

GROUPE ICOMcc - SFIIC
SECTION METAL

ACTES DE LA 7^e RENCONTRE ANNUELLE DU GROUPE DE TRAVAIL

Draguignan - 23 avril 1993

Laboratoire de Conservation-Restauration de Draguignan

avec le concours du Conseil Général du Var

Sous le patronnage de l'International Council of Museum (Comité de Conservation)
et de la Section Française de l'International Institute for Conservation

Coordination : Stéphane PENNEC - Luc ROBBIOLA
8, rue des Tanneries, 21140 SEMUR-EN-AUXOIS, FRANCE
Téléphone : 33.80.96.64.09 Télécopie : 33.80.97.29.43

**CORROSION DU CUIVRE ET DE SES ALLIAGES
LORS D'UN TRAITEMENT DE DESINFESTATION
PAR FUMIGATION A PARTIR DE PHOSPHINE**

Résumé :

Les réserves du Musée des Palais Royaux d'Abomey (République du Bénin), site inscrit au Patrimoine Mondial par l'UNESCO, ont fait l'objet d'un programme d'aménagement dans le cadre du cours national PREMA de conservation préventive organisé par l'ICCROM en 1992.

La désinfestation des collections, attaquées notamment par les termites, a été effectuée par fumigation à partir de Phostoxin, produit solide qui se sublime à l'air en dégageant de la phosphine, gaz insecticide H_3P .

Lors du traitement, de nombreuses appliques métalliques en cuivre, laiton ou alliage cuivre-argent, clouées sur des objets en bois, ont subi une corrosion et se sont recouvertes de produits de corrosion verts ou bleus.

Les circonstances de ce traitement sont décrites ainsi que les solutions apportées au nettoyage des parties métalliques. Un mécanisme de corrosion est proposé.

Cette méthode de fumigation étant couramment utilisée tant en Afrique qu'en Amérique Latine, il importe de connaître les possibles effets secondaires du produit employé.

**COPPER AND COPPER ALLOYS'S CORROSION
DURING DISINFECTION TREATMENT BY FUMIGATION WITH PHOSPHINE**

Abstract

A improvement programm including the storage area of the Museum of the Royal Houses in Abomey (Republic of Benin), site registred in the World Heritage by UNESCO, have been carried out during the national course PREMA on preventive conservation organised by ICCROM in 1992.

Various items being damaged by insects, mostly termites, a disinfection treatment have been completed by fumigation with Phostoxin, a solid phosphine-based product which is to be sublimated in the air and and to release the lethal gaz H_3P .

During treatment, many metallic plates made of copper, brass and copper-silver alloys and pinned on wooden objects have been corroded and covered with green and blue corrosion products.

Treatment data are described as well as the method used to clean the metals. Some ideas are suggested about the corrosion mechanism.

This fumigation treatment being currently used in Africa and South America emphasis must be given on possible secondary effects.

Introduction

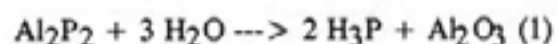
Dans le cadre du programme PREMA (PREvention dans les Musées Africains), l'ICCROM¹ et la Direction des Affaires Culturelles de la République du Bénin ont organisé en 1992 un cours national de conservation préventive regroupant 20 professionnels des musées du Bénin et du Togo. Les cours théoriques ont été suivis d'une application dans les musées suivants : Musée Historique des Palais Royaux à Abomey (site inscrit au Patrimoine Mondial par l'UNESCO), Musée Ethnographique de Porto Novo, Musée Historique de Ouidah.

Les collections du Musée d'Abomey présentaient des signes d'infestation par les termites en raison de leur dépôt dans un bâtiment infesté et en partie en ruine. Un traitement de désinfestation était nécessaire avant leur transfert dans une nouvelle réserve réaménagée. Le traitement de désinfestation a été réalisé par le Service Sanitaire du Ministère de l'Agriculture de la République du Bénin.

Traitement de fumigation

Les collections du Musée d'Abomey sont principalement issues des trésors conservés par les rois d'Abomey avant la destruction du royaume par les français. Elles comprennent des trônes royaux, statues, mats et palanquins de hamacs, assins (autels), tissus, récades (insignes de pouvoir), sabres et fourreaux. Ces objets sont en matériaux très variés et souvent associés : bois, cuir, textiles, raphia et métaux. On retrouve notamment de nombreux objets décorés de feuilles de métal clouées sur du bois.

Le produit choisi par les spécialistes du Service Sanitaire est le Phostoxin (fabriqué, entre autres, par la firme allemande Bayer). Le Phostoxin est l'un des noms commerciaux des fumigants à base de phosphine². Le Phostoxin contient du phosphore d'aluminium Al_2P_2 (environ 55 % pour le Phostoxin commercialisé par Degesch America Inc.). Il se présente sous forme de pastilles de couleur grise. Le phosphore d'aluminium réagit avec l'humidité de l'air et se sublime pour donner du phosphore d'hydrogène H_3P , la phosphine, substance gazeuse qui est le fumigant (ICC 1993) suivant la réaction suivante :



Le Phostoxin est un fumigant disponible en Afrique de l'Ouest et il y est couramment employé (Diouf 1992). La fumigation de ce gaz toxique dans une enceinte hermétique permet l'élimination des termites à tous les stades de leur développement, y compris les oeufs. De plus, l'utilisation de ce gaz très mobile permet une bonne diffusion au sein des matériaux et sa rapide dispersion après traitement (Fenn 1989). La présence d'oxygène est nécessaire à l'absorption du gaz par les insectes. Ce produit nécessite des précautions d'emploi en raison de sa toxicité vis à vis de l'organisme humain (cf. annexe 4).

Le déroulement et les paramètres du traitement de fumigation sont présentés en annexe 5. Lors de l'enlèvement de la bâche et le déménagement des objets, on a pu observé une corrosion importante de certains métaux. On doit signaler la durée anormalement longue et l'humidité relative élevée qui ont certainement été des facteurs aggravants de la corrosion.

1. ICCROM : Centre International d'Etudes pour la Conservation et la Restauration des Biens Culturels, 13 via di San Michele, 00153, Rome, Italie.

2. Synonymes de phosphine : phosphore d'hydrogène, hydrogène phosphoré, trihydrure de phosphore. La phosphine employée ici ne doit pas être confondue avec la phosphine utilisée pour teindre le cuir ou le coton ou colorer les graisses (ROUSSET s.d., p 899).

Corrosion des métaux

Le fer présent sur les objets seul ou en contact avec les parties en alliage cuivreux ou en argent était recouvert avant fumigation d'une fine couche d'oxydation. On n'a pas remarqué de changement après la fumigation.

Des soudures froides, vraisemblablement à base d'étain et de plomb, servant à assembler des parties en alliage cuivreux ne présentaient pas non plus de corrosion particulière à l'issue de la fumigation.

Concernant les alliages cuivreux, le métal était recouvert avant fumigation d'une très fine couche d'oxydation (ternissement). Après fumigation, la corrosion est uniforme à l'échelle macroscopique. La couche de produits de corrosion est généralement fine et régulière. La nature exacte des métaux et alliages n'est pas connue mais leur couleur a permis de les séparer en quelques grands groupes. Qu'il s'agisse de métal de couleur rouge (cuivre) ou jaune (laitons ou bronzes), les produits de corrosion sont de couleur bleu.

Sur une récade³, on a remarqué la présence d'un dépôt noir brillant, peu dur mais adhérent directement sur le métal. Une autre récade présente un cas particulier : le fer de hache est en métal jaune foncé (bronze ?) présentant une fine couche d'oxydation (ternissement) n'ayant pas été affectée par les agents corrosifs alors qu'un disque en métal rouge (cuivre ?) et les décorations en métal jaune plus clair (laiton ?) sont recouverts de produits de corrosion bleu. Sur des sculptures en bois recouvertes de feuilles de métal jaune clouées (laiton ?), la corrosion n'est pas généralisée mais forme des taches irrégulières. Cette corrosion a détruit la couche de corrosion présente formée de produits d'oxydation bruns. Les zones non affectées par la corrosion durant la fumigation se situent sur des parties supérieures horizontales ou faiblement inclinées.

L'aspect de la corrosion observée ici diffère de celle indiquée par Fenn sur les objets traités au Royal Ontario Museum ; Fenn décrit une corrosion par piqûres conduisant à des dépôts noirs formant des stries ou des bandes (Fenn 1989, p 117).

Concernant l'argent et les alliages cuivre-argent, le métal présentait une couleur blanche et un éclat métallique avant fumigation. Après fumigation, certaines parties ne montrent aucune trace de corrosion alors que d'autres sont recouvertes de produits de corrosion de couleur vert-bleu.

On remarque la présence de dépôts de couleur blancs ou verts situés de préférence sur les parties saillantes. De longues traînées de produits de corrosion de couleur bleu-vert provenant de coulures sont présentes sur un assis. Ceci indique qu'une solution corrosive liquide s'est formée puis qu'elle s'est écoulée par gravité dans les cavités ou qu'elle s'est rassemblée sur les parties saillantes avant de se déshydrater partiellement ou totalement. Sur une récade comportant des appliques clouées, cette solution a migré dans le bois par capillarité et a formé autour des appliques des tâches sombres qui continuaient de s'étendre plus de huit jours après la fin du traitement. Des fils métalliques ont été sévèrement corrodés sur des textiles.

Sur une poignée de sabre, la corrosion n'a pas affecté certains métaux blancs : il est probable que seuls les alliages cuivre-argent ont été corrodés et que l'argent pur ou d'un titre supérieur n'ait pas été affecté.

Essais de nettoyage

Des essais ont été entrepris afin de permettre le nettoyage ultérieur de la collection et remédier ainsi à cette altération accidentelle.

3. Les références précises des objets sont indiquées dans le rapport suivant déposé à l'ICCROM : Régis Bertholon, Corrosion du cuivre et de ses alliages lors d'un traitement de désinfestation par fumigation à partir de phosphine, cours PREMA, Bénin 92, mai 1993.

Diverses solutions ont été employées à partir des produits disponibles (cf. annexe 1) :

- eau de ville, pH = 6 ;
- acide formique à 10 %, pH = 1,5 ;
- sel disodique de l'EDTA à 10 %, pH = 4,5 ;
- citrate de sodium à 12 %, pH = 10.

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant. :

| métal | produits de corrosion | solution | pH | résultat | observations |
|--------------|-----------------------|-------------|-----|-------------|---|
| all Cu rouge | bleu | eau | 6 | néant | pH inchangé |
| " | " | EDTA | 4,5 | dissolution | |
| " | " | citrate | 10 | dissolution | effervescence |
| all Cu jaune | bleu | eau | 6 | néant | |
| " | " | EDTA | 4,5 | dissolution | dépôt rouge de Cu |
| " | " | citrate | 10 | dissolution | léger dépôt rouge de Cu, plus lente qu'avec l'EDTA |
| all Ag-Cu | vert-bleu | eau | 6 | néant | |
| " | " | a. formique | 1,5 | néant | |
| " | " | EDTA | 4,5 | dissolution | |
| " | " | citrate | 10 | dissolution | plus lent qu'avec l'EDTA |
| " | vert-clair | eau | 6 | néant | produits pulvérulents |
| " | " | EDTA | 4,5 | dissolution | pas d'effervescence |
| " | " | citrate | 10 | dissolution | effervescence, couleur bleue de la solution |

On remarque que les produits de corrosion sont insolubles dans l'eau et dans l'acide formique. En revanche, ils sont dissous par le sel disodique de l'EDTA et par le citrate de sodium. La dissolution dans le citrate de sodium à pH = 10 s'accompagne d'une effervescence ; celle-ci est très probablement due à la présence de carbonate de sodium dans la solution (cf annexe 1) ; en effet n'ayant pas de soude à notre disposition, nous avons utilisé du carbonate de sodium afin d'obtenir un pH basique.

La dissolution a donc été obtenue par des réactions de complexation et non par des réactions acides-bases.

Hypothèses relative au mécanisme de corrosion

Il s'agit ici de proposer un mécanisme de corrosion d'après ce que l'on connaît des propriétés du phosphore et de ses composés. On s'est référé aux ouvrages suivants : Pourbaix 1963, Charlot 1983, Weast 1987.

Le milieu dans lequel sont placés les objets comprend les espèces suivantes : d'une part les gaz O₂, CO₂, H₃P, et H₂O vapeur, l'eau de condensation et d'autre part les métaux Cu et ses alliages Cu-Sn, Cu-Zn et d'autres alliages ternaires éventuellement, Ag et l'alliage Ag-Cu, Fe, Sn et Pb.

a. première hypothèse :

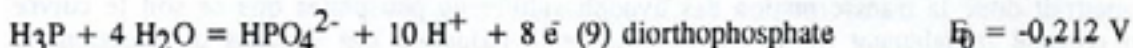
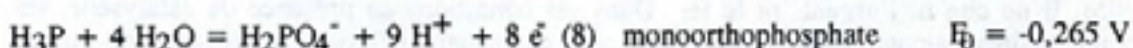
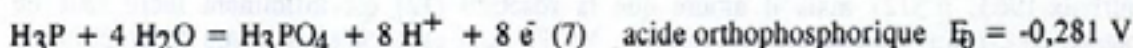
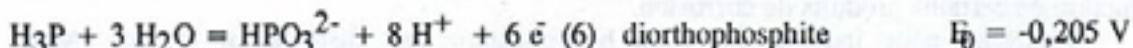
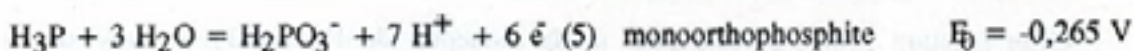
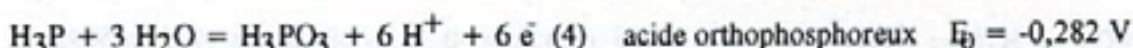
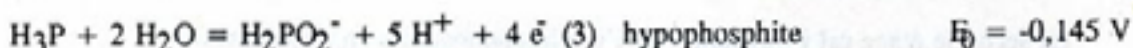
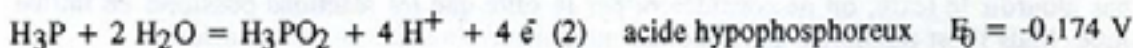
En premier lieu, on peut examiner la possibilité d'une réaction directe avec H_3P . Ceci impliquerait que H_3P puisse oxyder le cuivre. On connaît des phosphures de cuivre et de fer :

- triphosphure Cu_3P , gris noir (WEAST 1987, p B-90) ;
- monophosphure FeP ;
- diphosphure Fe_2P , bleu gris ;
- triphosphure Fe_3P , gris ;
- hypophosphite $Fe(H_2PO_2)_3$, gris, (WEAST 1987, p B-87).

Une oxydation directe est peu probable car d'une part H_3P est un gaz très réducteur (Pourbaix 1963, p 504)(cf. annexe 2), et d'autre part la description du phosphure de cuivre ne correspond pas aux produits de corrosion observés et on n'a pas observé de formation de produits de corrosion sur le fer. Cette hypothèse ne semble donc pas pouvoir être retenue.

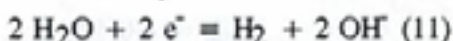
b. deuxième hypothèse :

En revanche, le caractère fortement réducteur de la phosphine H_3P peut conduire à sa propre oxydation en présence d'eau (Pourbaix 1963, p 509). Cette réaction est notamment favorisée par une humidité relative élevée qui entraîne la formation d'eau de condensation. Cette oxydation pourrait alors conduire à la formation de différents composés plus ou moins oxydés qui seraient susceptibles de réagir avec les métaux :



Les réactions sont classées en fonction de l'état d'oxydation du phosphore (hypophosphites : +1, phosphites : +3, phosphates : +5). La prédominance relative des différents composés du même état d'oxydation dépend du pH (cf. annexe 2).

Ces réactions d'oxydation s'accompagneraient de la réduction de l'eau avec dégagement d'hydrogène :



Cette oxydation de H_3P conduirait à la formation de phosphites et de phosphates qui pourraient réagir avec les métaux. En effet les métaux présents sur les objets de la collection peuvent tous former des composés insolubles avec les phosphates :

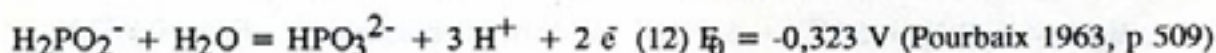
- $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3 H_2O$, orthophosphate (Cu II), bleu, (WEAST 1987, p B-90) ;
- $AgPO_3$, metaphosphate, blanc amorphe (WEAST 1987, p B-123) ;
- Ag_3PO_4 , orthophosphate, jaune ;
- Ag_2HPO_4 , orthophosphate mono-H, blanc ;
- $Ag_4P_2O_7$, pyrophosphate blanc ;
- $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8 H_2O$, orthophosphate (Fe II, vivianite) bleu clair (WEAST 1987, p B-87) ;
- $FePO_4 \cdot 2 H_2O$, orthophosphate (Fe III) rose ;
- $Fe_4(P_2O_7)_3 \cdot 9 H_2O$, pyrophosphate (Fe III) jaune clair.

D'après ce mécanisme, les parties métalliques en cuivre, argent et fer devraient être corrodées. Or l'absence de corrosion sur certains objets en argent et sur tous les objets en fer conduit à considérer non pas l'oxydation directe de la phosphine en phosphates mais son oxydation en plusieurs étapes.

c. troisième hypothèse :

Dans cette hypothèse, la première étape consisterait en l'oxydation de la phosphine en acide hypophosphoreux ou en hypophosphites suivant les réactions (2) ou (3) accompagnée de la réduction de l'eau (11). En raison de la formation de OH^- (11) et afin de ne pas alourdir le texte, on ne considérera par la suite que les réactions possibles en milieu basique. Mais il est possible d'envisager un mécanisme similaire en milieu acide.

La seconde étape est l'oxydation de l'ion hypophosphite en phosphites :

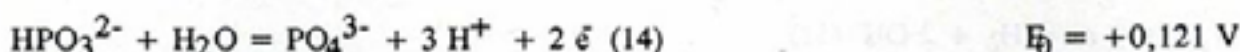
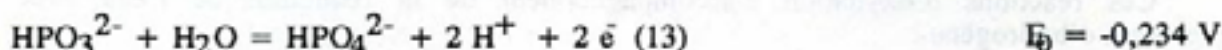


Cette réaction peut s'accompagner de la réduction de l'eau (11) et aussi de la réduction de certains produits de corrosion.

Pourbaix nous indique que l'ion hypophosphite est instable en milieu aqueux (Pourbaix 1963, p 512) mais il ajoute que la réaction (12) est infiniment lente sauf en présence de certains catalyseurs tels que Cu, Ni, Pd et le carbone sous forme de graphite en poudre. Il ne cite ni l'argent, ni le fer. Dans ces conditions en présence de catalyseur, les hypophosphites peuvent même réduire les sels de métaux nobles. La présence de cuivre permettrait donc la transformation des hypophosphites en phosphites que ce soit le cuivre non corrodé initialement ou le cuivre issu de la réduction des couches d'oxydation en surface.

La réaction (12) pourrait donc être à l'origine de cette corrosion que l'on ne constate que sur le cuivre et ses alliages et sur certains métaux blancs qui sont très probablement des alliages argent-cuivre.

La troisième étape est l'oxydation des phosphites en phosphates :



Ces réactions peuvent aussi s'accompagner de la réduction de l'eau (11).

Les phosphites sont également instables en milieu aqueux et peuvent s'oxyder en phosphates en présence de métaux colloïdaux ou de Fe^{2+} . Pourbaix ajoute que ces réactions sont irréversibles en milieu aqueux, la réduction des phosphates ne pouvant s'effectuer que par voie sèche. Ces réactions conduiraient à la formation de phosphates sur les métaux à base de cuivre.

Dans une quatrième étape, les phosphates peuvent complexer le cuivre (CHARLOT 1983, pp 248-250). Il peut alors se former aussi des composés fortement

insolubles entre les ions cuivre et les phosphates : par exemple l'orthophosphate $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ dont le produit de solubilité est 10^{-37} . Notons que l'on connaît également un composé insoluble de Cu(II) avec l'ion diorthophosphate.

L'orthophosphate de cuivre $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ pourrait bien être le produit de corrosion observé à la surface des objets en métal de couleur rouge ou jaune. Le produit de corrosion de couleur verte présent à la surface des objets en alliage argent-cuivre pourrait être un mélange de $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ et de l'orthophosphate Ag_3PO_4 de couleur jaune. Les dépôts de couleur blanche, présents uniquement sur les alliages Ag-Cu pourraient être attribués en partie à la présence d'autres phosphates d'argent : le métaphosphate AgPO_3 et l'orthophosphate Ag_2HPO_4 .

Selon cette hypothèse, après l'oxydation initiale de la phosphine en hypophosphite favorisée par une humidité relative élevée, la corrosion spécifique des alliages contenant du cuivre proviendrait du rôle de catalyseur que joue le cuivre dans l'oxydation de l'ion hypophosphite en phosphite ; cette réaction ne se produirait pas sur les autres métaux présents sur cette collection. L'oxydation des phosphites conduirait à la formation de phosphates sur les alliages cuivreux. Diverses réactions de complexation du cuivre et éventuellement des autres métaux de l'alliage par les phosphates entraîneraient la formation de composés insolubles formant une couche fine et régulière de produits de corrosion.

Certaines observations restent toutefois inexplicables à l'aide du mécanisme proposé ci dessus. Il s'agit de l'origine des tâches de corrosion sur les sculptures recouvertes de feuilles de métal et de l'absence de corrosion du métal jaune formant le fer de hache d'une récade. Dans ce dernier cas, il serait intéressant de connaître la composition du métal de cet objet. Les états de surface dont l'influence est grande dans tous les phénomènes de catalyse pourraient être en partie à l'origine des différences observées.

Cette hypothèse provisoire sera confrontée aux résultats des analyses des produits de corrosion actuellement en cours. Cette hypothèse devra également être complétée par divers scénarii prenant en compte d'une part les réactions en milieu acide, le comportement des oxydes de cuivre présents en surface (cuprite et ténorite) et d'autre part la présence éventuelle de l'acide diphosphorique car l'on connaît des composés insolubles et des complexes de cet acide avec le cuivre (Le Gal La Salle 1991, p 199). Ces résultats devraient être publiés prochainement dans la revue Conservation Restauration des Biens Culturels.

