opérations de communication réalisables sur les objets en cours de restauration.

A/ Choix des solutions techniques pour le prototype

La mise au point du prototype par Rcosπ a fait l'objet d'un cahier des charges précis basé sur les besoins du laboratoire. L'analyse fonctionnelle a permis de définir ce cahier des charges et les choix techniques en résultant. Ce prototype de Système de Traitement à Distance (STD) consiste en deux modules (figure 23) l'un sur site, permettant la mise en route du traitement et la régulation des consignes, l'autre au sein du laboratoire de restauration, permettant au technicien spécialiste, à distance, la vérification des paramètres et leurs modifications éventuelles.

Le premier module sur site, dénommé « système de pilotage du traitement par électrolyse » ou système distant (ou décentralisé), s'articule autour de trois parties (figure 23) :

- la partie commande est destinée au traitement des informations provenant des parties relation, opérative et serveur. Elle envoie des ordres au sens général, par exemples : une consigne de tension pour l'alimentation régulée (partie opérative), l'allumage d'un voyant (partie relation), les états du système (partie serveur). Elle se présente sous la forme d'une armoire électrique constituée d'un système de contrôle autonome accessible à distance et de composants électriques,
- la partie opérative regroupe les actionneurs (alimentation régulée autonome et paramétrable), le process (la pièce à restaurer) et les capteurs (sonde pour la mesure de la tension de cellule),
- la partie relation ou IHM (Interface Homme-Machine) rassemble les capteurs-opérateurs (boutons poussoirs (ordre de départ et d'arrêt cycle), commutateurs d'énergie, ...) et les indicateurs visuels et/ou sonores d'état du système et de défaut process (voyants, afficheurs de type indicateurs ou écran).

Le second module, dénommé « gestion du traitement par d'électrolyse » ou système centralisé (figure 23), regroupe :

- la partie serveur constituée de composants de type informatique : application de base de données et IHM. Elle regroupe le système informatique de type PC équipé d'un logiciel pour gérer l'accès aux systèmes distants et aux données des sites via un modem.

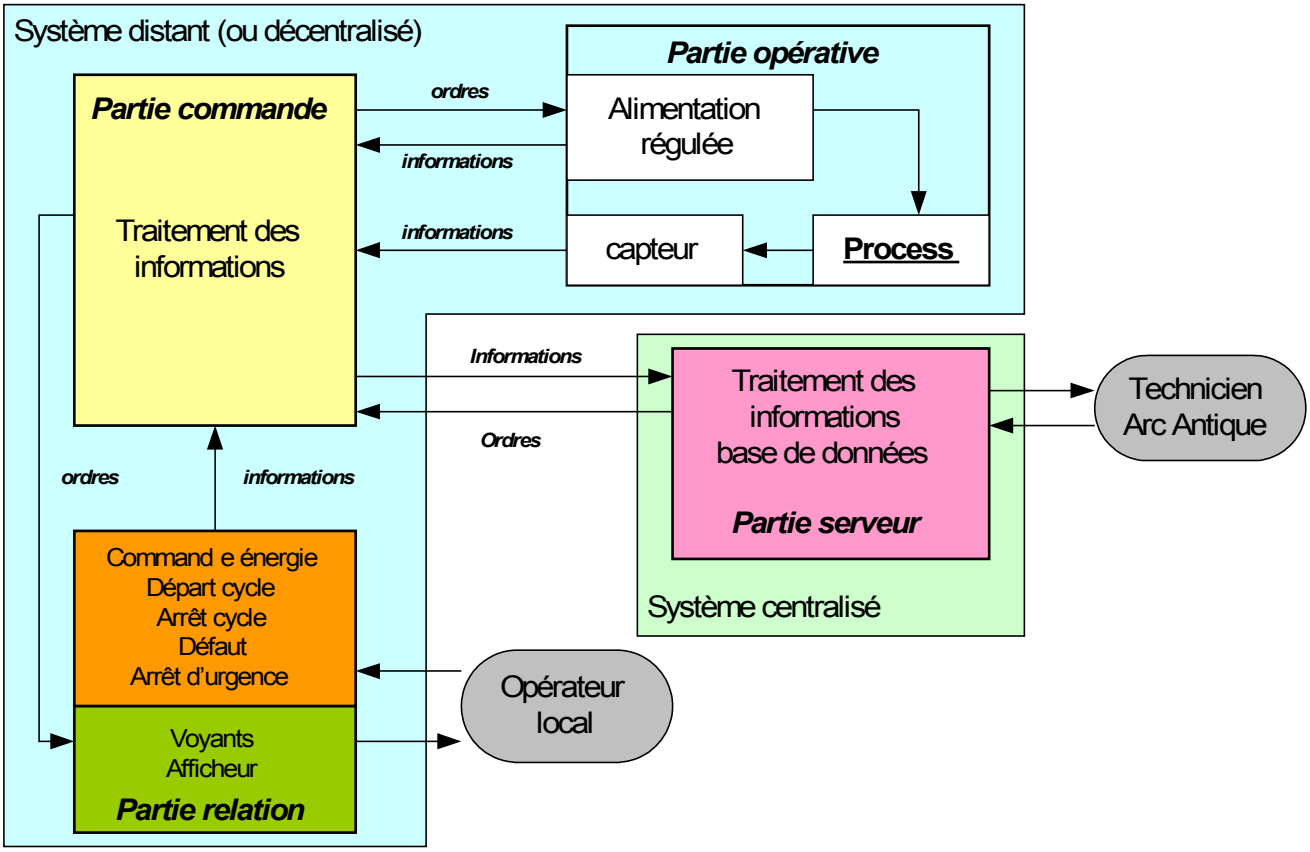

Figure 23 : schéma général du système de traitement à distance (STD)

Le système est initialisé, paramétré, déclenché et arrêté sur ordre d'un technicien qualifié sur site ou à distance via la partie dite serveur (système centralisé). En fonctionnement (mode cyclique), le système régule la tension de cellule en fonction du différentiel de potentiel entre la pièce et la consigne fixée par le technicien qualifié. La partie commande analyse les indicateurs en continu et met, si nécessaire, le système en arrêt (mode acyclique = défaut de fonctionnement) suivant les valeurs des indicateurs (hors limites) ou selon des paramètres configurables (seuil). En mode acyclique, le système ne régule pas la tension cellule. L'alimentation délivre alors une tension cellule constante, dite de sécurité process, fixée par le technicien.
Un accès sécurisé permet de restreindre les actions au technicien qualifié qui a toutes compétences pour démarrer le système, modifier les paramètres ou le remettre en route après un défaut, la personne référente sur site ne pouvant que visualiser les paramètres et les alertes sans interagir en direct.
La solution retenue pour ce premier prototype (figure 24) a été l'utilisation d'un PC classique, avec un développement logiciel à partir de LabView 7.1, et le pilotage d'une alimentation stabilisée programmable via un port RS232. La connexion à distance se fait via un site internet.