Conclusion

La corrosion produite sur les objets de la collection du Musée d'Abomey durant la fumigation a gravement endommagé ces objets. Les effets de certaines altérations pourront être atténués par un nettoyage conduisant à une élimination des produits de corrosion formés alors que dans les autres cas la destruction des patines sur certaines statues ou la minéralisation de fils métalliques de tissus a définitivement modifié l'apparence ou la solidité des pièces.

Si les circonstances dans lesquelles la corrosion s'est produite sur la collection sont en accord avec celles mentionnées dans les articles consultés, il est en revanche rarement fait allusion aux produits de corrosion formés. L'aspect de la corrosion rencontrée sur la collection d'Abomey diffère en cela des quelques indications données par Fenn (Fenn 1989). Il est possible que l'humidité relative élevée et la durée importante du traitement soient à l'origine des différences observées.

La phosphine étant un fumigant efficace dont l'emploi est largement répandu notamment en Afrique et en Amérique du Sud mais aussi parfois en Europe et en Amérique du Nord comme substitut de l'oxyde d'éthylène très toxique, il est essentiel que les responsables des collections et les restaurateurs soient avertis des dangers encourus par les collections.

Bien que la protection du cuivre et de ses alliages durant une fumigation à l'aide de phosphine ne puisse être garantie dans l'état actuel des connaissances ; on peut indiquer certaines précautions qui devraient limiter les risques d'altération :

- Lorsqu'il est possible, le démontage des parties métalliques en cuivre ou en alliage de cuivre (y compris les alliages blancs argent-cuivre) doit être entrepris avec toutes les précautions d'usage.

- L'humidité relative étant un facteur aggravant, il est préférable de réaliser la fumigation en période de faible humidité relative (saison sèche).

- La protection des parties en cuivre par un inhibiteur de corrosion tel que le benzotriazole semble offrir des perspectives intéressantes pendant la fumigation même en cas d'humidité relative élevée (Fenn 1989). Cette inhibition réalisée dans les conditions prescrites dans les publications de conservation n'est pas une opération anodine et doit être effectuée par un personnel averti.

Remerciements

Que Gaël de Guichen, Noël Lacoudre, Claude Laroque, Alan W. Postlethwaite, Luc Robbiola et Claude Volfovsky soient ici remerciés de leurs conseils et de leur aide dans la recherche de la documentation. L'auteur tient également à remercier de leur accueil les participants du Bénin et du Togo, Léonard Ahonon, conservateur du Musée d'Abomey, et tout particulièrement Alain Godonou, coordinateur du cours, et sa famille.

BIBLIOGRAPHIE

- BILLUPS 1981 : BILLUPS (Joseph L.), *Les fumigants et leur application*, In Problèmes de post-récolte, séminaire OUA/GTZ de Lomé mars 1980, Office Allemand de la Coopération Technique, Schriftenreihe n°113, Eschborn, pp 192-213.(voir les annexes 16 et 17).
- CHARLOT 1983 : CHARLOT (Gaston), *Les réactions chimiques en solution aqueuse*, Masson, Paris.
- CHARLOT 1984 : CHARLOT (Gaston), *Chimie analytique quantitative*, tome I et II, Masson, Paris.
- WEAST 1987 : WEAST (R.C.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, Florida.
- DEGESCH 1987 : DEGESCH AMERICA Inc., *Phostoxin*, form 11766(R7/87), Notice technique du fabricant. (voir les annexes 14 et 15).
- DIOUF 1992 : DIOUF (Coumba Ndoffène), *A propos du plan de réorganisation des réserves du Musée d'Art Africain de Dakar*, Bulletin WAMP, n°3, Dakar, pp 26-28.
- FENN 1989 : FENN (Julia), *Fumigation with hydrogen phosphide "Phostoxin" at the Royal Ontario Museum*, In Proceedings of the 14th Annual Conference IIC-CG, pp 115-123.
- ICC 1993 : *La lutte contre les insectes dans les musées*, Bulletin Technique de l'Institut Canadien de Conservation, n°15, pp 17-18. (voir l'annexe 13).
- INRS 1987 : INRS, *Trihydrure de phosphore*, fiche toxicologique n°179, 4 p.(voir les annexes 18 à 21).
- LAWSON 1981 : LAWSON (M), *Bref aperçu des possibilités de fumigation*, In Problèmes de post-récolte, séminaire OUA/GTZ de Lomé mars 1980, Office Allemand de la Coopération Technique, Schriftenreihe n°113, Eschborn,
- LE GAL LA SALLE 1991 : LE GAL LA SALLE (Annie), *Corrosion, passivation et protection du cuivre en solutions aqueuses*, Thèse de doctorat, Université Paris VI, 1991.
- POURBAIX 1963 : POURBAIX (Marcel), *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris.
- ROUSSET sans date : ANNUAIRES ROUSSET, *Lexique technique des produits chimiques*, 12ème ed., Paris.

TRAITEMENT : PRODUITS UTILISES

Les solutions ont été préparés avec des produits chimiques de bonne qualité provenant d'un laboratoire d'analyse. Les pesées ont été réalisées avec une balance de ménage Krups comportant des graduations de 25 g en 25 g. Les volumes ont été estimés à partir de récipients domestiques ; les concentrations des solutions obtenues sont peu précises. Les pH ont été obtenus avec un papier pH.

Eau de ville : pH = 6.

EDTA 10 % : sel disodique de l'Ethylene Diamine Tetracetic Acid. 10 g dans 100 ml. pH = 4,5.

Acide formique 10 % : dilution d'acide formique à 90 % dans l'eau de ville. 1 part d'acide pour 8 parts d'eau. pH = 1,5

Citrate de sodium : obtenu par ajout de Na₂CO₃ (environ 10 g) dans une solution d'acide citrique à 12 % (environ 25 g dans 200 ml) jusqu'à obtenir un pH de 10. pH = 10.

ALTERATION DES DIFFERENTS MATERIAUX PAR LA PHOSPHINE

d'après FENN (Julia), *Fumigation with hydrogen phosphide "Phostoxin" at the Royal Ontario Museum*, In Proceedings of the 14th Annual Conference IIC-CG, pp 115-123.

| matériau | altération | observations |
|------------------------|------------|---|
| cuivre | oui | corrosion |
| bronzes | oui | idem |
| laitons | oui | idem |
| pdc cuivre | oui | noircissement de la "patine" verte ou bleue |
| cuprite | non | pas de changement visible |
| or | non | or pur |
| or-cuivre | oui | corrosion du cuivre |
| argent | non | |
| argent-cuivre | oui | corrosion du cuivre |
| aluminium | non | |
| fer | non | |
| or-argent-cuivre | oui | cas fréquent des fils textiles |
| textiles | oui | altération indirecte par migration capillaire des sels de cuivre, dégradation plus rapide du coton et du lin que de la soie |
| laine | oui | perte de souplesse puis jaunissement |
| fouurrures | non | |
| huile de lin | oui | jaunissement du film d'huile siccativ |
| cire d'abeille colorée | oui | décoloration des colorants |
| cuir teinté | oui | décoloration |

FICHE TECHNIQUE ICC SUR LA PHOSPHINE

d'après : *La lutte contre les insectes dans les musées*, Bulletin Technique de l'Institut Canadien de Conservation, n°15, 1993, pp 17-18.

Synonymes : Phostoxine ; Celphos ; Delicia Gastoxin ; Detio-Gas-Ex-T ; Ex-B.

Nom chimique : Phosphure d'hydrogène.

Classe selon l'enregistrement : usage restreint

Numéro de registre CAS : 7803-51-2.

Utilisations : fumigant pour produits agricoles ; produit non conçu, suivant le libellé de l'enregistrement, pour être utilisé dans un musée ou pour être appliqué sur des fourrures, des meubles ou des vêtements.

Préparations : poudres ou granulés de phosphure d'aluminium ou de magnésium.

Le phosphure réagit avec l'humidité atmosphérique pour donner de la phosphine, une substance gazeuse. Certaines préparations contiennent du phosphure d'aluminium et du carbamate d'ammonium : cette dernière substance se décompose en ammoniac et en dioxyde de carbone.

Dose recommandée : suivre les instructions figurant sur l'étiquette

Toxicologie :

SAE (SAE moyen pondéré en fonction du temps) : 0,3 ppm ; 0,4 mg/m³ .

LECT : 1 ppm ; 1 mg/m³ .

Danger immédiat pour la vie ou la santé (norme du National Institute for Occupational Safety and Health et de l'Occupational Safety and Health Administration des Etats Unis) à 200 ppm.

Voie de pénétration : inhalation.

Points d'atteinte : appareil respiratoire (point le plus sensible) ; cerveau ; reins ; foie ou coeur.

Signes et symptômes d'intoxication : mal de tête, dilatation des pupilles, vertige, soif, perte d'appétit, diarrhée, vomissements, lassitude, immobilité, ataxie, pâleur, convulsions épileptiformes, apnée ou arrêt cardiaque.

Cancérogénicité et mutagénicité : il a été rapporté que la phosphine peut être à la source d'altérations chromosomiques chez l'être humain.

Réactivité avec les matériaux : la phosphine s'enflamme spontanément en présence de P₂H₄ ; elle réagit violemment avec l'oxygène, les nitrates et les halogènes.

Observations : la phosphine, dont le seuil de perception olfactive est de 2 ppm, dégage une odeur de poisson en décomposition. Sa limite inférieure d'explosivité a été établie à 1,79 % en volume dans l'air. Ce produit, qui est généralement utilisé pour effectuer des fumigations à la pression atmosphérique, peut être efficace quel que soit le stade de développement des insectes. La phosphine est peu soluble dans l'eau, dans l'huile ou dans la graisse. Si la température et l'humidité sont élevées, elle peut provoquer la corrosion du cuivre et des alliages de cuivre, ainsi que de l'argent et de l'or.

DEROULEMENT ET PARAMETRES DU TRAITEMENT DE FUMIGATION

Lors de la préparation du traitement¹, les objets ont été rassemblés au centre de l'ancienne réserve (ancien bureau du gouverneur français dans le Palais du roi Gleglé) qui est infestée. Les objets ont été placés à même le sol ou déposés sur des tables. Le sol est en ciment et est fissuré par endroits. Le produit sous forme de comprimés est disposé dans des assiettes en carton (7 environ) et l'ensemble des objets est alors recouvert par une bâche en polyéthylène.

Des boudins en tissu de 1,2 m de long, remplis de sable, sont disposés autour afin d'obtenir une certaine étanchéité de l'ensemble bâche/sol. D'après le spécialiste du Service Sanitaire, les doses habituelles ont été volontairement augmentées.

| Paramètres du traitement | |
|--|---|
| Dates : | du 25/09/92 au 20/10/92 |
| Durée : | 25 jours, soit 600 heures |
| Volume estimé : | entre 50 et 67 m ³ |
| Nombre total de pastilles (chiffre très approximatif): | entre 140 et 280 |
| Dose : | entre 2,1 et 5,6 comprimés/m ³ |

| Paramètres habituels d'un traitement de fumigation à base de phosphine | |
|--|---|
| Durée : | entre 3 et 5 jours, soit de 72 à 120 heures |
| Dose : | 4 comprimés/m ³ (Billups 1981) 3 à 6 comprimés/m ³ (Lawson 1981) |

En dépit de l'incertitude sur la dose utilisée, celle-ci est comprise dans les limites des doses habituellement utilisées. La durée anormalement longue du traitement des collections d'Abomey provient de contraintes propres au cours PREMA puis à des retards dus à l'organisme de fumigation.

Lors de l'enlèvement de la bâche et le déménagement des objets, on a pu observé les résultats suivants :

- désinfestation de la plupart des objets en bois et des textiles ;
- infestation de certains objets déposés directement sur le sol ;
- corrosion importante de certains métaux.

L'infestation de certains objets, tel un palanquin de hamac, semble due à une nouvelle pénétration des termites en fin de traitement et non à une désinfestation incomplète lors de la fumigation. En effet, les objets infestés après traitement étaient déposés près d'une zone où le sol en ciment était fissuré. D'autres objets placés à même le sol à d'autres endroits ont été désinfestés. Ceci montre que d'une part il est indispensable de s'assurer de l'étanchéité totale de l'espace à traiter et que d'autre part, le fumigant était presque totalement éliminé avant l'enlèvement de la bâche. Malgré la durée anormalement longue de ce traitement, on peut considérer que les objets n'ont pas été en contact avec le fumigant pendant toute cette durée.

1. L'auteur n'étant pas présent lors de la mise en place du traitement de fumigation, ce qui concerne cette opération a été rédigé d'après les notes des participants et après enquête. Néanmoins, certaines données n'avaient pas été consignées avec précision et il subsiste quelques incertitudes, par exemple sur le nombre des pastilles de Phostoxin déposées.

CARACTERISATION DES PRINCIPAUX TYPES D'ALTERATION DES OBJETS ANCIENS EN PLOMB

A. HARCH*, L. ROBBIOLO*, C. FIAUD*, M. H. SANTROT**

*ENSCP, Laboratoire d'Etude de la Corrosion, 11 rue P. et M. Curie, 75005 Paris, France.

** Musée Dobrée, Laboratoire Arc'Antique, 26 rue de la haute-forêt, 44300 Nantes, France.

Résumé :

Cet article détermine les principaux types d'altération des objets anciens en plomb. Ce travail s'inscrit dans un programme de recherche visant à répondre au problème de conservation des plombs, à l'intérieur des locaux. L'étude porte sur un corpus d'objets archéologiques d'époque médiévale. La caractérisation macroscopique des surfaces corrodées a permis de distinguer deux types d'aspect de surface. Le type I correspond aux aires préservées et lisibles. Le processus de corrosion mis en jeu est généralisé. Le type II est attribué aux aires non lisibles, voire détruites. Ce deuxième type d'aspect de surface se traduit par différentes morphologies d'altération dont le processus de corrosion est localisé (ponctuel ou étendu). La caractérisation microscopique montre, dans le cas des surfaces de type I, qu'il existe des microfissures et des piqûres sur des surfaces uniformes. L'identification des produits de corrosion montre, outre les produits de corrosion du plomb (cérusite et hydrocérusite), la présence de composés organiques, de nature complexe, et difficiles à identifier. La corrosion des objets anciens en plomb à l'atmosphère est régie par un processus localisé, probablement en relation avec l'adsorption de composés organiques et la présence d'impuretés ou d'éléments d'addition dans le métal ou l'alliage sain.

Mots-clés : Corrosion à l'atmosphère, morphologie d'altération, plomb ancien, archéologie.

1- INTRODUCTION

La conservation des matériaux métalliques anciens a principalement deux objectifs. Le premier est de stabiliser le matériau métallique pour limiter sa corrosion dans l'atmosphère du musée ou de la réserve. Le second est de faciliter la lisibilité de l'objet, par exemple : retrouver la surface "originelle" en dégageant les produits de corrosion. Ces opérations, la stabilisation et le dégagement de la surface, ne sont pas sans danger pour le vestige archéologique. Pour éviter des réactions secondaires à long terme, il faut connaître non seulement la nature de l'altération mais aussi les processus de corrosion qui conduisent à la déstabilisation de l'objet. Cependant, dans la pratique, on se limite souvent à une simple identification des produits de corrosion et les traitements de conservation sont appliqués sans une réelle connaissance de la corrosion du matériau métallique.

Pour les plombs anciens, ceci est particulièrement vrai. **En effet, il existe un processus de corrosion à l'atmosphère ambiante qui se traduit par la formation d'efflorescences blanches (carbonates de plomb) et qui conduit à la destruction progressive du matériau [1, 2, 3, 4, 5].** Ce phénomène affecte tout autant les objets non traités que les objets restaurés. De plus, pour des objets traités selon la même

procédure et conservés dans le même environnement, il apparaît que certains plombs sont sensibles à la corrosion et d'autres sont apparemment stables. L'altération du matériau est donc un paramètre important qu'il faut maîtriser et la mise au point d'un procédé de stabilisation du matériau passe par une compréhension rationnelle du phénomène observé.

Dans cette optique, une recherche a été lancée afin de déterminer les mécanismes qui conduisent à la déstabilisation, voire à la destruction des plombs archéologiques par une corrosion active à l'atmosphère dans les conditions usuelles de conservation (fig.1).

Cet article propose tout d'abord une méthodologie pour l'étude de la corrosion des matériaux métalliques à dimension culturelle. Dans un deuxième temps, les premiers résultats obtenus sont présentés. Ils portent sur l'examen des surfaces corrodées (caractérisations structurelles et de composition) d'un corpus d'objets d'époque médiévale. Cette approche synthétique permet de codifier les morphologies externes d'altération et de dépasser la simple caractérisation descriptive du genre : plomb très altéré, plomb en bon état, .. caractérisations insuffisantes pour définir le degré d'altération ou la stabilité du matériau à conserver.

2- DEMARCHE D'ETUDE ET METHODOLOGIE

Cette étude s'inscrit dans un cadre général qui devra comporter trois étapes. La première étape correspond au **diagnostic des états d'altération**. Elle comprend deux parties : la caractérisation des structures d'altération et la compréhension des processus de corrosion. La deuxième étape porte sur la mise au point de traitements appropriés à la conservation des objets à base de plomb et la troisième concerne le suivi et l'efficacité de ces traitements à long terme.

L'étude de la corrosion des matériaux anciens peut s'envisager à partir de la méthodologie illustrée par la figure 2.

Notre démarche, dans cette première étape (diagnostic), a pour objectif principal de **caractériser les structures des surfaces corrodées**. Elle repose sur trois critères de base. Le premier concerne la **stratégie d'échantillonnage d'objets**, qui doit être cohérente par rapport aux problèmes de corrosion. Le deuxième critère est lié à la **définition des morphologies de surface**. Un effort particulier doit être apporté, car, d'une part, il n'existe pas de vocabulaire dans la littérature scientifique pour décrire ces morphologies de surface et, d'autre part, la définition sert de support au diagnostic des altérations. Le troisième critère porte sur l'**identification poussée des produits d'altération**. Cette identification nécessite l'emploi de techniques complémentaires d'analyses structurelles et de composition.

La deuxième partie du diagnostic, qui ne fait pas l'objet de cet article, est de préciser les processus de formation de ces altérations à l'atmosphère, dans le cas d'une corrosion

active. Elle conduit à l'étude du comportement à la corrosion sur des objets anciens "sacrifiables" dont les structures de corrosion ont été bien identifiées. Elle fait appel à des techniques électrochimiques habituellement employées lors des études de corrosion. Dans cette deuxième partie de l'étude, le problème d'objets anciens "sacrifiables" constitue un facteur limitatif de l'étude. Il est souvent très difficile d'effectuer un prélèvement sur des vestiges archéologiques en plomb appartenant à des collections de Musées.

3- CORPUS D'ETUDE

La campagne d'étude menée dans les réserves de trois collections différentes a porté sur 315 objets en plomb, du XIIème au XIVème siècle. Pour chaque objet une fiche signalétique a été établie. La première collection comporte 110 objets issus des fouilles récentes effectuées par l'Unité Archéologique de la Ville de Saint Denis, près de Paris. La seconde porte sur 139 échantillons, découverts au début du siècle, qui proviennent de la collection du Musée National du Moyen Age et des thermes de Cluny. La troisième est constituée de 66 objets appartenant au Cabinet des Médailles de la Bibliothèque Nationale. Il s'agit essentiellement, de méreaux, d'insignes de pèlerinage, de jetons de confrérie, de lingots et de quelques poids, restaurés ou non. Ils sont conservés dans les réserves. Leur dimension maximale ne dépasse pas 15 cm. Ces vestiges ont été trouvés en milieu terrestre ou dans un contexte de rivière.

A partir de l'observation macroscopique du corpus, **plusieurs groupes d'objets représentatifs de chaque collection ont été sélectionnés pour les analyses ultérieures**. Pour la caractérisation des produits de corrosion, seuls 73 vestiges ont fait l'objet de prélèvement de surface. Les objets prélevés sont peu corrodés ou complètement minéralisés et sont principalement des vestiges **non restaurés**. Les objets traités n'ont pas été sélectionnés volontairement par manque de données systématiques sur les traitements effectués. Parmi ces 73 objets, 42 ont pu être mis à notre disposition pour examen microscopique des surfaces corrodées en laboratoire.

4- MOYENS D'INVESTIGATIONS

Les techniques d'observation sont l'examen visuel et la loupe binoculaire pour l'ensemble des objets et la microscopie électronique à balayage (MEB) pour les objets représentatifs des différentes surfaces observées. Les objets à observer au MEB sont introduits **sans préparation** de surface dans la chambre du microscope. La composition élémentaire des altérations a été déterminée par microanalyse X sur MEB. Les produits de corrosion prélevés mécaniquement ont été analysés par diffraction des rayons X, spectroscopie infra-rouge, résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN ^{13}C) et

du proton (RMN ^1H) et par spectrométrie de masse. Les résultats d'analyse des produits de corrosion sont en cours d'interprétation et ne seront qu'évoqués ici.

4- RESULTATS ET DISCUSSION

4.1- OBSERVATION ET DESCRIPTION MACROSCOPIQUES DES SURFACES CORRODEES

Au niveau macroscopique, tous les objets du corpus ont une surface dont l'aspect est hétérogène. Quand elle est présente, la corrosion active est observée d'une manière similaire, aussi bien sur les objets restaurés que ceux non traités.

Sur un même objet, les différentes morphologies d'altération peuvent se rattacher à deux types d'aspect de surface :

1- Le type I correspond à des aires de surface pour lesquelles la surface originelle est macroscopiquement préservée et lisible avec une texture rugueuse ou lisse. Les objets des figures 3 et 4 montrent des surfaces de type I où le décor est lisible: aires de couleur gris clair à sombre de texture lisse ou rugueuse. Cet aspect de surface se rattache à un processus de corrosion généralisée [6], qui peut s'étendre à tout l'objet ou comme dans le cas des figure 3 et 4 à des aires plus ou moins grandes.

2- Le type II est attribué à des aires dont la lisibilité est masquée ou perdue. Il est généralement lié à un processus de corrosion localisée [6]. L'objet de la figure 5 ou 6 en est un exemple. Dans ce cas, le vestige a perdu en partie ou complètement sa lisibilité, il s'agit là d'un cas extrême de corrosion (perte de matière). Ce type d'aspect de surface se traduit par des fortes irrégularités de la surface. D'une manière générale, ces aires sont disposées soit ponctuellement (piqûres ou efflorescences blanches, fig.3 et 4), soit de manière étendue (dépôts sous forme de plages ou de croûtes (fig.4), fissures (fig.6), crevasses, voire perforations (fig.3)). Deux autres morphologies d'altération sont à mentionner, dans ce type d'aspect de surface : elles sont probablement en relation avec des contraintes internes à l'interphase matériau métallique/produit de corrosion. Il s'agit d'une part de la desquamation des produits de corrosion de surface et, d'autre part de la formation de feuillets, principalement au niveau des arêtes et du décor de l'objet.

Il faut noter que, dans le cas d'un dépôt sur la surface, le processus de corrosion mis en jeu peut être soit généralisé, soit localisé "étendu". En effet, le dépôt peut être la résultante de deux processus : soit une précipitation d'espèces chimiques sur une surface subissant une corrosion généralisée (par exemple les carbonates de plomb dans l'eau); soit une attaque localisée étendue conduisant à une dissolution importante du plomb (comme par exemple, une concentration élevée de piqûres sur une petite zone de la surface d'un objet).

Les principales caractéristiques des différentes morphologies (couleur, compacité, etc...) que peut présenter un vestige archéologique sont regroupées respectivement dans le tableau 1 (surface de type I) et le tableau 2 (surface de type II). Ces différentes morphologies de surface, définies ici d'une manière générale pour les deux types d'aspect de surface, varient d'un objet à un autre.

4.2- CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE ET DE COMPOSITION DES SURFACES CORRODEES

Au niveau microscopique, la caractérisation des surfaces corrodées, par MEB et microanalyse X sur MEB, sans préparation de surface des objets à examiner, a mis en évidence que (fig.6) :

- les surfaces de type I sont dans tous les cas hétérogènes (à grossissement supérieur à 350). De nombreuses micropiqûres et microfissures sont très souvent observées sur les surfaces uniformes. Ces surfaces sont donc "poreuses".

- les surfaces de type II sont plus complexes, mais elles présentent des similitudes avec celles de type I, notamment dans le cas des dépôts qui résultent d'un processus de corrosion généralisée ou localisée. Aux produits de corrosion du plomb sont associés de nombreux éléments chimiques, liés à la fois au milieu d'abandon (Si, Fe, Ca, Cl..) et aux éléments de composition du matériau métallique (Pb, Sn, Sb... par exemple alliages Pb-Sn, Pb-Sn-Sb, ..) [1, 7, 8, 9]. D'après les résultats de microanalyse X sur MEB, il n'y a pas de relation nette entre la morphologie d'altération et la composition élémentaire en éléments chimiques présents à la surface. Cependant, dans le cas des dépôts, ils sont le plus souvent à base de produits minéraux mais aussi de composés organiques. Ces dépôts sont généralement protecteurs. Les piqûres et les efflorescences blanches sont liées à des carbonates de plomb. Les efflorescences se développent préférentiellement au voisinage de microfissures ou des porosités des produits de corrosion. Elles peuvent conduire à la décohésion interne et à une perte importante de matière.

La figure 6 résume les deux types d'aspects de surface rencontrés sur un même objet (échelle macroscopique) et de leurs détails (échelle microscopique).

Les observations microscopiques montrent qu'ils existent une similitude entre les surfaces de type I et certaines aires de type II (fissures, efflorescence et piqûres). Les surfaces de type I observées sont similaires, à l'échelle microscopique, aux aires de type II observées macroscopiquement. Par ailleurs, des études de corrosion du plomb [10, 11, 12] ont montré que ce matériau subit une corrosion interne, comme on le verra ci-après. On en déduit que les surfaces de type I sont potentiellement sensibles à une reprise de la corrosion dans l'atmosphère des locaux.

L'analyse des produits d'altération (IR, diffraction des rayons X, ...) montre outre la présence de produits de corrosion classiques du plomb (cérusite et hydrocérusite), l'existence de composés organiques en surface. Ces produits sont de nature complexe et difficiles à identifier. L'étude en cours ne permet pas pour l'instant de développer davantage cet aspect.

Il ressort de ces résultats que la reprise de la corrosion à l'atmosphère est due à une corrosion localisée, qui comme nous l'avons déjà mentionné, se manifeste par différentes morphologies d'altération (efflorescence, piqûres, ...). La destruction de certains objets prouve de plus que le plomb est sensible à une corrosion de nature inter ou intra-granulaire [10, 11, 12]. Ce processus de corrosion est probablement en relation avec l'adsorption de composés organiques [13, 14], dans les produits de corrosion et dans les fissures.

Quels sont donc les critères ou les facteurs qui sont déterminants dans une reprise de la corrosion à l'atmosphère? D'après les études antérieures [5, 13, 14] sur des objets anciens en plomb, deux facteurs sont à considérer :

- le premier est l'humidité relative (HR) qui joue un rôle majeur dans le déroulement de la corrosion atmosphérique : l'eau "polluée" adsorbée sur la surface du vestige est le véhicule indispensable au développement de la corrosion dans les lieux de stockage, dans le cas d'une humidité relative non contrôlée.
- le deuxième facteur est attribué à l'émanation de vapeurs acides organiques.

Mais, ces deux paramètres sont insuffisants pour comprendre le cas de corrosion interne mis en évidence sur les objets altérés. En effet, nous savons que la corrosion localisée est souvent associée à des cas de corrosion galvanique et plusieurs articles montrent que le plomb est sensible à ce cas de corrosion dans de nombreux milieux [15, 16, 17, 18]. La nature du matériau ancien apparaît donc être un paramètre déterminant dans le cas de la corrosion active des plombs anciens.

Dans le cas des objets en plomb, la formation de piles locales peut avoir lieu entre :

- les produits de surface et le métal ou l'alliage sain, par exemple entre une zone anodique au fond d'une fissure ou d'une piqûre et une zone cathodique sur la surface corrodée avoisinante.
- les grains et les joints de grains, en relation avec la présence d'impuretés. Elle est favorisée par la grande aptitude du plomb à fluer, à la température ambiante. Le fluage du plomb peut conduire à un réarrangement interne par diffusion aux joints de grains des impuretés ou éléments d'addition comme l'étain.

La compréhension de la corrosion active des plombs anciens nécessite la détermination de la composition chimique du matériau métallique ancien (objets sacrificiels) et de sa microstructure.

5- CONCLUSION

Les observations macroscopiques montrent que les morphologies d'altération des objets à base de plomb sont en nombre limité. Pour un même objet, elles peuvent être classées selon deux types :

- surface de type I : la surface originelle de l'objet est respectée. Elle correspond à une couche barrière de produits de corrosion du plomb. Cette couche est souvent microporeuse et microfissurée. Le matériau métallique est donc insuffisamment protégé contre une corrosion active à l'atmosphère.

- surface de type II : elle présente diverses morphologies d'altération. Les altérations sont ou ponctuelles (piqûres, efflorescences) ou étendues (crevasses, fissures..).

Nous avons montré qu'il existe une similitude entre les surfaces de type I (à l'échelle microscopique) et certaines aires de type II (à l'échelle macroscopique).

Les critères de corrosion active des plombs anciens sont généralement une humidité relative non contrôlée et l'émanation des vapeurs organiques (bois des vitrines, ...).

Cependant, ce travail suggère qu'il existe d'une part un troisième paramètre à considérer : **la nature du matériau métallique** (composition et microstructure), et d'autre part que la corrosion localisée du plomb semble être liée à la présence de **couplages galvaniques**. Cette étude qui est une étape vers le diagnostic des états d'altération, doit être complétée par des études électrochimiques de systèmes "simples" (métal ou alliage, électrolytes). Ces dernières permettraient d'extrapoler, à partir des mécanismes réactionnels établis, le comportement des plombs anciens à la corrosion.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Mme Nicole MEYER, Responsable du matériel archéologique des fouilles de l'Unité Archéologique de Saint Denis, Mr Alain ERLANDE-BRANDENBURG, Conservateur Général du Musée National du Moyen Age et des Thermes de Cluny, et Mr Michel AMANDRY, Directeur du Cabinet des Médailles à la Bibliothèque Nationale, pour leurs concours et leurs collaboration à ce programme de recherche.

REFERENCES

- 1- P. Mattias, G. Maura, G. Rinaldi, The degradation of lead antiquities from Italy, *Studies in Conservation*, Vol.18, pp. 87-92, 1984.
- 2- I.A. Etimov, B.N. Rybakov, G.V. Maslova, Yu.Ya. Kharitonov, Phase composition and thermal stability of products of the atmospheric corrosion of lead, *Zashch. Metal*, Vol.8 (6), pp. 711-712, 1972.
- 3- C. Lageot, C. Feugeas, Etude de la corrosion des sceaux en plomb, *Revue d'Archéométrie*, Vol.3, pp. 151-153, 1981.
- 4- C.G. Tranter, Patination of lead : an infra-red spectroscopic study, *J. Br. Corros*, Vol.11 (4), pp. 222-224, 1976.
- 5- S. Turgoose, The corrosion of lead and tin : before and after excavation, *Studies in Conservation and Technology UKIC occasional papers N°3*, pp. 15-25, 1985.
- 6- L.L. Schreir, *Corrosion*, Newnes-Butterworths Ed, 2ème édition, Tome.1, Chap.1, pp.3-12, 1976.
- 7- L.P. Hurtel, Analyse d'objets ornementaux en métal, Direction des Musées de France, Laboratoire de Recherche des Musées de France, Rapport N°/1254C, 26 Octobre 1984.
- 8- L. Green, A re-evaluation of lead conservation techniques at the British Museum, *Conservation of metals*, pp. 121-130, 1-10 July 1989.
- 9- J.M. Cronyn, Lead and lead alloys, *The element of Archaeological Conservation*, Chap.5, pp. 202-210, 1992.
- 10- M.A. Fawzy, G.H. Sedahmed, A.A. Mohamed, Corrosion behavior of Pb-Sn binary alloys in acid solutions, *Surf. Technol*, 81, Vol.14 (3), pp. 254-264, 1982.
- 11- J.B. Burbank, A.C. Simon, The relation of the anodic corrosion of lead and lead-antimony alloys to microstructure, *J. Electrochem. Soc.*, Vol.100, pp. 11-14, 1953.
- 12- D. Kelley, P. Niessen, E.M.L. Valeriotte, The influence of composition and microstructure on the corrosion behavior of lead-calcium-tin alloys in sulfuric acid solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 85, Vol.132, pp. 2533-2538, 1982.
- 13- C.E. Miles, Wood coating for display and storage cases, *Studies in Conservation*, Vol.31, pp. 114-124, 1986.
- 14- P.D. Donovan, J. Stringer, Corrosion of metals and their protection in atmospheres containing organic acid vapours, *Br. CorrosJ.*, Vol.6 (5), pp. 132-138, 1971.
- 15- M.I. Ismail, N.P. White, S. Das Gupta, Lead-alloy anodes for wastewater treatment, *Plat.Surf.Finish* 80, Vol.67 (12), pp. 59-63, 1977.
- 16- B.P. Boffardi, Minimisation of lead corrosion in drinking water, *Materials Performance*, Vol.29 (8), pp. 45-49, 1990.
- 17- A. Marshall, R. Piercy, N.A. Hampson, The electrochemical behavior of lead/tin alloys-Part I. Studies in nitrate electrolytes, *Corros. Sc.*, Vol.15, pp. 23-44, 1975.
- 18- P.D. Doyle, T.E. Wright, Quantitative assessment of atmospheric galvanic corrosion, *Galvanic corrosion*, ASTM STP 987, H.P Hack, Ed. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp. 161-173, 1988.



Figure 1 : Exemples de conservation d'objets anciens en plomb

a- objets apparemment stables

b- exemple d'un objet de la figure 1a précédente ayant subi une corrosion active à l'atmosphère.

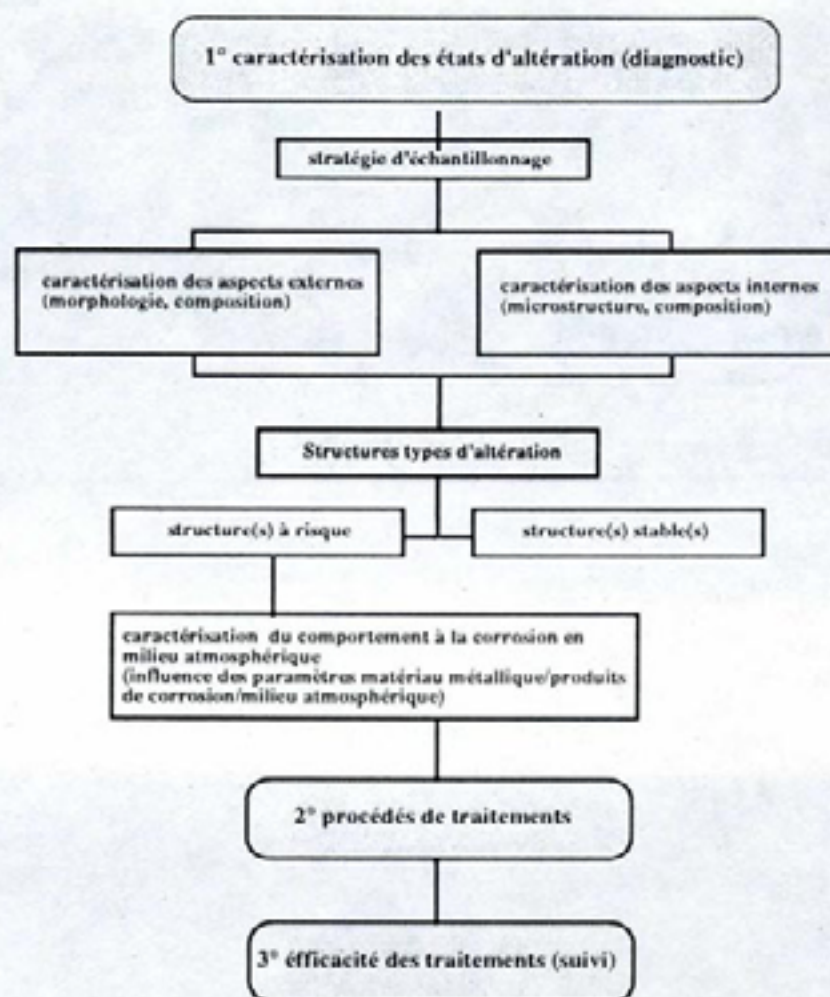


Figure 2 : Schéma méthodologique pour l'étude de la corrosion des objets anciens en plomb.



Figure 3 : Objet en plomb présentant des aires de type I, respectant sa lisibilité par endroit, et des aires de type II sous forme d'efflorescences et de perforations.



Figure 4 : Objet en plomb présentant des aires de type I, respectant la lisibilité de l'objet, et des aires de type II sous forme de dépôt calcaire sur le pourtour.

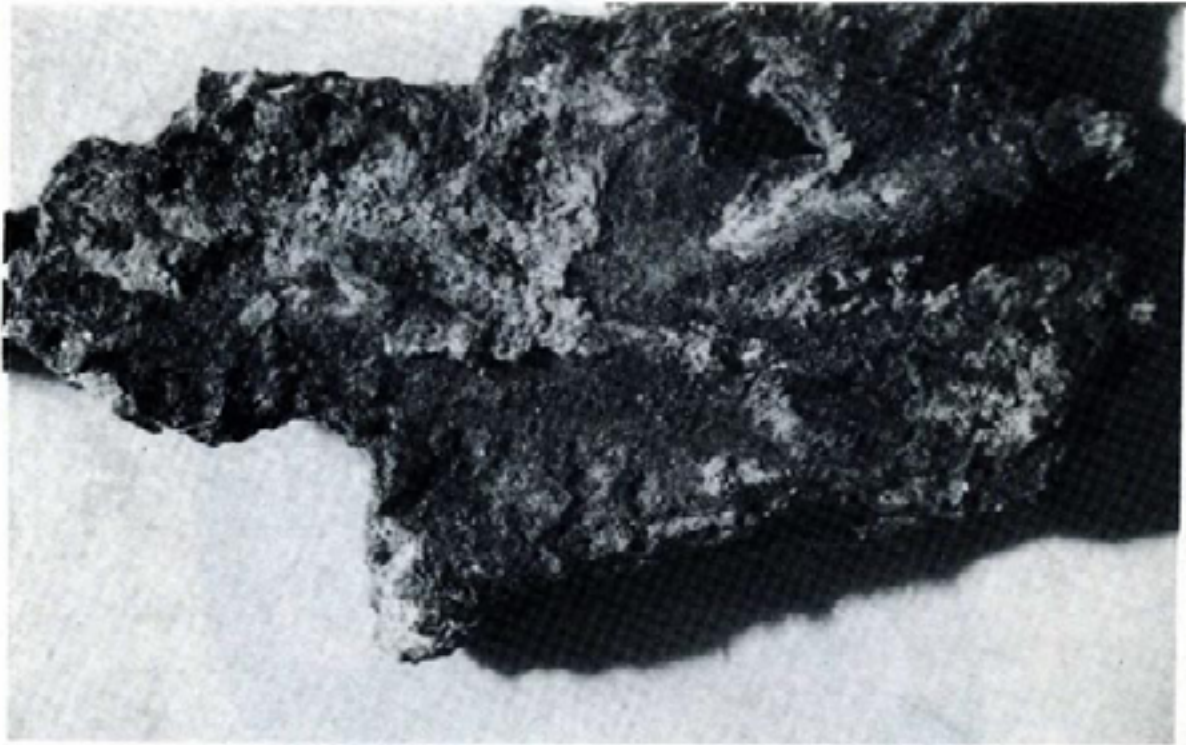


Figure 5 : Exemple de surface de type II, correspondant à une surface originelle non préservée et non lisible, avec perte de matière.



Figure 6 : Objet en plomb ayant perdu partiellement sa lisibilité, présentant des aires de type I sur le pourtour, et des aires de type II (fissure et de dépôt).

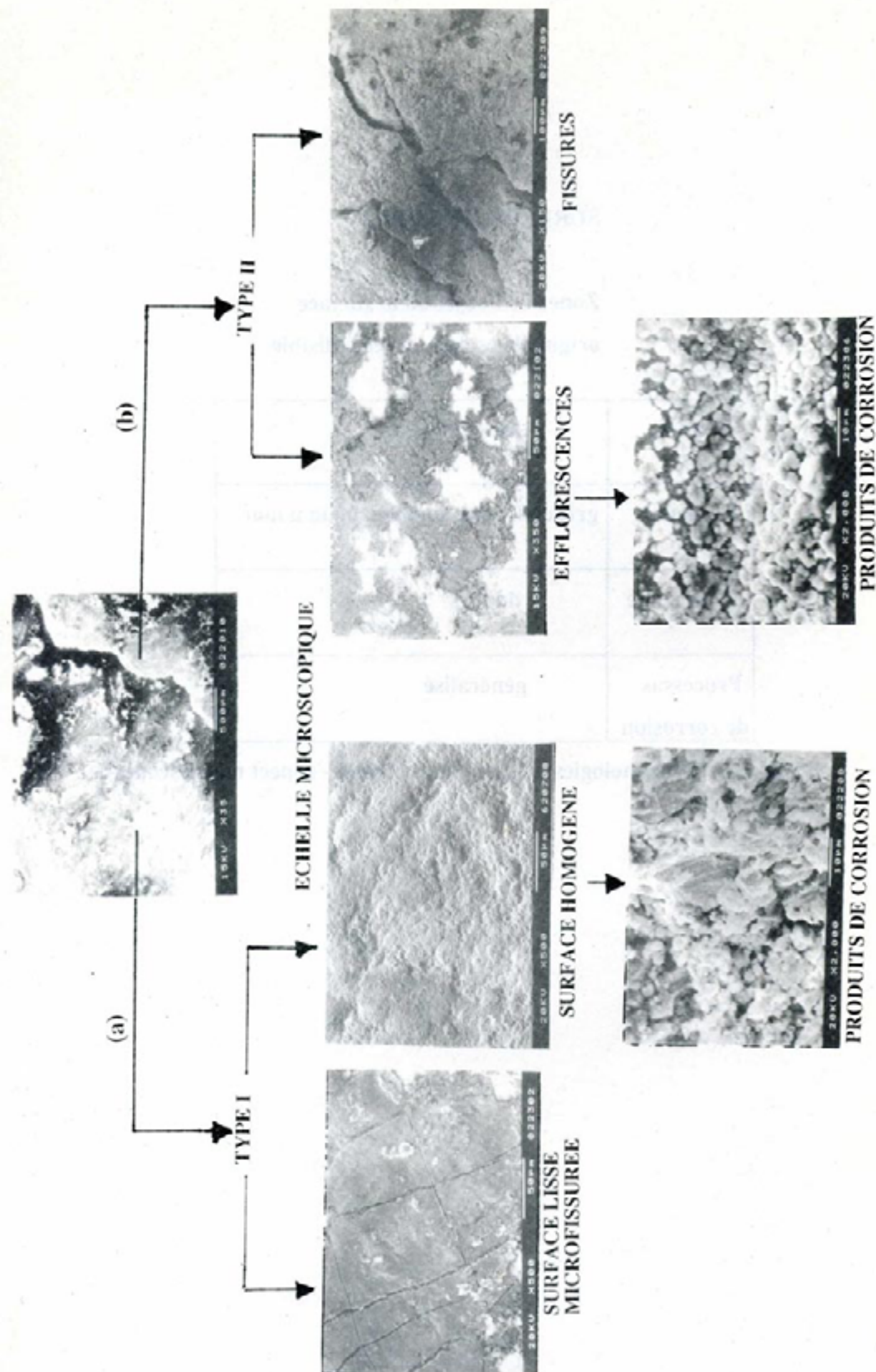


Figure 7 : Synthèse des principales morphologies d'altération des plombs anciens - aspect microscopique (détail du centre de la figure 6).