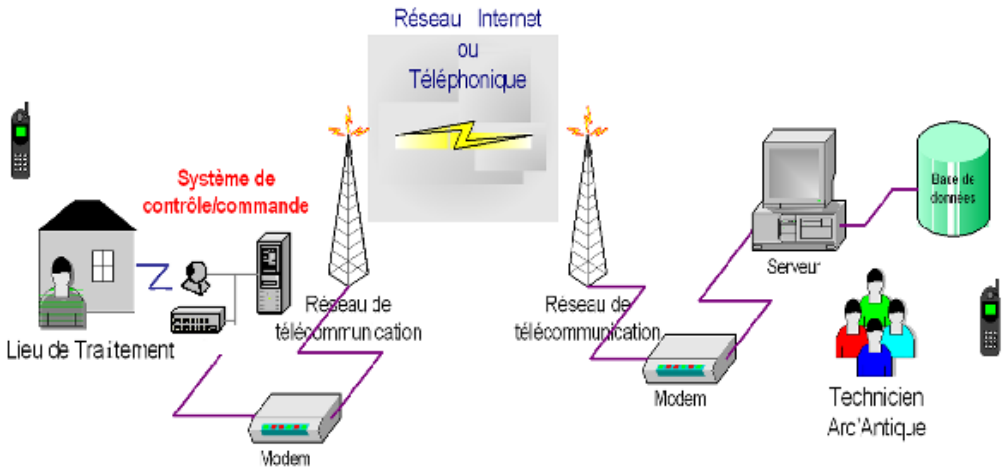

Figure 24 : schéma de l'architecture du système de traitement à distance

B/ Test du premier prototype élaboré en collaboration avec la société Rcosπ

Après les premiers tests de pilotage par intranet au sein du laboratoire, un prototype a été mis en place en février 2006 dans le local municipal de Saint-Malo pour le traitement de deux des canons de la Natière 1 (figure 25).

Figure 25 : prototype du STD installé pour le traitement de deux canons à Saint-Malo

Sur site, après la mise en place classique du traitement électrochimique et avant son démarrage, différentes informations et paramètres doivent être renseignés via l'IHM (figure 26) : le nom de l'opérateur, la phase du traitement, la date du début de la phase en cours, le lieu du traitement et surtout le potentiel de traitement visé et le potentiel seuil maximal à ne pas dépasser.

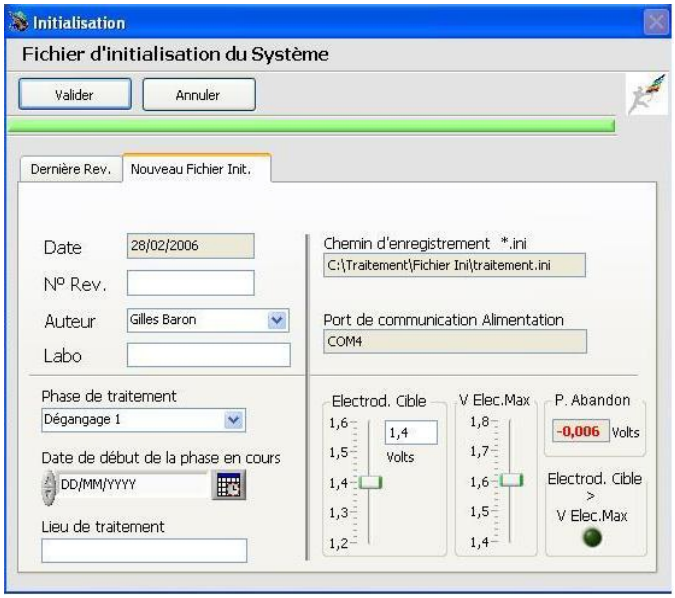

Figure 26 : façade d'interaction du STD lors de l'initialisation du traitement

Lorsque le traitement est démarré, les différents paramètres sont consultables, sur site ou à distance, dans une façade se déclinant sous la forme de trois onglets (paramètres process, paramètres avancés, webcam). Les différentes valeurs de paramètres souhaitées sont affichées ainsi que les valeurs réelles mesurées (figure 27). Différents indicateurs montrent l'état du système (montée en potentiel ou régulation). Les voyants verts indiquent un bon fonctionnement alors que les rouges indiquent un défaut.

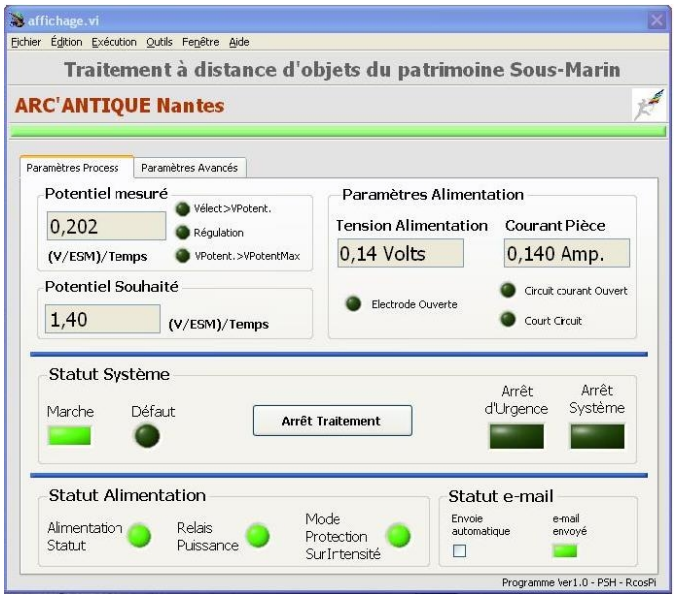

Figure 27 : façade de contrôle de l'état du système (onglet paramètres process)