SURFACE DE TYPE I

**Zones de l'objet où la surface
originelle est préservée et lisible**

| | |
|-----------------------------------|---|
| Texture | lisse, rugueuse |
| Couleur | gris clair, gris sombre, brun à noir |
| Compacité | dur |
| Processus de corrosion | généralisé |

Tableau 1 : Morphologies de surfaces de type I - aspect macroscopique

SURFACE DE TYPE II

zones de l'objet correspondant à une surface non préservée
ou non lisible

| | Dépôt | Fissure | Piqûre | Crevasse | Efflorescence |
|---|---|---|-------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|
| Forme | plage croûte (peu épais) (foisonnant ou plus épais) | simple ou en feuillet | - | voire perforation | - |
| Couleur | blanc, beige, brun, noir | - | blanc, gris clair | blanc, gris clair, ou gris sombre | blanc |
| Compacité | compact, pulvérulent (produits de corrosion blancs) | - | - | - | pulvérulent, parfois blanc |
| Processus de corrosion mis en jeu | généralisée ou localisée "étendue" | localisée "étendue" + effet mécanique | localisée ponctuelle | localisée "étendue" | localisée ponctuelle |

Tableau 2 : Morphologies de surfaces de type II - aspect macroscopique

**MINISTERE DE LA CULTURE
ET DE LA FRANCOPHONIE**

Direction du Patrimoine

**LABORATOIRE DE RECHERCHE
DES MONUMENTS HISTORIQUES**

Château de Champs
29 rue de Paris

77420 CHAMPS SUR MARNE

Tél. (1) 60.05.01.45

Fax. (1) 64.68.46.87

**DORURE A LA MIXTION
ESSAIS DE VIELLISSEMENTS ARTIFICIELS
INCIDENCE DES DIFFERENTS COMPOSANTS**

Annick TEXIER, Ingénieur au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques

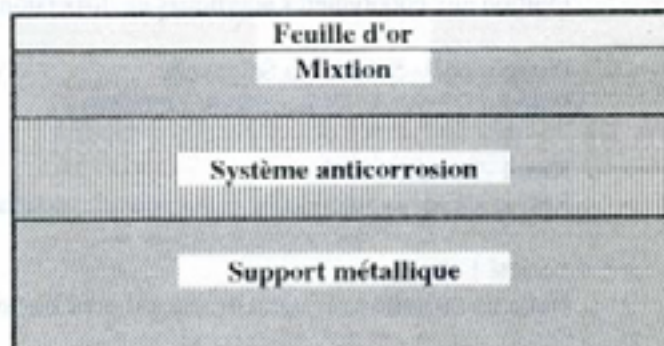
Le peu de connaissance concernant la dorure à la feuille dans son utilisation en extérieur, nous a amené au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques à faire cette étude.

Il s'agissait pour nous d'obtenir des données techniques plus précises afin de répondre aux demandes des maîtres d'oeuvres confrontés aux problèmes de dorure à la feuille en extérieur dans les monuments historiques.

Bien entendu, cette étude, si nous la voulions totale, aurait demandé un nombre d'éprouvettes tellement important qu'elle serait devenue vite ingérable (facteurs financiers, appareillage, temps). Aussi, avons-nous dû préciser nos critères de sélection et surtout déterminer ce à quoi il était urgent de répondre.

RAPPEL

La dorure à la feuille, pour son utilisation en extérieur, doit impérativement s'appliquer sur un support ayant reçu une protection anticorrosion.



LES CHOIX

La dorure à la feuille en extérieur est généralement appliquée sur un support métallique. Nous en avons sélectionné trois : le plomb, le cuivre, le zinc.

Ce support doit être nettoyé et protégé par un système anticorrosion.

Nous avons pris comme option de tester une méthode dite traditionnelle, utilisée par un doreur, des systèmes anticorrosion industrielles et des systèmes mixtes. Il fallait dans ce cas veiller aux problèmes de compatibilité avec le support, la mixture et la teinte dure.

Cette mixture, qui permet d'appliquer la feuille d'or, est dosée de manière variable en fonction des impératifs du chantier, et sa siccatisation se fait plus ou moins vite. Il nous a paru intéressant de comparer ces diverses "prises".

La qualité de la feuille d'or a-t-elle un rôle primordial dans la tenue au vieillissement de l'ensemble du système ou est-elle uniquement décorative ? 3 types de feuille d'or ont été testés.

Comme dans tous les domaines, la dorure à la feuille soulève bien des polémiques ; il est souvent dit :

- "La dorure à la feuille ne résiste pas aux UV". Nous comparerons donc les vieillissements artificiels avec et sans exposition aux UV.
- "La dorure à la feuille ne résiste pas à l'abrasion". Nous pratiquerons donc un essai d'abrasion.

LES PRODUITS

Les produits utilisés sur les divers supports sont :

- TD : Teinte dure fabrication des ateliers GOHARD (doreur).
Ocre jaune infusé dans de l'essence de térébenthine, puis ajout de vernis Lefranc et d'un peu d'oxyde de zinc.
Vernis Lefranc : vernis gras, extra dur à base de résine formophénolique et d'huile.
- DV 201 C : Devran 201 C - Société La Seigneurie.
Primaire à base de résine epoxy - polyamide
- DV 201 RB : Devran 201 RB - Société La Seigneurie.
Primaire à base de résine epoxy - polyamide.
(Film moins épais qui sèche plus vite que DV 201 C)
- R : Rustol O Watrol - Société Derieu.
Type vernis gras à faible viscosité (pH 7).
- G : Galvigor - Société La Seigneurie.
Primaire/Finition - Oléoglycérophthalique plombifère.
- S : Soytex - Société La Seigneurie.
Finition aux copolymères acryliques en dispersion aqueuse.
- P : Privigor 664 - Société La Seigneurie.
Primaire à base de résines alkydes modifiées.
- K : Kiriol - Société GMC.
Résine alkyde synthétique à grand pouvoir mouillant.
- Mixtion : Société Lefranc.
Huile de lin cuite avec ajout de siccatif pour une prise en 12 h - 6 h - 3 h.
- Feuille d'or : Société Noris.
13 g les 1000 feuilles à 935/1000
23 g les 1000 feuilles à 980/1000
32 g les 1000 feuilles à 980/1000

DESCRIPTION DES EPROUVETTES

Les éprouvettes sont composées de 3 types de supports :

- plomb coulé sur sable de 2,5 mm d'épaisseur
- cuivre laminé de 1 mm d'épaisseur
- zinc laminé de 1 mm d'épaisseur.

Elles ont un format de 120 mm x 120 mm.

PREPARATION DES EPROUVETTES

Les éprouvettes n'ont subi qu'un nettoyage au trichloréthylène.

Les systèmes anticorrosion ont été appliqués à la brosse, en suivant les indications des fabricants, par le doreur qui, ensuite, a procédé à la dorure à la mixtion et au matage à la gélatine.

La succession des produits utilisés en fonction des supports est détaillée dans l'annexe I.

PROTOCOLE D'ESSAIS

Observations préliminaires

Chaque éprouvette a été examinée avant les essais.

On note des stries apparentes (traces de pinceau) sur les éprouvettes en plomb avec les systèmes :

G + 12 h + 23 g R + S + 12 h + 23 g R + DV 201 RB + 12 h + 23 g.

Sur les éprouvettes en cuivre : stries avec les systèmes DV 201 C + S + 12 h + 23 g

Raccords de feuilles d'or visibles : avec le système DV 201 C + K + 12 h + 23 g.

Mesures d'épaisseur de revêtement

Les mesures ont été effectuées sur tous les échantillons témoins des séries présentées à l'aide d'un permascop de type EC 3 d 2 Ta (échelle 150 μ).

Essai de tenue aux Ultraviolets

Huit échantillons sur support plomb et dix échantillons sur support cuivre ont été exposés pendant 500 heures à l'action des UV dans un Weather Ometer de type Atlas équipé d'une lampe au Xénon de 500 watts et de deux filtres (intérieur et extérieur) en borosilicate avec comme conditions de température et d'humidité relative :

- 55° C \pm 2° C au panneau noir
- 50 % HR (sans phase d'arrosage) conformément aux prescriptions de la norme NF T 51-006.

Essai de variation de température

Tous les échantillons sur supports zinc, cuivre et plomb ont été soumis à un essai à température variable conforme aux cycles ci-après :

- un palier de 2 heures à 55° C \pm 2° C
- une descente de + 55° C à - 15° C en 1 h
- un palier de 2 heures à - 15° C \pm 1° C
- une remontée en température jusqu'à + 55° C en une heure, avec une HR à 95%.

Quatre-vingts cycles ont ainsi été réalisés en continu.

Essai au dioxyde de soufre en atmosphère saturée

Cet essai a été réalisé sur tous les échantillons après l'essai en enceinte climatique, dans une enceinte Kesternitch de 300 litres, en présence de 2 litres d'eau déminéralisée avec une concentration en SO₂ de 0,2 litre, conformément aux prescriptions de la norme NF T 30-055, le cycle de 24 h se décomposant comme suit :

- 8 h en enceinte SO₂ à 40° C \pm 2° C
- 16 h porte ouverte, sans chauffage.

Dix cycles ont été ainsi réalisés sur les échantillons revêtus de dorure sur supports zinc et cuivre et vingt cycles sur les échantillons avec support plomb.

Essai d'abrasion au jet de sable

Cet essai a été réalisé sur des éprouvettes en l'état de réception et sur des éprouvettes vieilles, au moyen d'un appareil d'abrasion "ERICHSEN" type 52, décrit dans la norme ASTM D968.

Du sable dit de "Fontainebleau" a été utilisé comme agent abrasif avec un écoulement de 26 secondes pour 2 litres de sable. Le contrôle de la disparition de la feuille d'or au droit du jet de sable a été effectué au moyen d'un multimètre numérique (continuité électrique). Le volume de sable indiqué précise le moment où la non continuité électrique a été constatée.

RESULTATS DES ESSAIS

Mesures d'épaisseur

Les mesures d'épaisseur des différents revêtements laissent apparaître une certaine disparité en fonction des supports utilisés. Cependant, pour les systèmes donnant les meilleurs résultats ces différences sont moindres (ANNEXE I).

Après exposition aux Ultraviolets

On observe un léger changement de teinte de la feuille d'or se traduisant par un aspect plus mat (ANNEXES II et III).

Après exposition en enceinte climatique

On note que cette action reste pratiquement sans effet apparent sur les échantillons (ANNEXES II et III).

Après essais en SO₂

On constate que :

- pour les supports cuivre, à 10 cycles, la meilleure résistance est obtenue, dans l'ordre décroissant, avec les produits : TD + 12 h + 23 g
DV 201 C + K + 12 h + 23 g (raccord de feuille un peu plus visible).
- pour les supports zinc, à 10 cycles, la meilleure résistance est celle des produits (dans l'ordre décroissant) :
DV 201 C + TD + 12 h + 23 g
DV 201 RB + TD + 12 h + 23 g
- pour les supports plomb, à 20 cycles, les meilleurs résultats sont obtenus (dans l'ordre décroissant) avec les produits : DV 201 RB + TD + 12 h + 23 g
R + P + 12 h + 23 g
DV 201 C + TD + 12 h + 23 g

Après essais d'abrasion

En règle générale, la résistance à l'abrasion augmente ou reste constante avec le vieillissement quels que soient les supports (ANNEXE IV).

CONCLUSION

Les supports

Les systèmes testés ne résistent pas de manière équivalente en fonction des supports. Tous les revêtements sur zinc sont altérés après exposition en enceinte climatique suivis des 10 cycles de SO₂, et

seulement deux systèmes sur neuf appliqués sur du cuivre, résistent au même traitement (TD + 12 h + 23 g et DV 201 C + K + 12 h + 23 g).

Pour les échantillons de support plomb, six systèmes sur dix résistent à l'exposition en enceinte climatique, suivi des 10 cycles de SO₂, mais après les 10 cycles supplémentaires de SO₂, le système 201 RB + TD + 12 h + 23 g semble avoir une résistance légèrement supérieure aux autres systèmes R + P + 12 h + 23 g et DV 201 C + TD + 12 h + 23 g, bien que la feuille d'or soit légèrement matée.

Les systèmes de protection anticorrosion

- *sur zinc* : les systèmes testés ne semblent pas suffisamment efficaces (toutes les éprouvettes sont altérées après EC + 10 cycles SO₂). Une augmentation des épaisseurs ou le choix de primaire plus adapté seraient à envisager.
- *sur cuivre* : le système à base de résine formophénolique et huile (TD des Ateliers Gohard) semble convenir. Le système composé d'un primaire à base de résine epoxy polyamide et d'une finition à base d'alkyde synthétique donne une bonne tenue au vieillissement artificiel, mais les défauts de raccord de feuilles déjà visibles avant vieillissement (peut être dû à un film tendu ou à un séchage trop rapide), risque d'être néfaste à l'esthétique.
- *sur plomb* : les combinaisons :
 - primaire à base d'epoxy polyamide + TD à base de résine formophénolique
 - mouillant type Rustol + résine alkydes modifiésdonnent de bons résultats.

La mixtion

Le temps de prise de la mixtion (12 h - 6 h - 3 h) ne semble pas apporter de différence notable de comportement vis-à-vis du vieillissement artificiel.

La feuille d'or

Les échantillons ayant reçu une dorure à 13 g, 23 g ou 32 g, ont un aspect identique après les vieillissements artificiels, par contre leur rôle concernant la résistance à l'abrasion semble important. Elle croît en fonction de la qualité de la feuille d'or (pureté et épaisseur).

L'abrasion

La résistance à l'abrasion reste au moins équivalente, et dans la plupart des cas augmente après les vieillissements artificiels. La couche sous jacente à la mixtion semble jouer un rôle important dans cette résistance.

Action des Ultraviolets

L'action due aux U.V. ne semble pas influencer la durée de vie des systèmes. Aucune différence n'a été notée entre les éprouvettes ayant été exposées et les autres.

Remerciements

Cette étude a pu être réalisée grâce à une collaboration, aussi je remercie vivement Messieurs GOHARD, des Ateliers de dorure GOHARD, qui ont fait preuve d'une grande disponibilité à mon égard, la Société La SEIGNEURIE, qui par l'intermédiaire de Monsieur HUE, a bien voulu nous conseiller dans le choix des systèmes, ainsi que Messieurs SAURAT et BILLORE, du Laboratoire National d'Essais, qui ont exécuté les tests.

ANNEXE I - DESCRIPTION DES SYSTEMES UTILISES ET MESURES D'EPAISSEUR

| SUPPORT | SYSTEME ANTICORROSION | MIXTION | OR | MESURE D'EPAISSEUR MOYENNE |
|----------------|------------------------------|----------------|-----------|-----------------------------------|
| ZINC | TD | 12 h | 23 g | 52 µm |
| ZINC | G | 12 h | 23 g | 48 µm |
| ZINC | DV 201C + TD | 12 h | 23 g | 66 µm |
| ZINC | DV 201 RB + TD | 12 h | 23 g | 59 µm |
| ZINC | DV 201 C + S | 12 h | 23 g | 52 µm |
| PLOMB | TD | 12 h | 23 g | 72 µm |
| PLOMB | DV 201 C + TD | 12 h | 23 g | 66 µm |
| PLOMB | DV 201 RB + TD | 12 h | 23 g | 72 µm |
| PLOMB | R + P (2 couches) | 12 h | 23 g | 75 µm |
| PLOMB | R + TD | 12 h | 23 g | 74 µm 66 µm |
| PLOMB | R + TD | 6 h | 23 g | 79 µm 68 µm |
| PLOMB | R + TD | 3 h | 23 g | 84 µm 71 µm |
| PLOMB | G | 12 h | 23 g | 31 µm 34 µm |
| PLOMB | R + S | 12 h | 23 g | 48 µm |
| PLOMB | R + DV 201 R + S | 12 h | 23 g | 83 µm |
| CUIVRE | DV 201 R B + TD | 12 h | 23 g | 40 µm |
| CUIVRE | TD | 12 h | 23 g | 61 µm |
| CUIVRE | DV 201 C + P (2 couches) | 12 h | 23 g | 109 µm |
| CUIVRE | DV 201 C + P (3 couches) | 12 h | 23 g | 122 µm 80 µm |
| CUIVRE | DV 201 C + TD | 12 h | 23 g | 56 µm 47 µm |
| CUIVRE | DV 201 C + TD | 12 h | 13 g | 51 µm 55 µm |
| CUIVRE | DV 201 C + TD | 12 h | 32 g | 48 µm 56 µm |
| CUIVRE | DV 201 C + K | 12 h | 23 g | 55 µm 46 µm |
| CUIVRE | DV 201 C + S | 12 h | 23 g | 47 µm 46 µm |

ANNEXE II - RESULTATS DES ESSAIS DE VIEILLESIMENTS ARTIFICIELS SUR ZINC ET SUR CUIVRE

| Références éprouvettes sur supports ZINC | Observations après 500 heures d'exposition aux U.V. | Observations après EC | Observations EC + 10 cycles SO₂ | Classement |
|--|--|---|---|-------------------|
| TD + 12 h + 23 g | - | RAS | Altération près des bords avec microcloquages 2/3 1/3 zone avec microcloquages et taches d'oxydations importantes | 3 bis |
| G + 12 h + 23 g | - | RAS | Oxydation sur toute la surface avec microcloquages près des bords 2/3 1/3 microcloquages sur les bords | 4 |
| DV 201 C + TD + 12 h + 23 g | - | RAS | 3/3 quelques piqûres d'oxydations sur les bords avec microcloquages et fissurations (peu) | 1 |
| 201 RB + TD + 12 h + 23 g | - | RAS | 1/3 piqûres d'oxydations sur un bord. | 2 |
| 201 C + S + 12 h + 23 g | - | RAS | 2/3 micro fissurations près des bords 3/3 micro fissures et piqûres d'oxydations près des bords | 3 |
| Références éprouvettes sur support CUIVRE | Observations après 500 heures d'exposition aux U.V. | Observations après EC | Observations EC + 10 cycles SO₂ | Classement |
| DV 201 RB + TD + 12 h + 23 g | - | RAS | 3/3 nombreuses petites piqûres (microcloquages) avec soulèvement de la feuillure d'or | - |
| TD + 12 h + 23 g | - | RAS | 3/3 RAS | 1 |
| DV 201 C + P + 12 h + 23 g (2 couches) | - | RAS | 3/3 microcloquages avec soulèvement de la feuillure d'or | - |
| DV 201 C + TD + 12 h + 23 g | Aspect plus mat | RAS | 5/5 microcloquages (nervures) avec soulèvement de la feuillure et taches | 4 |
| DV 201 C + TD + 12 h + 13 g | - | RAS | 5/5 microcloquages sur toute la surface avec stries et soulèvement de la feuillure | 5 |
| DV 201 C + TD + 12 h + 32 g | Aspect plus mat | RAS | 5/5 microcloquages et rides (stries de la feuillure avec soulèvement) | 5 bis |
| DV 201 C + P + 12 h + 23 g (3 couches) | Aspect plus mat | RAS | 5/5 soulèvement de la feuillure d'or (manque d'adhérence) | 6 |
| DV 201 C + K + 12 h + 23 g | Aspect plus mat | Sur l'ensemble des éprouvettes raccords des feuilles visibles légèrement accentué | 5/5 RAS, sauf raccord feuille inchangé | 2 |
| DV 201 C + S + 12 H + 23 g | Aspect plus mat | Stries sur l'ensemble des éprouvettes | 2/3 RAS, sauf stries inchangées 1/3 nombreuses taches d'oxydation | 3 |

ANNEXE III - RESULTATS DES ESSAIS DE VIEILLESSEMENTS ARTIFICIELS SUR PLOMB

| Références éprouvettes sur support PLOMB | Observations après 500 h d'exposition aux U.V. | Observations après EC | Observations après EC 14 cycles | Observations après essai au SO ₂ 20 cycles | Classement |
|--|--|---|--|---|------------|
| TD + 12 h + 23 g | - | RAS | RAS | 3/3 Nombreuses piqûres d'oxydations blanchâtres | 6 |
| DV 201 C + TD + 12 h + 23 g | - | RAS | 2/3 légère altération avec quelques piqûres d'oxydations | 3/3 légère altération (quelques piqûres d'oxydations) | 3 |
| DV 201 RB + TD + 12 h + 23 g | - | RAS | 3/3 RAS | 3/3 feuillure d'or légèrement maté | 1 |
| R + P + 12 h + 23 g | - | RAS | 1/3 légère altération de la feuillure d'or sur 1/4 de la surface | 2/3 peu de taches d'oxydations blanchâtres | 2 |
| R + TD + 12 h + 23 g | Aspect plus mat | RAS | RAS 2/3 | 1/3 RAS | - |
| R + TD + 6 h + 23 g | RAS | RAS | 2/3 Taches d'oxydations près des bords. 1/3 taches d'oxydations blanchâtres | - | - |
| R + TD + 3 h + 23 g | Aspect plus mat | RAS | Taches d'oxydations blanchâtres 5/5 | - | - |
| G + 12 h + 23 g | Aspect plus mat | RAS | Quelques piqûres. Oxydations blanchâtres 5/5 | - | - |
| R + S + 12 h + 23 g | - | Stries régulières légèrement accentuées | Fort concentration de taches d'oxydations blanchâtres 5/5 | 3/3 taches d'oxydations blanchâtres | 5 |
| R + DV + 201 RB + S + 12 h + 23 g | - | Stries régulières accentuées | 1/3 quelques taches blanchâtres 2/3 RAS | 3/3 quelques piqûres d'oxydations blanchâtres | 4 |

ANNEXE IV - RESULTATS DES ESSAIS D'ABRASION

| Références éprouvettes sur supports ZINC | Après vieillissement ou non | Perte de la continuité électrique après disparition de la dorure (exprimée en litres) |
|---|--|--|
| G + 12 h + 23 g | non vieilli après EC + SO ₂ | 26 litres 26 litres |
| 201 C + TD + 12 h + 23 g | non vieilli Après EC + SO ₂ | 8 litres 10 litres |
| 201 RB + TD + 12 h + 23 g | non vieilli Après EC + SO ₂ | 8 litres 16 litres |
| Références éprouvettes sur supports CUIVRE | Après vieillissement ou non | Perte de la continuité électrique après disparition de la dorure (exprimée en litres) |
| 201 C + TD + 12 h + 23 g | non vieilli Après UV + EC + SO ₂ | 8 litres 16 litres |
| 201 C + TD + 12 h + 13 g | non vieilli Après EC + SO ₂ | 8 litres 8 litres |
| 201 C + TD + 12 h + 32 g | non vieilli U.V. + EC + SO ₂ | 16 litres 28 litres |
| 201 C + S + 12 h + 23 g | non vieilli après U.V. + EC + SO ₂ | 12 litres 24 litres |
| 201 C + K + 12 h + 23 g | non vieilli après U.V. + EC + SO ₂ | 12 litres 12 litres |
| TD + 12 h + 23 g | non vieilli après EC + SO ₂ | 12 litres 16 litres |
| Références éprouvettes sur supports PLOMB | Après vieillissement ou non | Perte de la continuité électrique après disparition de la dorure (exprimée en litres) |
| TD + 12 h + 23 g | non vieilli après EC + SO ₂ | 8 litres 8 litres |
| R + P + 12 h + 23 g | non vieilli après EC + SO ₂ | 12 litres 12 litres |
| DV 201 RB + TD + 12 h + 23 g | non vieilli après EC + SO ₂ | 8 litres 12 litres |
| DV 201 C + TD + 12 h + 23 g | non vieilli après EC + SO ₂ | 8 litres 12 litres |

**RESTAURATION DU MONUMENT EQUESTRE DE COSIMO Ier
A FLORENCE**

**N.Ammannati Centro ricerche EM-LMI (Lucca)
I.Igliozzi Consorzio Pegasus (Firenze)**

RESUME

Dans le cadre de la restauration de la statue équestre de Cosimo des Medicis on a fait plusieurs examens aussi bien sur les patines de corrosion qui existent dans les différentes parties de la statue que sur l'alliage (bronze 10% Sn et bronze avec du plomb) prélevé sur différentes zones par carottage.

Le but de cette opération était de documenter la corrosion de la surface de la statue et d'obtenir des renseignements sur l'efficacité du traitement pour l'enlèvement des sels et des dépôts superficiels venant de la pollution.

Grâce à la microscopie électronique à balayage, à la microanalyse et à la diffractométrie aux rayons X, on a obtenu les compositions chimiques et cristallographiques des patines de différente couleur, en évaluant le rapport entre l'exposition atmosphérique et le ravinement de la pluie.

L'examen métallographique des carottages a permis de déterminer soigneusement la composition chimique des différentes parties de la statue et l'importance du phénomène de la corrosion en cours.

INTRODUCTION

La Società Metallurgica Italiana (S.M.I.) avec ses groupes associés EUROPA METALLI LMI, TREFIMETAUX, KABEL METAL et S.I.A., a sponsorisé la restauration de la statue de Cosimo Ier des Medicis de GIAMBOLOGNA.

située place de la Seigneurie dans le centre de Florence. Cette restauration a été complétée dans le cadre des fêtes "LORENZIADI" à l'occasion du cinquantième anniversaire de la mort de Lorenzo il Magnifico des Medicis. Elle témoigne de l'engagement de la SMI pour la conservation et la restauration du patrimoine artistique italien. Les travaux ont été réalisés par le CONSORZIO PEGASUS en utilisant, en ce qui concerne les analyses et les examens scientifiques nécessaires à l'intervention de restauration, la collaboration du Centre de Recherches Europa Metalli-LMI.

CONSIDERATION DE TYPE HISTORIQUE SUR L'AUTEUR ET LA STATUE OBJET DE LA RESTAURATION

Giambologna naquit en 1529 à Douai, une ville qui se trouve aujourd'hui dans le nord de la France et, à cette époque, dans le duché de Flandre.

D'origine et d'éducation franco-flamande, le sculpteur, qui s'appelait Jean Boulogne, devint connu en Italie sous le nom de Giambologna.

Sur lui, on a peu d'informations, cependant il représente, dans le domaine de la sculpture, la liaison principale entre Michelangelo et Bernini, imposant son style caractéristique et séduisant pendant la période de temps comprise entre la mort de l'un et le succès de l'autre.

Après un séjour à Rome où il termina ses études et sa formation, il se déplaça à Florence en 1550 où il commença sa carrière de sculpteur et fut chargé par les Medicis de produire des statues monumentales et miniatures selon les besoins de la Cour, pour des cadeaux ou pour leur propagande politique.

Par opposition à Michelangelo, Giambologna n'était pas un intellectuel déchiré dans son intérieur à cause d'introspections émotives et psychologiques ou à cause de spéculations religieuses et philosophiques.

Il fut excellent grâce surtout à sa technique et à son habileté manuelle

Si on considère que la partie la plus importante de ses oeuvres en bronze ou en marbre était le produit de ses assistants, spécialistes dans l'un ou l'autre domaine, on peut le considérer comme un grand auteur.

Son imagination prolifique et universelle, son talent decompositeur et son habileté technique sont les caractéristiques qui permettent de le définir comme le sculpteur le plus représentatif du Post-Manierismo et de la sculpture de la période de la Controriforma.

Après la mort de Francesco de' Medici qui l'avait fait connaître, la montée sur le trône de Ferdinando causa un tourbillon de nouveauté dans le milieu artistique. En effet, Ferdinando, non seulement avait renoncé à sa carrière ecclésiastique de sorte qu' il put hériter du titre de grand-duc, mais aussi il avait décidé de se marier en consolidant le futur de la famille de' Medici. Il passa la commande de nombreuses oeuvres aux artistes florentins mais la commande la plus importante, de sa part, fut le monument équestre de Cosimo Ier, père de Ferdinando. Giambologna reçut cette commande trois mois après la montée sur le trône du nouveau grand-duc. Ce fait lui donna la chance de tester son habileté sur un sujet sculptural traditionnel et bien apprécié auquel d'illustres artistes comme Donatello, Verrocchio, Leonardo et Michelangelo s' étaient consacrés avec plus ou moins de succès.

Suivant la mode courante de l'époque, Giambologna chercha dans l'Antiquité son modèle d'inspiration: en effet le cheval de Cosimo Ier ressemble plus à celui de Marco Aurelio à Rome qu'aux prototypes de la Renaissance. Il

consulta des experts anatomistes sur la structure physique du cheval mais il a su y ajouter la vivacité des boucles de la crinière agitées par le vent. La production de la statue engagea à fond Giambologna et beaucoup de ses assistants: en 1591 il termina les modèles en échelle réelle du cheval et du chevalier. La statue du cheval a été finie en 1592 et celle du chevalier en 1593.

Le 10 Juin le monument a été inauguré sur la place de la Seigneurie à Florence.

Les bas-reliefs qui célèbrent les moments les plus importants de la vie de Cosimo Ier (entrée triomphale à Siena, montée sur le trône et hommage rendu à Cosimo Ier par le SENAT) ont été préparés par la suite (entre 1596 et 1598).

Ce monument eut un succès tel que beaucoup de princes au-delà des Alpes envièrent cette réalisation.

RESULTATS DES ANALYSES CONCERNANT LES ECHANTILLONS DE LA STATUE DE COSIMO Ier DES MEDICIS

Pour caractériser la patine de corrosion, du côté de l'analyse chimique et cristallographique on a pris 39 échantillons de produits oxydés superficiels non adhérents. Sur les échantillons en question, on a utilisé les suivantes techniques:

A) Diffraction aux rayons X avec spectromètre à poudre SIEMENS D500 (tension d'accélération = 30 KV, radiation $K\alpha$ Cu filtrée par un monochromateur de Nickel).

B) Diffractométrie aux rayons X avec les mêmes conditions d'opération mais en utilisant la chambre de Gandolfi qui permet d'examiner des cristaux très petits ($5+100 \mu\text{m}$)

C) Analyse morphologique-structurale au microscope électronique à balayage et aux spectromètres à dispersion d'énergie et à dispersion de longueur d'onde. Cette analyse, faite sur 5 échantillons d'alliage (carottage), a permis d'obtenir des informations très intéressantes par rapport à la technologie de la coulée et à la matière d'origine utilisée pour la préparation de la statue.

D) Essais non-destructifs pour la mesure des épaisseur avec ultrasons dans les différentes parties de la statue et pour l'examen visuel de la surface à l'intérieur de la statue avec une sonde optique.

E) Radiographies et gammagraphies pour évaluer l'étendue des cassures (patte antérieure et queue du cheval) et leur effet sur la stabilité globale de la statue.

Dans le tableau I on a reporté les résultats des analyses diffractométriques et compositionnelles de la patine de corrosion.

On peut noter que dans le cas du bronze, le cuivre et l'étain se corrodent de façon indépendante sans montrer de mutuelles interactions.

Les zones de la statue différemment exposées à la pluie montrent une différente composition de la patine de corrosion. En particulier, les oxydes d'étain qui sont insuffisamment cristallins, se trouvent surtout dans les zones exposées à la pluie; par contre, dans les zones non exposées à la pluie, on a trouvé beaucoup de cuivre sous forme de Cuprite, Antlérite et Calcantite.

En outre, on a observé des composés cristallins avec Si, Al, Ca, S, P, qui viennent essentiellement de la poudre atmosphérique et d'autres polluants. Un intérêt particulier a été réservé à la présence de l'Atacamite et de la Paratacamite qui, comme on le sait, peuvent être à l'origine d'un procédé de corrosion localisée très rapide nécessitant une intervention manuelle très fine pour être éliminée.

La présence d'oxydes mélangés de fer est due à la corrosion de l'armature interne de la statue qui est composée de barres en Fer de 8 mm de diamètre qui sont partiellement au contact de l'atmosphère.

Dans le tableau II, on trouve les analyses chimiques quantitatives effectuées par le spectromètre à dispersion d'énergie et à dispersion de longueur d'onde (E.D.S LINK ex1 et W.D.S. Microspec 3PC) sur les échantillons de carottage.

Il s'agit de compositions chimiques différentes qui confirment l'hypothèse de coulées différentes pour obtenir les différents morceaux de la statue.

On peut apercevoir la présence de la phase δ Cu-Sn et d'un composé intermétallique Cu_2S qui vient probablement d'une impureté de l'alliage.

La photo 1 montre clairement la morphologie des différentes phases composant l'alliage.

L'examen métallographique en section longitudinale des carottages a mis en évidence de nombreux défauts comme porosités, décollement des grains et corrosion de la surface de la statue.

Cette dernière a deux aspects différents :

1) Corrosion généralisée due à la normale corrosion atmosphérique (cfr. fig. 2)

2) Corrosion cratériforme localisée de type interdendritique qui a, dans certains cas, la profondeur de 1 mm environ (cfr. fig. 3).

CONTRÔLES NON DESTRUCTIFS ET ANALYSE DES CASSURES.

Avec les contrôles non-destructifs (sonde à ultrasons Gilardoni R G 20), on a mesuré l'épaisseur du métal dans les différentes parties de la statue.

L'épaisseur est toujours comprise entre 10 et 20 mm et elle est pratiquement constante dans les différentes parties de la statue. Cela signifie que la surface interne suit presque complètement la forme de la surface extérieure.

Le cheval avait, en outre, deux cassures qui ont été étudiées avec attention pour évaluer leur influence sur la stabilité de la statue. La cassure de la patte antérieure de gauche est due à la formation de rouille (oxydes mélangés de fer) provoquant une augmentation de volume du fer de soutien qui sert à bloquer le cheval à la base. Cette cassure n'influence pas la stabilité de la statue.

bloquer le cheval à la base. Cette cassure n'influence pas la stabilité de la statue.

Par contre, la cassure de la queue du cheval concerne approximativement 90% de la section résistante de la queue qui a un poids total de 380 Kg. d'après les calculs.

En considérant que le chargement statique de la queue est approximativement le même que le chargement maximal qui est prévu, en toute sécurité, pour des coulés en Bronze il a été nécessaire de faire des radiographies et des gammagraphies pour avoir des informations structurales plus précises. Les examens ont montré la présence d'un fer de soutien (60X35mm) massif qui a été considéré suffisant pour soutenir la queue.

TECHNIQUE DE LA RESTAURATION

Au moment de la restauration, le monument était recouvert d'une patine qui n'était pas homogène, une poussière vert-bleu caractérisait en grande partie le chromatisme superficiel du groupe équestre. Le phénomène était dû au ravinement de la pluie.

Cette condition a été déterminante parce qu'elle n'a pas permis la formation, sur toute la surface, de concrétion de différente épaisseur que l'on a, par contre, sur les zones les plus protégées: celles-ci se présentent couvertes d'une patine noir-brun où on peut définir la conservation excellente (ventre du cheval, drap et bas-reliefs au dessous de la statue).

En outre, le groupe en bronze et les bas-reliefs étaient recouverts en grande quantité de sédiments de tout genre, de façon que certaines zones des bas-

reliefs et du caparaçon apparaissaient illisibles et modifiées en ce qui concerne certains détails.

L'utilisation de moyens mécaniques pour le nettoyage a permis d'obtenir des résultats appréciables au niveau de la conservation des patines stables les plus adhérentes au métal, parce qu' un contrôle continu et graduel de la part de l'opérateur est assuré.

Les techniques spécifiques utilisées pour restaurer ce monument ont été légèrement diversifiées justement parce que les caractéristiques de conservation étaient différentes.

Sur le groupe équestre, on a commencé par un lavage à jet d'eau deionisée dans le but d' éliminer les dépôts solubles.

Le nettoyage mécanique a été effectué avec des brosses tournantes en fil d'acier fin actionnées par des micromoteurs à basse vitesse.

On a nettoyé les zones les moins accessibles au moyen d' aiguilles à ultrasons.

Toutes les opérations réalisées sont différentes zone par zone et ont été évaluées suivant la consistance et l'épaisseur des incrustations.

Le nettoyage des bas-reliefs a nécessité un traitement différent, à cause d' incrustations de remarquable épaisseur sur lesquelles on a utilisé surtout la méthode des aiguilles pneumatiques dont les pointes sont en métal très tendre (fer doux).

Sur les zones où il n'a pas été possible d'utiliser cette méthode, on s'est servi d'instruments à ultrasons.

Malgré les différentes méthodes employées, le résultat obtenu dans les parties en bronze n'est pas homogène.

Le bas-relief antérieur présente des traces de dorure sur les lettres dont le nettoyage a été effectué grâce à la méthode chimique en appliquant sur les surfaces intéressées une solution composée d'ammoniaque à 5% dans de l'alcool éthylique.

Les chlorures ont été éliminés avec des aiguilles métalliques et des lavages répétés d'eau déionisée pour obtenir un pH neutre et un clorotest négatif. A la fin des opérations de nettoyage, rinçage et séchage, on a effectué des réparations sur la crinière, sur la queue et sur la patte antérieure gauche en utilisant de la résine époxydique Araldite pigmentée. Finalement la surface du métal a été protégée avec de la cire microcristalline. Le groupe équestre représentant Cosimo Ier de Medicis a été mis sur la place de la Seigneurie en 1594.

Il a été déplacé pendant une brève période pendant la dernière guerre et a été conservé dans la Villa di Poggio a Caiano dans la crainte d'un bombardement sur la Ville. Les premières interventions de restauration remontent à cette période comme probablement le piédestal sous la patte postérieure gauche, placé après son retour à sa position initiale pour avoir une plus grande stabilité.

De même, remontent à cette période des réparations en plomb que l'on trouve dans les différentes parties de l'oeuvre.

Il faut attribuer à des interventions successives la réparation en résine.

Plus récemment on a fixé l'épée avec une vis en acier inoxydable.

Les réparations en plomb et en acier ont été conservées; par contre, on a rejeté les réparations en résine et on les a remplacées par des réparations en résine epoxidique Araldite pigmentée.

POURSUITE DES ETUDES

Actuellement sur la base des expériences et des données de la littérature technique, il n'y a pas d'accord total et unanime sur le traitement de protection à utiliser contre la corrosion atmosphérique des bronzes posés à l'extérieur. Pour ce motif, on a utilisé de la cire microcristalline pour la protection temporaire de la statue.

On pense que ce traitement a une durée de vie d' environ 2 ans et que l' on peut l'éliminer pour obtenir à nouveau l' état original. Entre temps, sont en cours des expositions atmosphériques d' échantillons de plaques de Bronze 8% Sn protégées avec:

a)deux différentes cires microcristallines

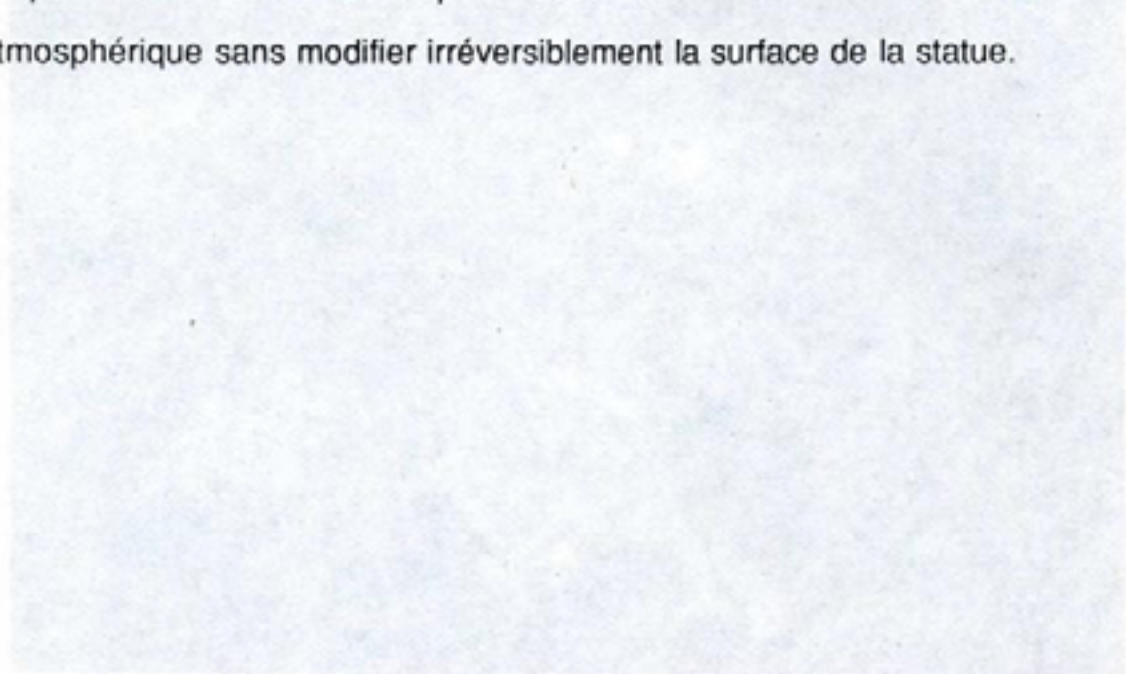
b)une solution de protection à base de "FOMBLIN"

c)une solution de protection à base de "INCRALAC"

Ces échantillons seront exposés à la chambre de KESTERNICH (pour simuler la corrosion accélérée dans l'atmosphère industrielle), à la chambre à

brouillard salin, à l'atmosphère industrielle (Fornaci di Barga) et à l'atmosphère urbaine (Florence).

Après l'évaluation des résultats dérivant de l'exposition des échantillons et après la publication d'éventuelles informations, on sera en mesure de choisir la protection la meilleure pour assurer la résistance à la corrosion atmosphérique sans modifier irréversiblement la surface de la statue.