L'onglet suivant (figure 28) nous permet d'accéder aux informations entrées lors du démarrage du traitement, aux courbes des différents paramètres en fonction du temps (figure 29) ainsi qu'au fichier d'initialisation ou de modification des paramètres initiaux (accès sécurisé).

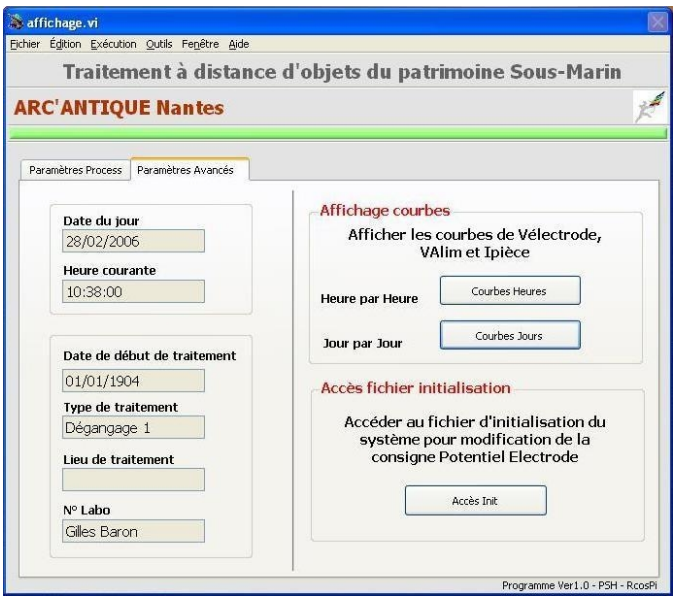

Figure 28 : façade de contrôle des paramètres du système (onglet paramètres avancés)

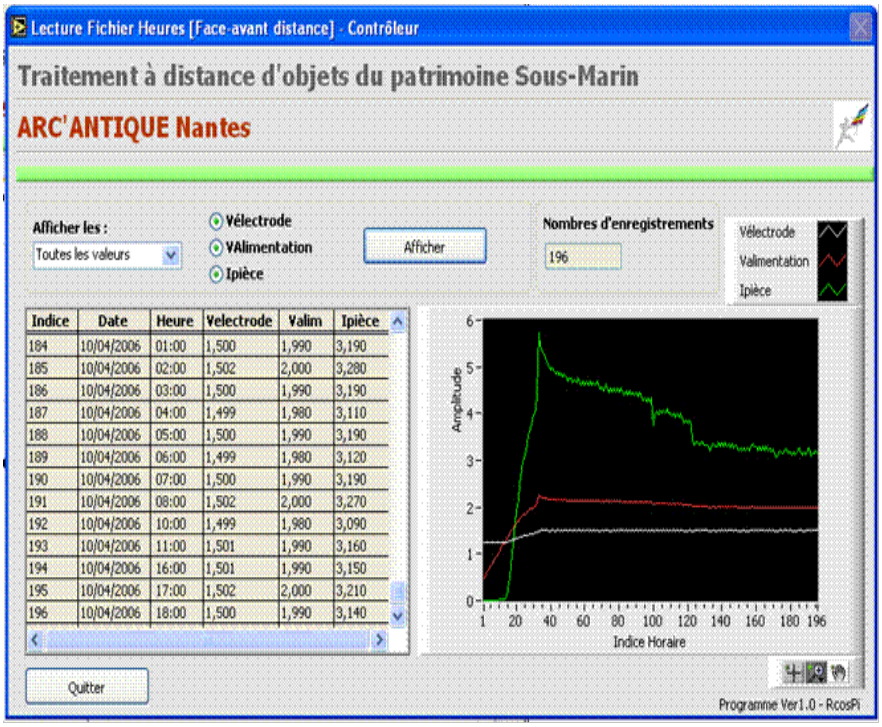

Figure 29 : exemple de courbes des paramètres en fonction du temps

A l'issu de 18 mois d'utilisation sur site, plusieurs modifications ont permis d'optimiser ce prototype et d'en déterminer les limites. En dehors d'un problème intermittent de connexion ADSL inhérent à l'opérateur téléphonique, l'adaptation majeure a concerné la modification du circuit de mesure du potentiel de l'objet, pour pallier à une chute de potentiel importante dans les câbles. Un autre problème important traitait de la dérive de la mesure du potentiel. Ce point est lié à l'altération de l'électrode de référence ESS plongée en permanence dans l'électrolyte. Les électrodes commerciales n'étant pas adaptées pour des mesures en milieu basique, leur utilisation implique un nettoyage ou un changement tous les 2 mois. Une première amélioration a été de remplacer l'électrode de référence ESS par une électrode Hg/HgO, plus adaptée au milieu alcalin. Même si ces électrodes sont stables sur un plus long terme, l'immersion dans de la potasse altère le verre et le fritté et il est donc nécessaire de les changer régulièrement (une à deux fois par an). Arc'Antique a donc conçu une électrode métallique indicatrice stable dans ce milieu et utilisable dans le cadre du système de traitement à distance afin de remplacer les coûteuses électrodes de référence commerciales. Enfin un problème de programmation récurrent est survenu lors des derniers mois de traitement sans qu'il soit possible d'en définir précisément les causes.

Un point intéressant concerne la comparaison du taux de chlorures extraits. Le suivi à Saint-Malo en parallèle d'un traitement électrolytique par le STD pour deux canons et par la méthode traditionnelle pour 7 autres nous a permis de constater une différence notable en ce qui concerne la vitesse d'extraction des chlorures. Ainsi il semblerait que par le STD, il y ait environ deux fois plus de chlorures extraits sur une même période par rapport au traitement traditionnel (figure 30).

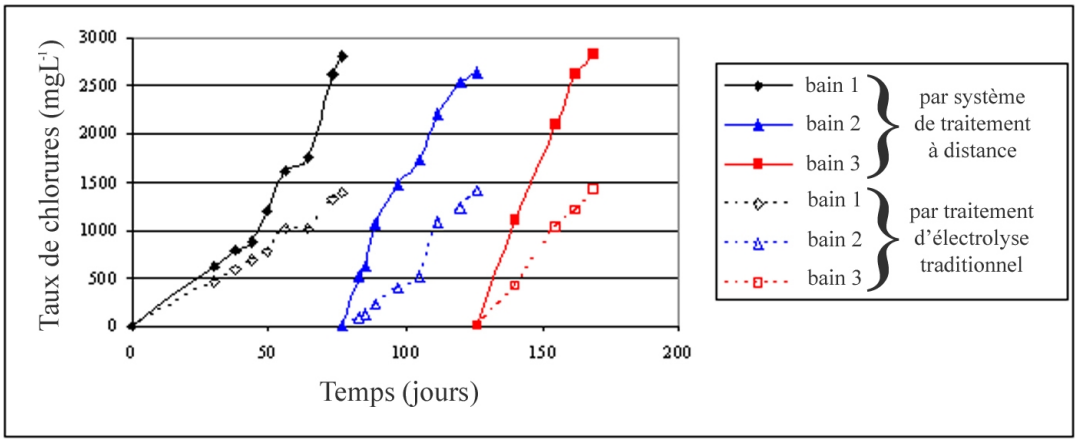

Figure 30 : comparaison des courbes d'extraction des chlorures par le STD et par traitement traditionnel