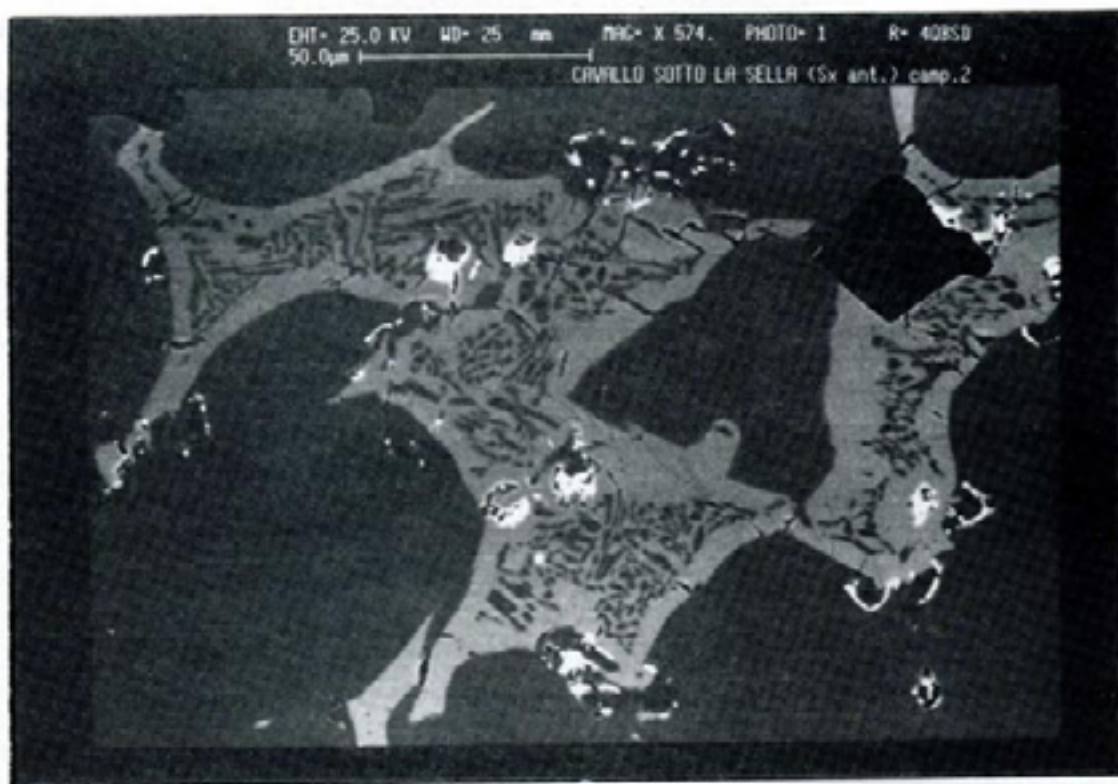


Fig. 1 micrographie M.E.B. de la section du carottage (x 574)

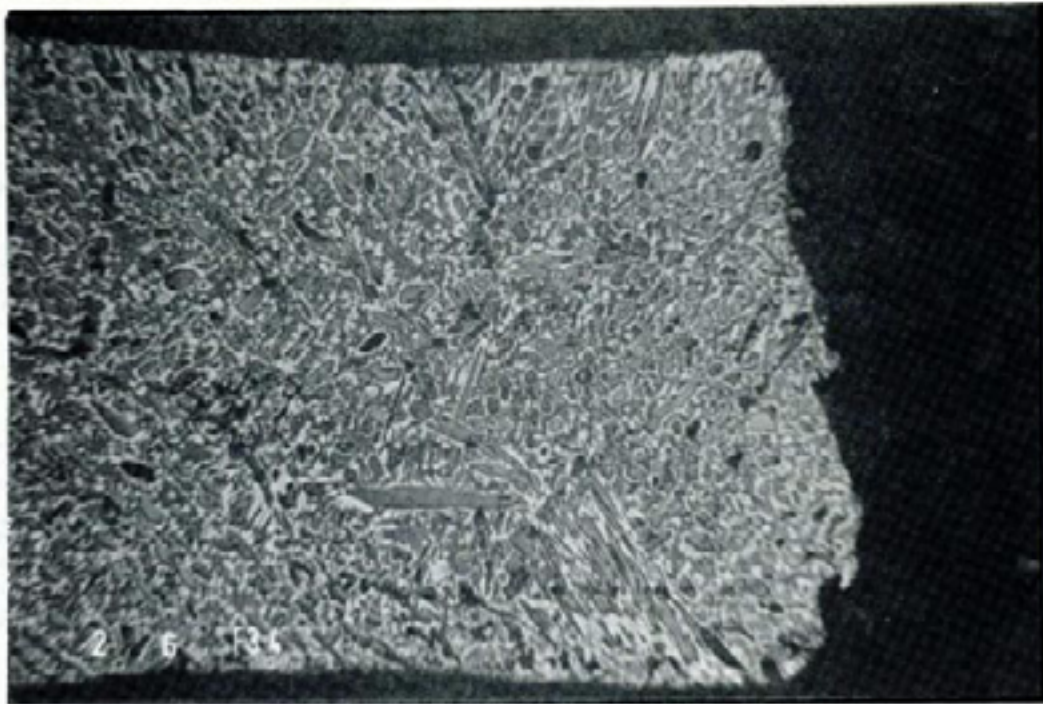


Fig. 2 micrographie optique de la section du carottage (x70)

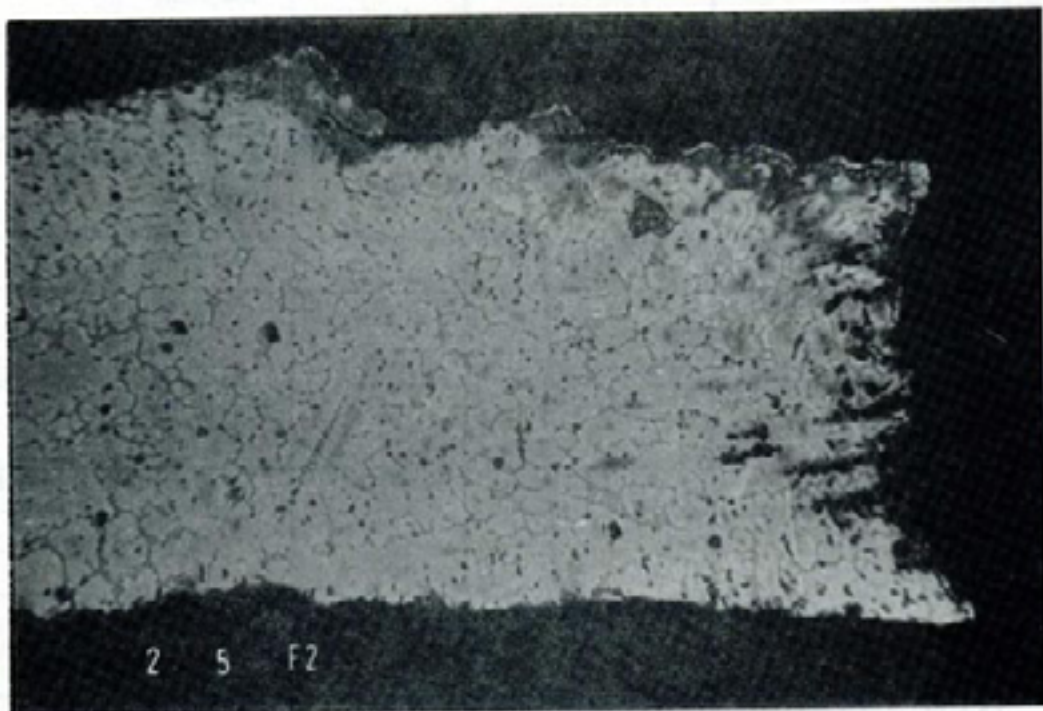


Fig.3 micrographie optique de la section du carottage (x80)

tabeau 1 : Analyse par diffraction des rayons X des patines

| Campione N. | colore patina (rif. PANTONE) | Osservazioni | Analisi E.D.S. (Elementi principali) | Diffrattometria X | esposizione atmosferica |
|--|------------------------------|---|--------------------------------------|---|-------------------------|
| 1 A dx criniera cavallo (parte iniziale) | 573 | polverulenta poco aderente | Sn Cu | Cassiterite | si |
| 2 A dx criniera cavallo (parte iniziale) | 426 | polverulenta assai aderente | Si Cu | Quarzo Fe ₃ O ₄ | no |
| 3 A dx criniera cavallo (parte finale) | extra black | polverulenta molto aderente | Cu Si Cl | Atacamite Paratacamite | semi esposta |
| 4 A dx parte inferiore del braccio (Cosimo) | 5753 | polverulenta aderente | Ca S Cu | Gypsum | no |
| 5 A dx piega del mantello | 4495 | poco aderente polverulenta | Cu Si Fe | Quarzo Atacamite Paratacamite | parzialmente coperta |
| 6 A dx collo Cosimo I | 573 | poco aderente polverulenta | Cu Sn | Cassiterite | parzialmente esposta |
| 7 A dx collo Cosimo I | 569 | polvere poco aderente | Cu Sn Ca | Ossidi amorfi | parzialmente esposta |
| 8 A sx zona sotto al mantello | 3275 | granuloso superficialmente e poco aderente (sotto diventa aderente) | Cu S Si CaCl | Calcantite Quarzo Atacamite | no |
| 9 A sx mano sinistra | 324 | polveroso poco aderente | Sn Cu | Cassiterite | si |
| 10 A sx gualdrappa cavallo | 5773 | polveroso molto resistente | Cu Ca S Cl | Gypsum Atacamite | no |
| 11 A sx gamba del cavaliere | nero | aderente | Cu Cl Si | Quarzo Atacamite | no |
| 12 A sx gamba del cavaliere (accanto a campione 11) | 324 | polveroso poco aderente | Cu Sn | Cassiterite | si |
| 13 A sx pancia del cavallo | nero con parti 3275 | polvere e scaglie abbastanza aderente | Cu Cl S Ca Si | Atacamite Paratacamite calcantite quarzo | poco esposta |
| 14 A coda | 324 | polveroso poco aderente | Sn Cu | Cassiterite | si |
| 15 A dx gamba destra del cavaliere | 5767 | polvere e scaglie molto duro e aderente | Cu S Ca | Gypsum | no |
| 16 A dx gamba destra del cavaliere (vicino campione 15) | nero | molto aderente polvere dura | Cu Cl S Si | Atacamite ossidi di ferro | semiesposto |
| 17 A dx pancia del cavallo (sotto la gamba del cavaliere) | 349 | polveroso poco aderente e morbido | Cu Si Cl Fe | Quarzo ossidi di ferro | no (solo dilavamento) |
| 18 A dx zampa posteriore destra del cavallo | warm gray 11 | molto aderente | Cu Sn | amorfo | si |
| 19 A sotto la pancia del cavallo | 330 | scaglie abbastanza aderente | Cu S Ca | Gypsum Calcantite | si |
| 20 A iscrizione fronte piedistallo | nero | molto aderente | Cu Cl Au | Atacamite Paratacamite | si |

tableau1: continuation

| Campione N. | colore patina (rif. PANTONE) | Osservazioni | Analisi E.D.S. (Elementi principali) | Diffrattometria X | esposizione atmosferica |
|--|------------------------------------|--|--------------------------------------|--|-------------------------|
| 21 A Criniera cavallo | Ocra (Pantone 1,153) | Terra di fusione Esposto | Si,Al,Fe,K | Quarzo | si |
| 22 A Coda cavallo lato sx | grigio-verde (Pantone 1,324) | Frammento metallico ricoperto da patina Parzialmente esposto | Sn,Cu,Fe,P | Non disponibile | semi esposta |
| 23 A Coda cavallo | Ocra (Pantone 1,153) | Terra di fusione | Si,Ca,Al,S | Quarzo, Gesso | no |
| 24 A Fianco sx cavaliere(sotto il mantello) | grigio chiaro (Pantone 2,413) | Polvere microcrist. sup. poco aderente (sotto è aderente) Non esposto | S,Cu,Ca,Si | Gesso, Calcantite, Solfati misti di ammonio e rame | no |
| 25 A Sella parte sx | grigio-cenere (Pantone 2,404) | Polvere molto resistente Non esposto | Ca,Si,S,Cu,Fe | Quarzo Atacamite Gesso | no |
| 26 A Fianco sx cavallo | verde-grigio (Pantone 2,5743) | Parzialmente esposto | Cu,S,Ca,Cl | Gesso, Atacamite, Paratacamite, Antlerite | parzialmente esposta |
| 27 A Collo del cavallo (sx) | grigio-verde (Pantone 2,448) | Polvere molto fine Esposto | Cu,Sn,Fe,Si,Cl,P | Cuprite, Quarzo | si |
| 28 A Coda del cavallo (sx) | grigio-celeste (Pantone 2,5517) | Parzialmente esposto | Sn,Cu | Cassiterite | parzialmente esposta |
| 29 A Coda del cavallo (sx) | grigio (Pantone 2,417) | Polvere poco aderente Parzialmente esposto | S,Cu,Ca | Calcocite, Calcantite, Gesso | parzialmente esposta |
| 30 A Gamba sx cavaliere | grigio-azzurro (Pantone 2,5507) | Polvere poco aderente Esposto | Sn,Cu,Si,P,S | Cassiterite | si |
| 31 A Petto cavallo (frontale) | verde (Pantone 2,455) | Polvere microcristallina Non esposto | Cu,Sn,Fe,Si,S,P | Cassiterite | no |
| 32 A Zampa anteriore sx cavallo | marrone scuro (Pantone 1,175) | Polvere granulosa Esposto | Fe | Ossidi di ferro | si |
| 33 A Pancia cavallo (sx) | Grigio-verde (Pantone 2,448) | Polvere poco aderente Dilavamento | S,Ca,Cu,Si | Calcantite | poco esposta |
| 34 A Fianco dx cavaliere | grigio scuro (Pantone 2,5743) | Polvere grossolana Parzialmente esposto | Cu,Si,Fe,Ca,Sn,S ClP | Quarzo, Cuprite, Atacamite, Paratacamite, Gesso | parzialmente esposta |
| 35 A Gomito sx cavaliere | celeste chiaro | Frammento metallico ricoperto da patina pulverulenta Esposto | Cu,S,Si,Cl,Al,Sn | Non disponibile | si |
| 36 A Lato dx sella | grigio-verde (Pantone 2,448) | Polvere microcristallina molto resistente Non esposto | S,Cu,Ca,Si | Calcantite, Gesso | no |
| 37 A Lato dx dello stemma | grigio-azzurro (Pantone 2,5645) | Polvere grossolana Esposto | Cu,Sn,Si,Pb,Fe | Gesso, Cassiterite | si |
| 38 A Zampa post. dx | grigio-azzurro (Pantone 2,5507) | Polvere microcristallina molto aderente Dilavamento | Sn,Cu,Si,Pb,Fe | Cassiterite | parzialmente esposta |
| 39 A Formella dx basamento | grigio-argilla (Pantone 2,448) | Polvere grossolana Esposto | Ca,Cu,Si,S,Cl,Fe | Gesso | si |

Tableau 2 : Analyses chimiques des carottages

| Description de l'échantillon | % Cuivre | %Etain | %Plomb | Notes |
|--|----------|--------|--------|--|
| Manteau de Cosimo Ier | 90 | 10 | | phase δ (Cu Sn) + Cu_2S |
| Partie antérieure gauche du cheval | 87,2 | 12,8 | | phase δ (Cu Sn) + Cu_2S |
| morceau carré (Partie antérieure gauche du cheval) | 86,3 | 4,8 | 7,7 | phase Cu_2S |
| morceau rond (Partie postérieure droite du cheval) | 84,4 | 15,6 | | phase δ (Cu Sn) + Cu_2S |
| Côté droit du cheval (morceau rond) | 71,8 | 26,2 | 2 | phase δ (Cu Sn) + Cu_2S |
| Coude de Cosimo Ier | 80,4 | 10,8 | 8,8 | phase δ (Cu Sn) + Cu_2S |
| Queue du cheval | 92,8 | 7,2 | | phase δ (Cu Sn) + Cu_2S + teneur variable d'étain |

BIBLIOGRAPHIE

- 1) Dr.Ammannati N., Dr.ssa Martellucci E., Dr. Mei G.,
"Caratterizzazione metallurgica del bronzo mediante
microscopia elettronica a scansione e microanalisi a raggi X" da
Il maestro di Leonardo, edit. S. Peccatori, pag. 109 - 111
(1992)
- 2) Tempesti F. A., "Elementi di metallurgia applicata al restauro
delle opere d'arte" Opus Libri, 1984
- 3) Mourey W. "Essais comparatifs de vernis utilisées en
conservation et réstauration des matériaux" (1992)
- 4) Dr. Avery C."Historian of sculpture Giambologna's Horse and
rider" to be published
- 5) Robbiola L. et HURTEL L.-P "Nouvelle contribution à l'étude
des mécanismes de corrosion des bronzes de plein air:
caractérisation de l'alteration de bronzes de Rodin", Mémoires
et Etudes Scientifiques Revue de Metallurgie, pag. 809 -
823.(1991)

PROTECTION CATHODIQUE DES PIÈCES EN BRONZE : ETUDE DE FAISABILITE

Gilbert GRIMALDI¹, André RAHARINAIVO²

¹ Laboratoire Régional de l'Est-Parisien (Ponts et Chaussées)

² Laboratoire Central des Ponts et Chaussées

RESUME

Les pièces en bronze peuvent être conservées par application d'une protection cathodique. Cette recherche vise à étudier la faisabilité d'une telle protection pour les pièces en plein air, par exemples dans les fontaines.

La première partie de l'étude a défini les conditions (potentiel d'électrode) pour lesquelles cette protection peut être efficace. L'expérimentation a consisté à tracer les courbes potentiostatiques d'un vase de bronze, placé dans l'eau et polarisé grâce à une anode en titane.

La seconde partie de l'étude porte sur la protection cathodique par anode sacrificielle, qui est la procédure la mieux adaptée aux conditions réelles. L'anode étudiée était en zinc pur. Les mesures ont surtout porté sur la répartition du potentiel d'électrode à la surface du bronze et la variation de ce potentiel au cours du temps. Les résultats ont montré que la polarisation du bronze dépendait de la composition chimique de l'eau.

PROTECTION CATHODIQUE DES PIÈCES EN BRONZE : ETUDE DE FAISABILITE

Gilbert GRIMALDI, André RAHARINAIVO

1. Introduction

La protection des œuvres en bronze, placées en plein air, est assurée par une patine ou un traitement de surface. Il a semblé intéressant d'examiner la possibilité d'appliquer une protection électrochimique aux pièces dont la surface est humide, notamment les œuvres dans les fontaines.

Le principe de la protection étudiée est d'imposer au bronze un potentiel tel que le matériau métallique ne peut pas se dissoudre, donc se corroder. Pour qu'une telle protection soit efficace, il faut résoudre des difficultés qui sont de divers ordres et que cette étude de faisabilité a traitées.

Tout d'abord, le niveau du potentiel à atteindre doit être préalablement connu. Ensuite, la façon de polariser est à préciser, au moins en laboratoire. Enfin, l'application des résultats de laboratoire sur des œuvres réelles est à mettre au point.

Toute l'expérimentation a porté sur une pièce qui a été spécialement fondue de façon à avoir des caractéristiques géométriques (reliefs) très différentes qui peuvent influencer sur la polarisation électrique (Figure 1). Il s'agit d'un vase d'environ 15 cm de diamètre, 30 cm de haut et d'une épaisseur variable mais de l'ordre de quelques millimètres. L'aire totale des parois de cette pièce était de 1700 cm².

2. Etude du potentiel à appliquer

2.1 : Méthode expérimentale

Le potentiel d'électrode E en un point de la pièce en bronze se mesure par rapport à une électrode de référence placée dans le même liquide (électrolyte) que la pièce métallique et à proximité de ce point. L'électrode de référence qui a été utilisée était au cuivre-sulfate de cuivre. Le liquide étudié était de l'eau déminéralisée ou de l'eau de ville.

Pour déterminer la valeur des potentiels E efficaces pour protéger le bronze, la pièce a été soit placée dans l'air et remplie d'eau, soit placée vide dans l'eau, soit remplie d'eau et plongée dans un autre volume d'eau (ces deux volumes ne se mélangeant pas, soit totalement immergée dans l'eau (qui recouvrait donc toutes les faces de la pièce).

Cette pièce a été polarisée en plaçant dans le même liquide une anode en titane. Une différence de potentiel a été appliquée, grâce à une alimentation stabilisée, en courant continu, entre l'anode (reliée au pôle positif de l'alimentation) et la pièce (reliée au pôle négatif) (Figure 2). C'est donc, pour cette partie de l'étude, une protection cathodique "par courant imposé". Mais la stabilisation de l'alimentation a été obtenue en imposant la différence de potentiel entre l'anode et la pièce en bronze.

Le courant I a été mesuré pour chaque condition de polarisation et la courbe de polarisation $E = f(I)$ est tracée en coordonnées semi-logarithmiques ($\ln I$). En fait, le courant I a été divisé par l'aire de la pièce polarisée et le paramètre étudié est la densité de courant i .

2.2 : Résultats

Les résultats sont illustrés par deux exemples de courbes de polarisation $E = f(\ln i)$, dans le cas où l'anode est à l'extérieur de la pièce (Figure 3) et à l'intérieur (Figure 4). Toutes les courbes de polarisation ont la même allure. Elles présentent aussi un changement de pente pour une densité de courant i de $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Ces changements de pentes caractérisent les conditions d'une protection efficace.

En terme de potentiel d'électrode, une polarisation est efficace pour protéger le bronze si le potentiel E est inférieur à $-300 \text{ mV}_{\text{Cu-CuSO}_4}$. Il est à remarquer que ce potentiel critique correspond à l'immunité (impossibilité de dissolution) du cuivre pur, d'après les calculs théoriques (diagrammes de POURBAIX).

3. Protection cathodique par anode sacrificielle d'une pièce immergée

3.1 : Principe de l'étude

Dans la réalité, il est pratique d'appliquer une protection cathodique dite par anode sacrificielle. Cette méthode, qui ne nécessite pas d'alimentation externe, consiste à fixer sur le bronze un matériau métallique, tel que le zinc ou le magnésium, qui abaisse le potentiel E du bronze par effet de couplage.

La principale question à résoudre était alors de déterminer si le potentiel E en tout point de la pièce en bronze avait une valeur assez basse, caractérisant une protection efficace.

3.2 : Méthode expérimentale

Dans cette partie de l'étude, la pièce en bronze a été immergée dans l'eau qui recouvrait ses deux faces. L'anode sacrificielle était en zinc pur, elle était fixée par des écrous, à l'intérieur de la pièce en bronze, près de l'ouverture du vase(Figure 5).

Le potentiel d'électrode E en un point de cette pièce en bronze, dépend à la fois de sa position par rapport à l'anode, du courant appliqué I et du temps, car les réactions à la surface du bronze évoluent, par exemple à cause de la modification de l'eau dans laquelle le zinc se dissout lentement. C'est pourquoi, le potentiel d'électrode E a été mesuré en des points préalablement définis, à diverses échéances.

La pièce en bronze a été placée d'abord dans de l'eau de ville, puis dans de l'eau déminéralisée.

3.3 : Résultats

Lorsque la pièce en bronze a été mise dans l'eau de ville, son potentiel d'électrode E (mesuré à quelques centimètres du bloc de zinc) a été de $-960 \text{ mV}_{\text{Cu-CuSO}_4}$, à cet instant. Cette valeur correspond à une protection efficace. Le pH de l'eau était alors égal à 7,8. Après 100 jours de polarisation, le potentiel E du bronze ne valait plus que $-228 \text{ mV}_{\text{Cu-CuSO}_4}$, ce qui correspond à une protection non efficace. Le pH de l'eau était alors égal à 9,2. Le bloc de zinc était recouvert d'un produit blanchâtre, sans doute à base de calcium. Ainsi, la présence de calcium dissous dans l'eau dépoliarise

le zinc et diminue l'efficacité de la protection cathodique que ce métal peut apporter au bronze.

C'est pourquoi, l'expérimentation s'est poursuivie avec de l'eau déminéralisée, dont le pH initial était de 7. Avant de recommencer à polariser la pièce en bronze, les dépôts formés par l'expérimentation antérieure ont été enlevés par brossage. Le potentiel d'électrode E à courant nul a été abaissé de 100 mV. Plus précisément, les valeurs avant décapage variaient de -95 mV Cu-CuSO_4 à -140 mV Cu-CuSO_4 , celles après décapage étaient comprises entre -160 mV Cu-CuSO_4 et -354 mV Cu-CuSO_4 (suivant le point de mesure).

Au moment de la mise en route de l'essai, le potentiel d'électrode E du bronze était, suivant le point de mesure, compris entre -251 mV Cu-CuSO_4 et -320 mV Cu-CuSO_4 . Ce qui correspond à une protection assez efficace. Mais ce potentiel E évolue vite au cours du temps (Figure 6). Ainsi, après une semaine de polarisation, seuls les points très proches du bloc de zinc ont un potentiel E inférieur à -300 mV Cu-CuSO_4 . En même temps que le potentiel E du bronze, le pH de l'eau varie au cours du temps et (partant de pH = 7) atteint la valeur de 8,7 en une semaine. La composition chimique de l'eau change donc au cours de la polarisation cathodique.

4. Conclusions

Les résultats de cette étude ont montré que si potentiel d'électrode E du bronze est inférieur à -300 mV Cu-CuSO_4 , la protection cathodique de ce matériau peut être considérée comme efficace.

Pour mettre en application la protection cathodique, l'utilisation d'anode sacrificielle en zinc est envisageable. Au moment de la mise en route, cette protection s'avère efficace. Mais rapidement, cette efficacité disparaît parce que soit le zinc se recouvre de dépôt si l'eau est calcaire, soit cette eau se minéralise si au départ elle est déminéralisée.

La suite de cette étude consiste à étudier d'autres matériaux utilisables comme anode sacrificielle. Eventuellement, l'effet du renouvellement de l'eau au contact du bronze sera étudié.

REMERCIEMENTS

Cette étude a été réalisée avec l'aide du Laboratoire de Recherches des Monuments Historiques, avec les conseils de Madame A. TEXIER.

Les expérimentations ont été effectuées avec M. G. OLIVIER et M. J. C. LANGUEHARD, du Laboratoire Régional des Ponts et Chaussées Est-Parisien.

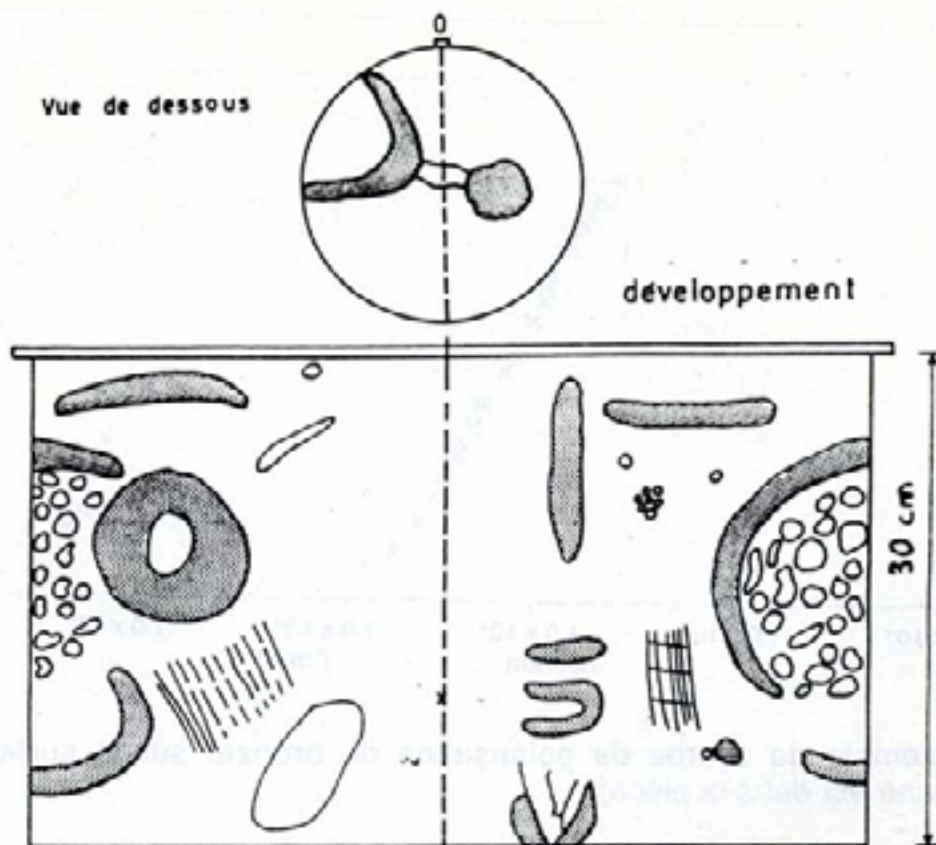


Figure 1 : Corps d'épreuves.

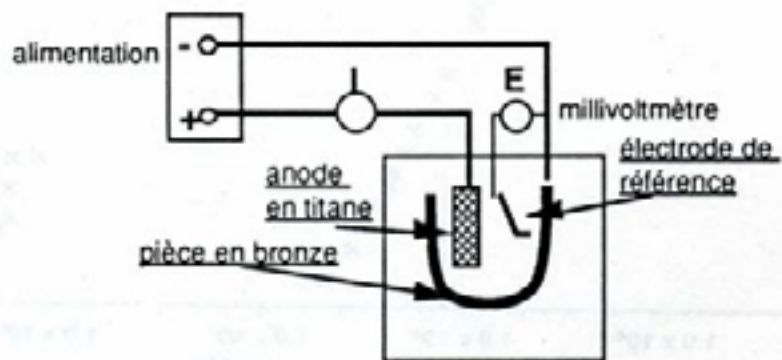


Figure 2 : Dispositif de polarisation cathodique de la pièce en bronze (dispositif à courant imposé)

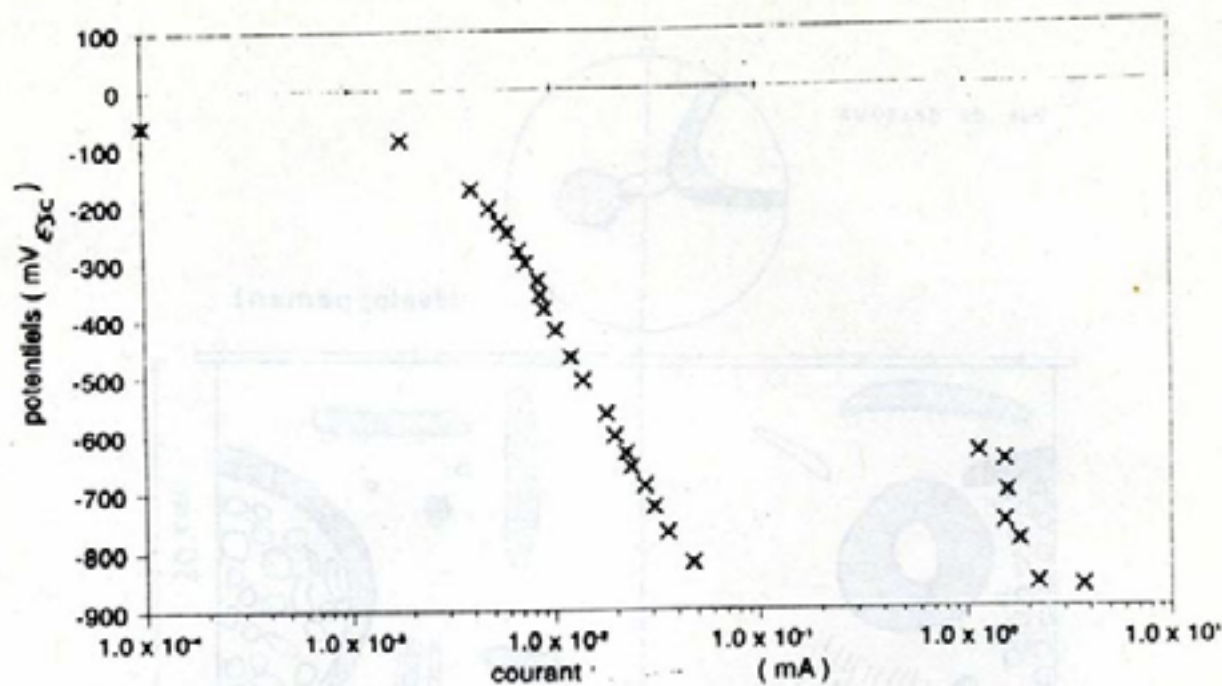


Figure 3 : Exemple de courbe de polarisation du bronze, sur la surface interne (l'anode en titane est dans la pièce)

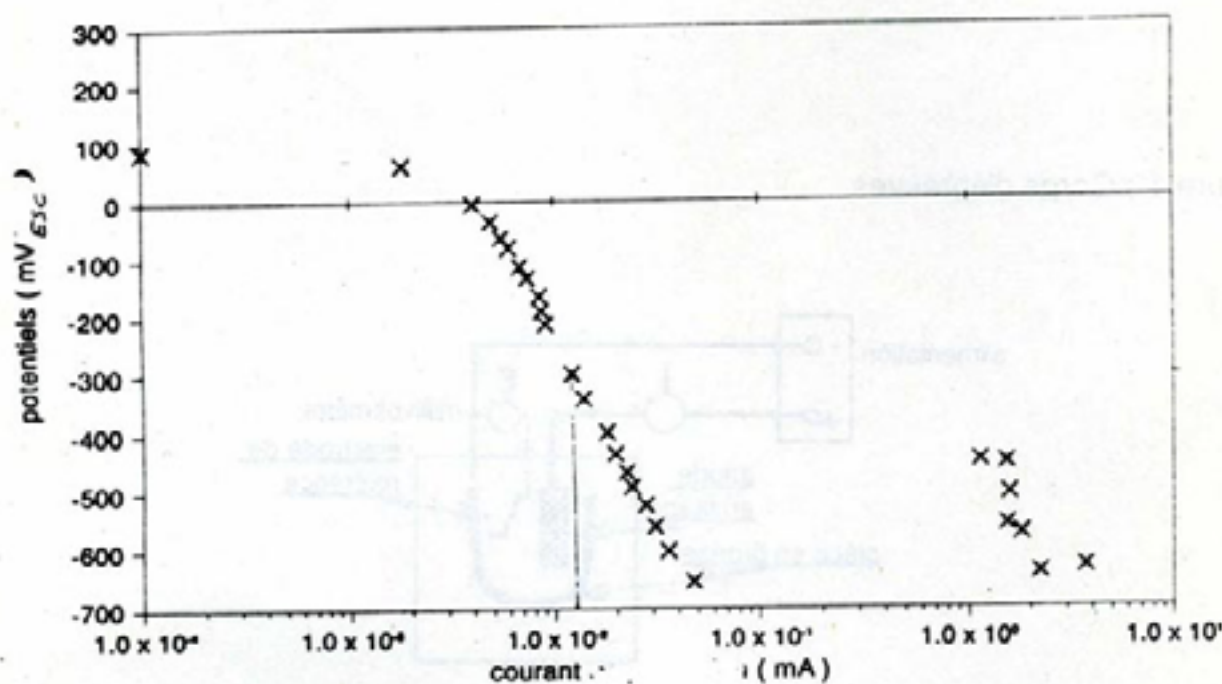


Figure 4 : Exemple de courbe de polarisation, sur la surface externe (l'anode en titane est dans la pièce en bronze)

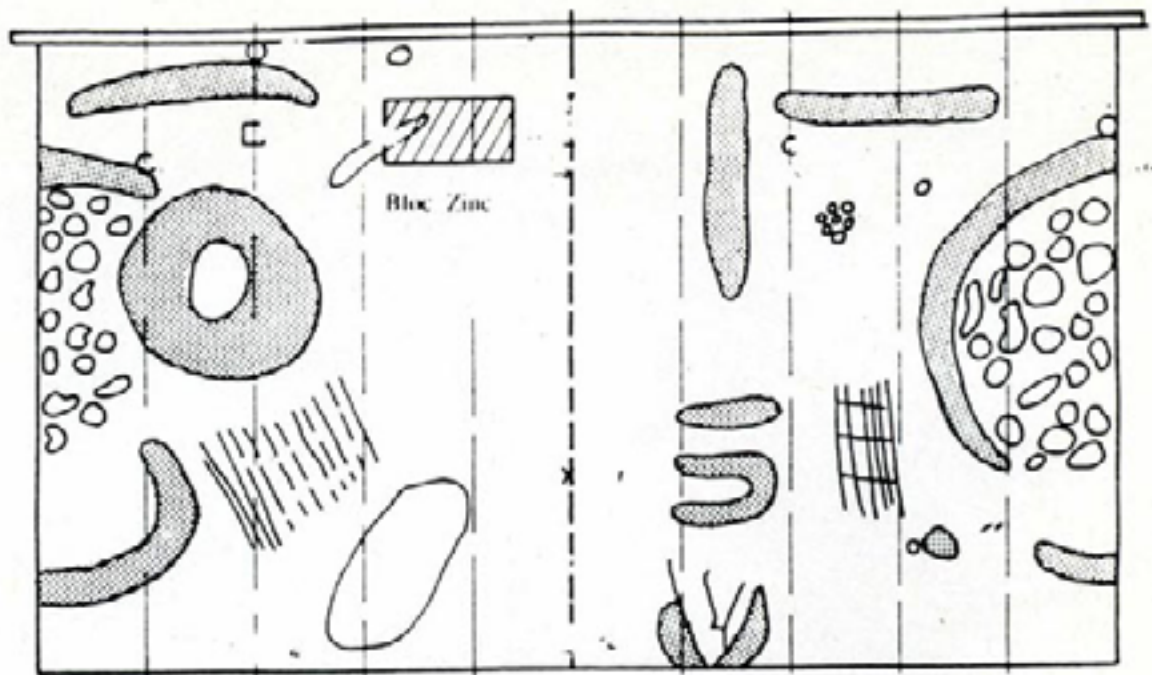


Figure 5 : Emplacement de l'anode sacrificielle en zinc

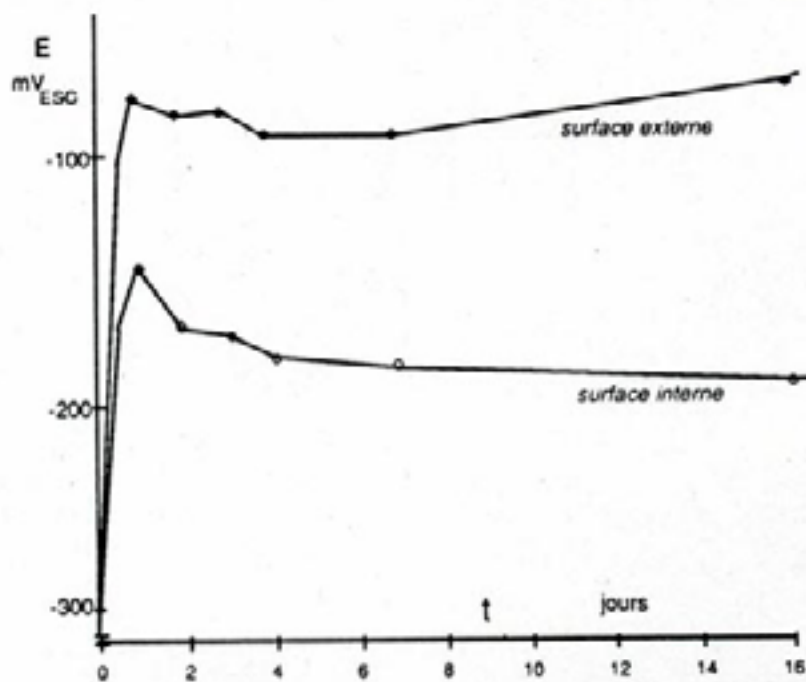


Figure 6 : Variation du potentiel d'électrode du bronze (en deux points particuliers) placé dans l'eau déminéralisée et protégé cathodiquement par une anode sacrificielle en zinc placée à l'intérieur.

TRAITEMENT D'UN CANON PAR REDUCTION CATHODIQUE SANS APPORT DE COURANT

William MOUREY

C.N.R.S. Centre de Recherches Archéologiques
Laboratoire de Conservation, Restauration et Recherches
Centre Archéologique du Var
19 rue Frédéric Mireur, 83300 DRAGUIGNAN

Il ne s'agit pas vraiment d'une méthode nouvelle mais à ce titre elle est comparable à toutes les techniques qui sont "détournées" par les conservateurs/restaurateurs comme, par exemple, l'électrolyse, appliquée à un objet archéologique il y a 100 ans par Arrhenius ou plus récemment (1) par E.R. Caley, la conservation préventive, nouveau mot pour un concept beaucoup plus ancien (2), l'utilisation de l'inhibition aussi vieille que la galvanoplastie, les applications du plasma découvertes dès la fin de la dernière guerre ou enfin le laser (3) dont les propriétés sont connues et utilisées depuis maintenant environ 20 ans.

La technique que nous proposons n'échappe pas à cette règle et elle provient d'études réalisées il y a bien longtemps par les pétroliers, les ingénieurs des compagnies de distribution des eaux ou des gaziers... sans parler des romains qui, sans en comprendre le fonctionnement physique, savaient que certains mariages de métaux étaient dangereux.

1. OBJECTIFS:

Dans le cas qui nous intéresse, le but à atteindre est double. Il s'agit, premièrement de protéger un métal contre une attaque de corrosion dans un milieu conducteur (l'eau) et deuxièmement, d'éliminer certains produits de cette même corrosion.

Le premier point s'apparente à l'effet bien connu de la protection cathodique, le second à celui d'un traitement électrochimique sans source de courant extérieure.

Une des raisons qui nous a incité à utiliser cette méthode est que la procédure est simple, facile à mettre en oeuvre in situ et bon marché puisqu'elle ne nécessite qu'une anode en métal sacrificiel, un peu de fil de cuivre pour les contacts, de l'eau et un produit qui tout en accentuant la conduction du milieu assure une protection du fer contre un éventuel développement de la rouille.

2. PROCEDURE:

Pour ce traitement du canon marseillais d'époque napoléonienne nous avons donc utilisé:

- Une grande caisse de 2 X 0,7 X 0,7m en bois, construite selon nos directives par les services techniques de la Ville de Marseille.
- Une bâche épaisse en polyéthylène faisant office de poche dans la caisse.
- Quelques fragments de polystyrène expansé pour éviter le contact direct du canon d'environ 300kg avec la poche plastique de façon à prévenir une détérioration de cette dernière.
- De l'eau.
- Des anodes sacrificielles en aluminium/magnésium type SFA 830 (4) montées en parapluie autour du canon.
- Du nitrite de sodium pour augmenter la conduction du liquide et pour assurer une inhibition.
- Une couverture en polyéthylène "mille bulles" pour éviter l'évaporation du liquide.

3. MISE EN PLACE:

Le canon est préalablement percé en trois endroits avec un forêt de 3mm de diamètre. L'ouverture est ensuite taraudée à 4mm.

Dans ces trous on visse des tiges en Al/Mg préalablement filetées et on établit le contact à l'aide d'un fil de cuivre avec le parapluie préalablement monté au laboratoire.

On ajoute 1kg de Sodium Nitrite (5) puis on remplit d'eau. Pour le premier bain nous avons utilisé de l'eau brute de la Ville de Marseille.

Enfin, avant d'établir définitivement le contact nous mesurons la différence de potentiel entre le canon et le parapluie.

4. SUIVI DE L'OPERATION ET RESULTAT DES MESURES:

La première mesure effectuée est celle de la différence de potentiel entre le canon et le parapluie. Cette d.d.p. est de 1,5 Volts environ ce qui nous place dans la zone d'immunité du fer.

Après avoir commencé par mesurer la teneur en chlore de l'eau brute (4,12 10^{-1} g/l), on effectue un prélèvement de l'eau du bain chaque quinze jours. Ces prélèvements sont envoyés à Draguignan où leur teneur en ions chlorures est évaluée.

Pour arriver à un premier palier dans l'extraction des chlorures il aura fallu 13 mois. Au cours de cette période ce sont 5,5 10^{-1} g/l de chlore qui auront été extraits (voir graphique) soit un total de 550g pour un bain de 1000 litres.

Le second bain, qui a débuté il y a maintenant 11 mois, est fait avec de l'eau traitée de la ville de Marseille qui contient moins de chlore (1,15 10^{-1} g/l). Nous sommes actuellement dans cette seconde période de traitement (voir graphique) qui ne devrait pas tarder à se terminer. Déjà 180 grammes de chlore supplémentaire ont été extraits. Le troisième bain sera préparé avec de l'eau déminéralisée.

Toutes ces opérations paraissent longues, en fait quelques heures par mois sont suffisantes pour suivre l'évolution du bain et prévoir son remplacement. Pour l'instant le plus coûteux de l'opération sont les déplacements pour vérifier que les conditions de l'expérience sont bien respectées (6).

5. PERSPECTIVES:

Le traitement de déchloration terminé il y faudra, bien entendu, finir la protection et réaliser les éventuelles restaurations. La protection par inhibiteur se fera avec un nitrite de dicyclohexylamine après un séchage complet à l'éthanol et avant une protection de surface à l'aide d'un butyrate de polyvinyle (Pioloform BL 18) (7). Le canon sera également protégé par l'adjonction d'une ou plusieurs électrodes d'aluminium/magnésium.