Cette différence pourrait trouver plusieurs explications [8]. La première serait liée à la précision de la régulation obtenue avec le STD. Le potentiel est régulé avec une précision de 2mV à la fois au démarrage du traitement et lors du palier. Ce maintien précis permet d'optimiser la valeur du potentiel et plus le potentiel est bas, plus l'extraction des chlorures est favorisée. Dans les traitements traditionnels, avec des alimentations stabilisées du commerce, il est impossible de régler le potentiel aussi précisément (précision de 50mV) et de plus il n'est ajusté manuellement qu'une fois par semaine.
Une autre explication serait liée aux différentes interruptions dues à la mise en place du STD (coupures intempestives de courant ou du système, redémarrage lors des changements d'électrodes…). Ces interruptions pourraient ressembler aux phénomènes provoqués par la méthode des courants pulsés, technique étudiée précédemment par Arc'Antique. Les courants pulsés favorisent les réactions rapides, telles que la réduction des oxydes de fer facilitant la déchloruration et limitent les réactions lentes, telles que le dégagement d'hydrogène [9]. A chaque interruption, nous aurions ainsi favorisé l'extraction des chlorures aux dépens des réactions parasites (dégagement H_2).
Une dernière éventualité n'est pas à écarter : les deux canons traités avec le STD peuvent comporter plus de chlorures à extraire que les autres canons de Saint-Malo, même s'ils proviennent du même site. Il faudra attendre la fin du traitement avant de se prononcer.

Malgré les difficultés rencontrées, inévitables lors de la mise au point d'un prototype, cette première utilisation a démontré tout l'intérêt d'un tel système et ses potentialités. Le contrôle très précis des paramètres électrochimiques ainsi que leur enregistrement en continu s'avère être intéressant. D'une part il semblerait que l'efficacité des traitements en soit améliorée, d'autre part tous les incidents peuvent ainsi être consignés et corrigés très rapidement, pour la plupart à distance. Le transfert journalier de ces informations permet de s'affranchir en grande partie du personnel référent sur site, celui-ci n'ayant plus qu'à intervenir lors d'incidents non corrigibles à distance (changement d'électrode, remise en route complète du système...) ainsi que pour le prélèvement des solutions à doser et des contrôles hebdomadaires moins drastiques des paramètres électrochimiques. Ce protocole informatisé nécessite malgré tout le déplacement régulier des spécialistes d'Arc'Antique pour les phases clés (mise en place, dégangage, retournements, rinçage, traitements de finition…), soit, dans le meilleur des cas, un minimum de cinq interventions sur site.

C/ Le nouveau Système de Traitement à Distance (STD)

Ce premier prototype a permis d'affiner les caractéristiques indispensables pour une version commercialisable. Ainsi en dehors des améliorations propres au traitement (meilleurs contacts électriques, nouveau type d'électrode de référence...), il s'apparaît important d'avoir une version du STD plus compacte, offrant plus de fiabilité dans un contexte de fonctionnement industriel, voire aux conditions climatiques fluctuantes, et s'affranchissant des systèmes d'exploitation commerciaux (Windows).
Par ailleurs, certaines améliorations doivent être apportées pour faire face aux problèmes de coupures intempestives de courant (batteries de secours incorporé), permettre un redémarrage à distance, accéder à un suivi en direct des événements (accès par internet, plus envoi d'alerte par mail et sms), sécuriser l'accès aux paramètres, limiter aux stricts besoins du personnel sur site les paramètres accessibles, utiliser différents médias filaires ou non, améliorer l'exploitation des données.
Ce nouveau système doit aussi être doté d'une plus grande autonomie afin que le rôle du référent sur site soit limité. La mise à niveau de l'électrolyte ainsi que le brassage de la solution doivent être automatisés, voire pilotable à distance. Si la solution automatisée du dosage des chlorures, ou du moins du prélèvement, avait été préalablement envisagée, le surcoût engendré et le peu de rentabilité en ont démontré le faible intérêt. Il en est de même pour le contrôle du bullage d'hydrogène, pour lequel les solutions techniques s'avèrent trop onéreuses et peu garanties.

Pour ce nouveau STD, il a été décidé de faire appel à la société A3IP en lui fournissant les éléments développés ci-dessus. Dans l'optique d'une commercialisation du système, ou du moins d'un développement au sein d'Arc'Antique, une des contraintes imposées était l'élaboration d'un matériel à un coût raisonnable. A3IP a donc proposé pour le système distant la solution d'une carte électronique

rassemblant les différentes fonctions précédemment citées. Cette solution permet non seulement de réduire les dimensions du système mais aussi d'en fiabiliser le fonctionnement. Ce système est actuellement en test au sein du laboratoire Arc'Antique (figure 31).

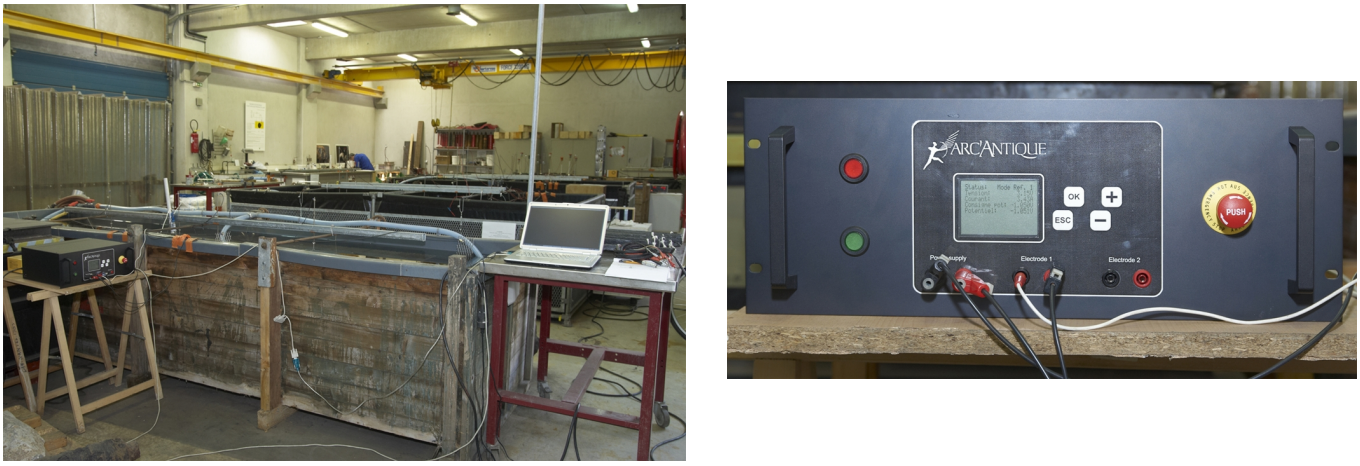

Figure 31 : nouveau système STD installé dans les locaux d'Arc'Antique à Nantes

Une interface internet accessible à distance reprend les principales données précédemment renseignées et permet de gérer les paramètres sur site ou à distance avec différents niveaux sécurisés d'accessibilité.

Les perspectives à court terme sont le développement de cette interface internet pour la gestion simultanée de plusieurs sites. Celle-ci devra aussi être développée afin de présenter les informations relatives à ces traitements selon différents niveaux d'accès (niveau 2 : accès sécurisé pour le laboratoire, niveau 1 : accès pour les clients, niveau 0 : accès pour le grand public).

Plusieurs demandes de traitement à distance ont été formulées ces derniers mois que ce soit pour des collections issus des côtes françaises (Les Sables d'Olonne), des DOM-TOM (Guadeloupe, Mayotte) ou de contrées étrangères (Grèce, Malaisie). Après un test de quelques mois et les modifications nécessaires, ce système de traitement à distance devrait pouvoir être opérationnel dans le courant de l'année 2009. Afin d'optimiser les traitements, un complément d'étude sera entrepris en utilisant la polarisation par courants pulsés qui pourrait se révéler encourageante pour une diminution notable des temps de traitement.

Conclusions

La synthèse de l'ensemble de ces opérations nous a démontré l'importance de moyens matériels adaptés sur site (manutention, traitement...). Arc'Antique a ainsi fabriqué sur mesure pour optimiser ces traitements délocalisés une grue d'atelier, un appareillage de carottage et un système de brassage de l'électrolyte. Afin d'opérer dans des conditions optimales, Arc'Antique fournit à chaque demandeur un cahier des charges précis concernant les spécificités du local dans lequel ces traitements délocalisés peuvent être réalisés.

L'élaboration du système de traitement à distance et ses récentes améliorations rendent le traitement sur site quasi-autonome et vont permettre d'alléger le cahier des charges pour le client. Cependant si ce système permet un meilleur contrôle des paramètres et une réactivité plus importante en cas de défaut technique, un référent sur site, formé par les spécialistes d'Arc'Antique, sera toujours indispensable pour une optimisation du traitement localement et des interventions ponctuelles.

Un des arguments d'origine était la diminution des coûts de traitement. Il semblerait qu'en raison de l'investissement matériel plus important, il n'en soit rien. Malgré tout cette innovation technologique offre de nombreux avantages limitant le transport des objets, diminuant les attentes pour le traitement, et assurant un outil de communication valorisable par le client

Enfin ce système devrait permettre d'initier des spécialistes étrangers aux traitements électrochimiques, en assurant une formation à distance, par un suivi bilatéral des paramètres et une assistance en continu de la part d'Arc'Antique sur la totalité d'une opération.

Remerciements :

Ce système de traitement à distance n'aurait pas pu être optimisé sans l'aide importante de nombreux partenaires que nous souhaitons remercier ici.
La définition et réalisation du premier prototype a été financé par les Conseils Régionaux des Pays de la Loire et de la Bretagne dans le cadre du Programme « Technologie de l'Information et de la Communication » (2005-2007). Le développement du système commercialisable a été subventionné par OSEO dans le cadre des programmes d'aide à l'innovation (2008).
Le traitement de restauration des neufs canons de la Natière 1 à Saint-Malo a bénéficié du mécénat financier de la Banque Populaire et d'un mécénat matériel de la société Véolia.
Enfin, nous remercions aussi la mairie de Saint-Malo qui a accepté que le premier prototype soit testé sur deux des canons actuellement en cours de restauration et qui a mis du personnel référent très compétent à notre disposition sur site. La présence permanente de Jean-Philippe ROZE, adjoint du conservateur, a été particulièrement précieuse. Qu'il soit remercié ici pour sa disponibilité, sa patience, sa compétence ainsi que pour l'intérêt qu'il a témoigné à ce projet.

[1] Turgoose S., 1982. The nature of surviving iron objects. Conservation of iron, Clarke R.W. and Blackshaw S.M. (dir.), *Maritime monographs and reports*, 53, p. 1-7

[2] North N.A., Pearson C., 1978. Washing methods for chloride removal from marine artefacts, *Studies in Conservation*, 23, p. 174-186

[3] Pearson C. (dir.), 1987. *Conservation of marine archaeological objects*, Ed. Butterworth, London, 287p.

[4] Degrigny C., Spiteri L., 2004. Electrochemical monitoring of marine iron artefacts during their storage / stabilisation in alkaline solutions, *Proceedings of Metal 2004*, National Museum of Australia Canberra, October 2004, Ed. J. Ashton and D. Hallam, p. 315-331

[5] North N.A., Mac Leod I.D., 1987. Corrosion of metals, *Conservation of marine archaeological objects,* Pearson C. (dir.), Ed. Butterworths, London, p. 68-104

[6] Lacoudre N., Degrigny C., 1999. Les techniques électrolytiques, *A la Recherche du métal perdu – Les nouvelles technologies dans la restauration des métaux archéologiques*, Meyer-Roudet H. (dir.), Ed. Errance, p. 114-127

[7] Degrigny C., 2004. Altération et conservation des objets métalliques issus de fouilles sous-marines, *Studio e Conservazione Manufatti Archeologici*, Ed. Nardini, p. 243-274

[8] Guilminot E., Baron G., Memet J.B., Huet N., Le Noc E., Roze J.P., 2007. Electrolytic treatment of archaeological marine chloride impregnated iron objects by remote control, *Actes du congrès ICOM-Métal : METAL 07*, Amsterdam, 17 au 21 septembre 2007, Vol. 3, p. 38-43

[9] Dalard F., Gourbeyre Y., Degrigny C., 2002, Chloride removal from archaeological cast iron by pulsating current, *Studies in Conservation*, 47, p. 117-121

Rcosπ 51 rue de la Loire 44430 Le Loroux Bottereau – France
A3IP bâtiment Placel, route de Vannes, 44880 Sautron – France