6. COMPARAISON AVEC LES AUTRES METHODES DE DECHLORURATION:

Ce type de traitement présente des avantages et des inconvénients:

a). Avantages:

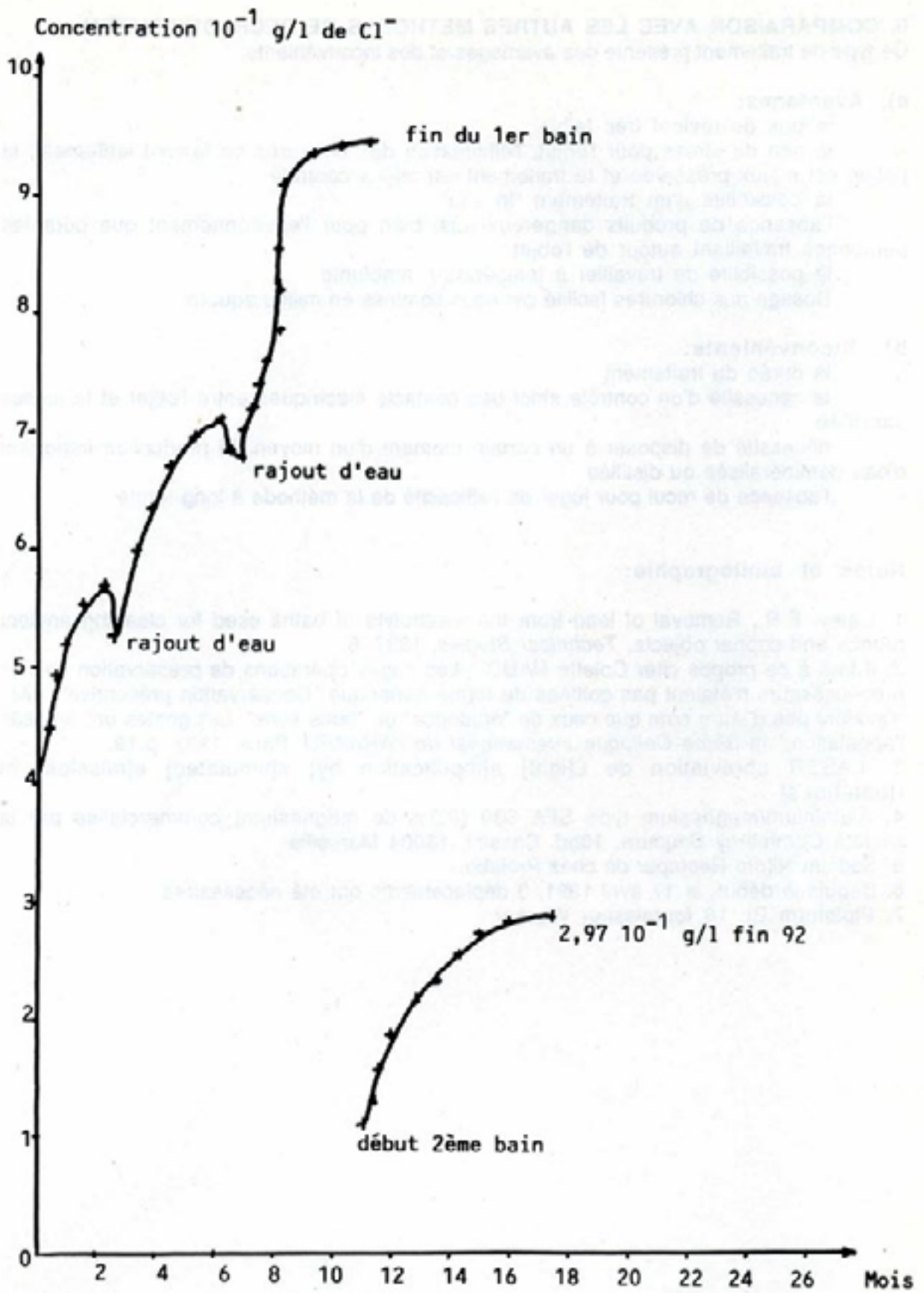
- le prix de revient très faible
- le peu de stress pour l'objet, l'élimination des chlorures se faisant lentement, la patine est mieux préservée et le traitement est mieux contrôlé
- la possibilité d'un traitement "in situ"
- l'absence de produits dangereux aussi bien pour l'environnement que pour les personnes travaillant autour de l'objet
- la possibilité de travailler à température ambiante
- Dosage des chlorures facilité car nous sommes en milieu aqueux

b). Inconvénients:

- la durée du traitement
- la nécessité d'un contrôle strict des contacts électriques entre l'objet et la masse sacrificielle
- nécessité de disposer à un certain moment d'un moyen de production important d'eau déminéralisée ou distillée
- l'absence de recul pour juger de l'efficacité de la méthode à long terme

Notes et bibliographie:

1. Caley, E.R., Removal of lead from the electrolyte of baths used for cleaning ancient bronze and copper objects, *Technical Studies*, 1937, 6.
2. Il faut à ce propos citer Colette NAUD " Les sages opérations de préservation de nos prédécesseurs n'étaient pas coiffées du terme générique "Conservation préventive": elles n'avaient pas d'autre nom que ceux de "prudence" ou "bons sens". Les gestes ont précédé l'appellation." in *3ème Colloque international de l'ARAAFU*, Paris, 1992, p.19.
3. LASER abréviation de L[ight] a[mplification by] s[timulated] e[mission] of r[adiations]
4. Aluminium/magnésium type SFA 830 (8,3% de magnésium) commercialisé par la société Commercys Soudure, 10bd. Cassini, 13004 Marseille.
5. Sodium Nitrite Rectapur de chez Prolabo.
6. Depuis le début, le 17 avril 1991, 3 déplacements ont été nécessaires.
7. Pioloform BL 18 fournisseur Wacker



EVOLUTION DE L'ELIMINATION DES CHLORURES

RESTAURATION D'UNE STATUE EN FONTE DE FER PEINTE

Stéphane PENNEC
LP3 CONSERVATION SARL
ALLIAGE CONSERVATION GIE
8 rue des Tanneries, 21140 SEMUR EN AUXOIS

I Historique - Présentation

| | |
|--------------------|--|
| Dénomination : | Arabe au Désert |
| Sculpteur: | Henri FOUQUES |
| Fondeur : | DURENNE |
| Date installation: | 1892 |
| Lieu : | Place Cambronne, PARIS XVème. |
| Dimensions : | hauteur : 2,00m largeur : 1,60m profondeur : |
| 2,50m | |
| Poids : | 2200 kg |
| Matériaux : | Fonte de fer en 3 pièces, joints plomb, assemblage par boulons-écrous en fer forgé. Peinture à l'huile, Sous-couche minium de plomb Socle en pierre d'Euville |
| Date intervention: | Novembre-Décembre 1992 |
| Maître d'Ouvrage : | Mairie de PARIS |
| Maître d'Oeuvre : | Mairie de PARIS, Bureau des Monuments |

1/ La sculpture

Différents courants artistiques sont représentés dans la statuaire en fonte de fer. Ils évoluent autour de plusieurs grands thèmes ¹ : le néo-classicisme et l'éloge de la féminité, le romantisme, le courant pittoresque (avec le célèbre "jeune pêcheur à la coquille" de Carpeaux tiré en de nombreux exemplaires en fonte de fer), le naturalisme et le réalisme aux sources d'inspiration multiples et anecdotiques. C'est dans ce dernier contexte que se situe cette oeuvre, en relation possible avec la campagne d'Algérie, la guerre Franco-Marocaine et les conquêtes et explorations Africaines qui jalonnent le XIXème siècle.

¹ Cf l'ouvrage collectif La Sculpture - Histoire d'un Art - T4 L'aventure de la sculpture moderne. ed SKIRA, Genève, 1986.

Aucune information n'a été recueillie sur Henri FOUQUES, sculpteur peu ou pas connu, mort en 1891 semble-t-il. Toujours est-il que sa femme fait don à la Ville de Paris en 1891 du plâtre de cette statue. La Ville de Paris le fait tirer en fonte de fer à la fonderie Durenne. On peut supposer que ne voulant pas payer le coût élevé d'une fonte de bronze pour un artiste mineur, la Ville de Paris a décidé de tirer le plâtre en fonte de fer peinte (vert faux bronze).

La sculpture est intéressante, expressive et finement détaillée. Le fort dynamisme de cette oeuvre est accentué par la position ascendante du lion rugissant, qui semble prêt, muscles bandés, à sauter sur l'Arabe. Le pathétisme de l'homme serrant désespérément son poignard est renforcé par sa position couchée, et sa soumission montrée par le fait qu'il soit sur le dos.

2/ La fonte de fer ²

La fonte de fer est un alliage de fer et de carbone (2 à 5%) dont la température d'obtention se situe entre 1300 et 1800°C. Apparue en Europe aux XIIIème et XIVème siècles grâce à la construction de hauts fourneaux pourvus de souffleries hydrauliques, la fonte de fer se développera durant le XVème siècle avec la fabrication de canons moulés. Son développement industriel naît réellement avec l'utilisation du coke, remplaçant le charbon de bois, en Angleterre au début du XVIIIème. Cette technique se répandra rapidement dans toute l'Europe. Durant la première moitié du XIXème, on observe l'apparition d'une multitude de fonderies (Calla à Paris, Ducel à Pocé, André au Val d'Osne, Durenne à Sommevoire, Muel à Tucey, Schneider et Cie au Creusot, Pont-à-Mousson dans le bassin de Nancy, Fourchambault dans la Nièvre et Decazeville dans l'Aveyron). En 1851, 850 fonderies produisant uniquement de la fonte de fer sont recensées. Leur prolifération, associée à la baisse du prix de la fonte, et aux efforts de rentabilité des grands groupes sera rapidement fatale aux petites entreprises familiales. Ce qui avait contribué à l'essor rapide de ce matériau, à savoir son faible coût, lui sera fatal. Dès le début du XXème siècle, les architectes boudent la fonte de fer, pour la reléguer aux constructions de banlieue peu décorées, et aux usines.

Durant la deuxième moitié du XIXème, la fonte de fer est utilisée dans tout le mobilier urbain (fontaines, kiosques à musique, becs de gaz et candélabres, urinoirs, grilles et clôtures, corsets d'arbres, canalisations et bouches des circuits d'eau, halles...), mais aussi pour l'ornementation des jardins (bancs, serres, vases, coupes et vases...). Avec la production en grande série, la fonte rentre dans les maisons sous d'innombrables formes (marmites, poêles, chenets et plaques de cheminées, porte-parapluies, guéridons, pieds de tables, jardinières, lavabos, WC, cuisinières, réchauds,

² RENARD Jean-Claude : "L'âge de la fonte. Un art une industrie 1800-1914", ed Les éditions de l'Amateur, Paris, 1985;

rambardes d'escalier, statuaire ornementale d'intérieur, fers à repasser, poids d'horloge, mortiers, gauffriers, tortues tirelires...). On la retrouve également dans l'art religieux (christs, croix, statues, lutrins, vasques...).

Comme le souligne RENARD dans son livre cité plus haut, "l'art de la statuaire en fonte est un art du paradoxe". L'art se définit par son unicité, alors que les pièces en fonte de fer sont par nature issues d'une production industrielle de série. Passé le temps de l'émerveillement technique et de l'appréhension de ce matériau, le milieu artistique relèguera la fonte de fer au monde industriel. Dès la fin du XIXème, la fonte de fer sera abandonnée au profit de matériaux plus nobles (Bronze, pierres...). Il existe cependant une production artistique en fonte de fer durant la deuxième moitié du XIXème. De nombreux artistes, comme Bartholdi, Carpeaux, Carrier-Belleuse, Frémiet, Pradier et Rude pour n'en citer que quelques-uns, ont produit des oeuvres en fonte de fer.

3/ Choix de la restauration

Il ne viendrait à l'esprit d'aucun restaurateur de céramique d'éliminer une glaçure usagée pour en appliquer une nouvelle, de la même manière, il semblerait scandaleux d'éliminer la couche picturale trop lacunaire d'un tableau pour la refaire en neuf. C'est pourtant le choix qui a été fait sur cette sculpture, et ce, pour des raisons conservatoires : l'altération de la peinture existante a provoqué la corrosion du substrat métallique. Pour protéger de nouveau cette sculpture en extérieur, le meilleur système est assurément la peinture. Il convient de préciser que ce choix fut imposé par le maître d'ouvrage (Ville de Paris, Bureau des Monuments assisté d'un conservateur de sculpture au Musée du Petit Palais, Daniel IMBERT). Ce choix ne peut être recusé par le restaurateur lorsqu'il accepte le cahier des charges.

Une alternative possible aurait pu être de conserver la peinture existante, même lacunaire, de traiter les parties où le métal corrodé est visible par des inhibiteurs, puis de protéger le tout par un revêtement incolore. Comme nous le verrons plus après, les phénomènes de corrosion sous peinture sont complexes. Il semble ambitieux de penser pouvoir les stabiliser tout en exposant la sculpture à l'environnement atmosphérique. On peut en arriver à l'alternative choisie par Marabelli à propos des statues de Bronze en Italie : le déplacement de l'oeuvre en Musée. Cette solution envisageable pour des oeuvres majeures que l'on peut sortir de leur contexte, semble inconcevable pour la statuaire dont une grande partie de leur signifiant est leur situation géographique.

Quel système de protection par peinture adopter ? Cela comprend le choix du traitement de nettoyage et la nature du système peinture-anticorrosion.

II Problèmes des peintures sur métal

Au niveau déontologique, nous aurions pu choisir d'office la technique la plus proche de celle adoptée lors de la mise en peinture de cette fonte de fer, qui dans ce cas précis et en l'absence de renseignement contradictoire semble remonter à l'origine de la pièce. Un siècle de vieillissement naturel peut être considéré comme une qualification suffisante. Nous avons voulu élargir le choix et étudier les différentes possibilités. Pour cela un petit tour dans le champ de la corrosion des métaux peints et des peintures anticorrosion est indispensable.

En raison des intérêts industriels considérables, il existe une littérature abondante sur l'étude des corrosions sous peintures et sur les peintures anticorrosion. En raison du manque de compréhension des mécanismes mis en jeu, les articles qui concernent les phénomènes de corrosion sont souvent très pointus : études de cas, essais sur alliage truc, comportement du système machin appliqué sous vide... Peu d'articles synthétisent et généralisent les résultats. Je n'ai pas fait de recherches bibliographiques particulières, mais j'ai plongé dans les articles accumulés dans les inclassés pour y trouver notamment trois papiers de LEIDHEISER : un premier datant de 79 sur ses recherches concernant les possibilités de prédiction de la corrosion à l'interface métal - revêtement organique par des mesures électriques et électrochimiques ³ ; un second de 82 qui fait le point de manière synthétique sur la corrosion des métaux peints ⁴ ; et un troisième de 83 sur une meilleure compréhension des corrosions sous revêtement organique ⁵.

D'après LEIDHEISER la corrosion des métaux peints dépend de 3 facteurs :

- 1/ Nature du métal support
 - 2/ Caractéristiques et nature de l'interface métal - revêtement
 - 3/ Nature du revêtement
- Je me permettrai d'y ajouter
- 4/ Mode d'application.

Ce dernier recouvre les paramètres humains inhérents à l'application, à savoir : qualité du nettoyage, délais entre la préparation du métal et son recouvrement, taux d'humidité de surface, etc... Ces paramètres sont souvent négligés car rarement notifiés dans les observations en vraie grandeur, ou idéalisés dans les essais de laboratoire.

³ LEIDHEISER Henry : "Electrical and electrochemical measurements as predictors of corrosion at the metal-organic coating interface", in Progress in Organic Coatings, 7, 1979, pp79-104.

⁴ LEIDHEISER Henry : "Corrosion of painted metal - A review", in Corrosion, ed NACE, July 1982, pp 374-383.

⁵ LEIDHEISER Henry : "Towards a better understanding of corrosion beneath organic coatings", in Corrosion, ed NACE, vol 39, n°5, May 1983, pp 189-201.

Toujours d'après LEIDHEISER, deux mécanismes sont en jeu dans la protection par un revêtement organique :

- 1/ le revêtement sert de barrière pour les réactifs, eau, oxygène, ions
- 2/ le revêtement sert de réservoir d'inhibiteurs qui aide le métal à résister aux attaques.

Il en résulte que plus le revêtement est épais et plus il doit protéger le métal. On peut également remarquer que la qualité de la protection du métal est proportionnelle à la longévité du revêtement (résistance aux altérations mécaniques et thermiques, chimiques et photochimiques).

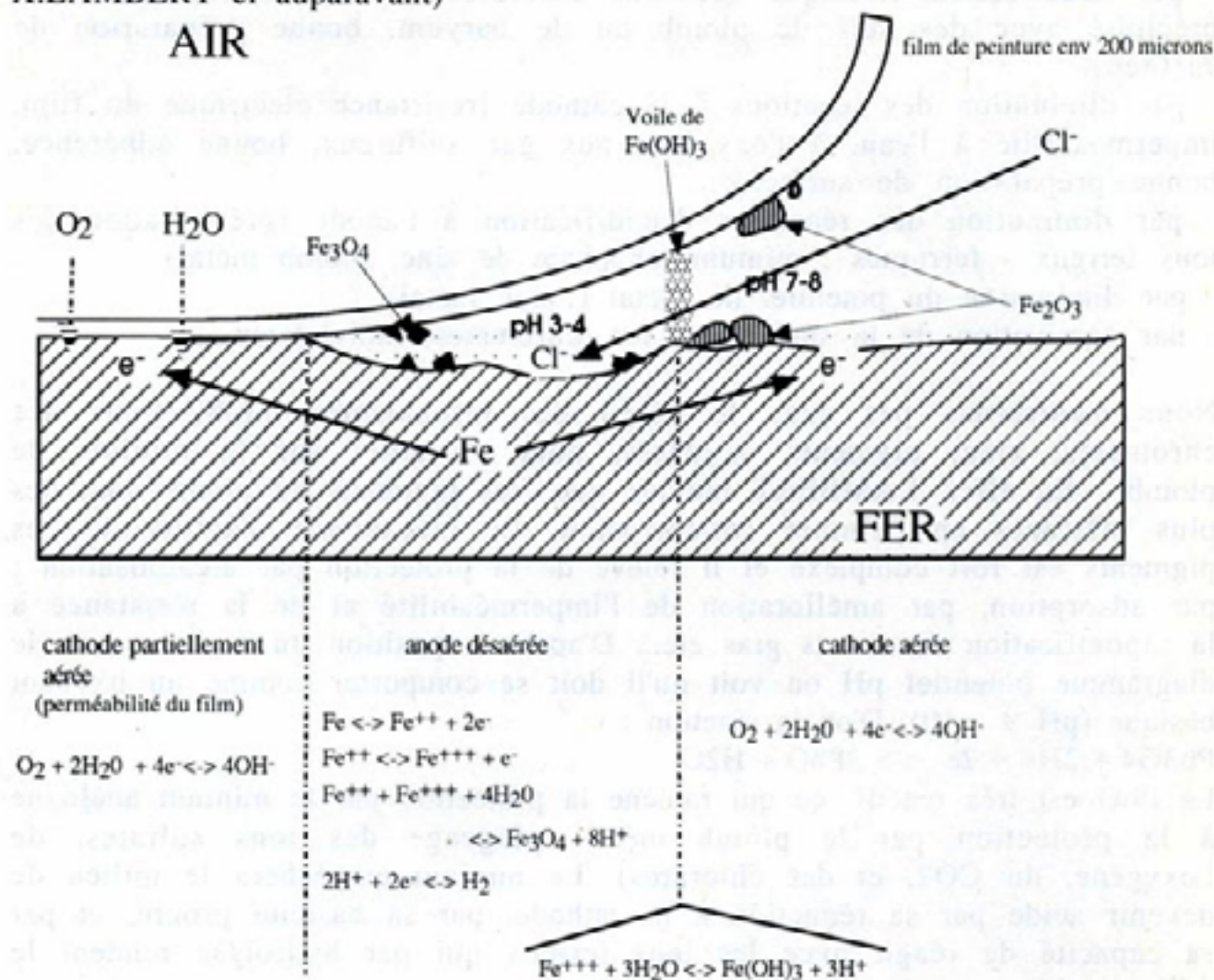
Dans son article de 82, il classifie en 6 types les problèmes de corrosion sous revêtement organique :

- 1/ Formation de cloques
- 2/ Apparition rapide de la rouille (ce phénomène peut se produire lorsque l'on applique une peinture latex sur un support fer décapé à blanc)
- 3/ Flash rusting (phénomène analogue à celui qui se produit lorsque l'on applique une peinture en phase aqueuse sur du fer)
- 4/ Corrosion anodique du métal support (tout particulièrement sur aluminium et parfois sur ferreux lorsque celui ci est artificiellement mis en anode par un courant imposé)
- 5/ Corrosion filiforme (type de corrosion anodique se présentant sous la forme de filaments de propagation de la corrosion)
- 6/ Corrosion cathodique du support (séparation du revêtement lorsque le métal support est artificiellement placé en cathode).

J'ai trouvé un article de LAMBERT sur les facteurs de corrosion et sur le rôle des inhibiteurs ⁶, dans lequel il décrit de façon électrochimique ce qui peut se produire dans le cas d'une rupture artificielle (choc, abrasion...) d'un film de peinture sur un substrat fer.

⁶ LAMBERT X : "Facteurs de corrosion et mécanismes de protection des principaux pigments inhibiteurs utilisés dans l'industrie des peintures", in Trimetal Paint, Emmanuellan 1, B 1830 MALINES, pp 529-547, sd.

Schéma : progression d'une cellule de corrosion occluse sous un film de peinture en présence de chlorures et absence de SO₂ (extrait de l'article de X.LAMBERT ci auparavant)

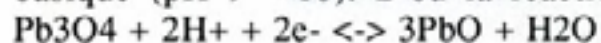


On peut avoir des zones cathodiques dans l'anode désaérée qui permettent à la corrosion de continuer sa progression même si l'on bloque les cathodes extérieures. Les chlorures vont migrer à travers la cloison de Fe(OH)₃ pour rétablir l'équilibre de charge, formant ainsi à l'intérieur de la cellule une solution d'acide chlorhydrique diluée. Un liant saponifiable résistera mieux dans les zones cathodiques partiellement aérées (huiles, caoutchouc chlorés etc...), et sera moins sujet à une perte d'adhérence. On peut combattre également ce phénomène en abaissant le potentiel de la cathode.

LAMBERT passe en revue ce qui permettra de ralentir ou d'arrêter la corrosion du fer :

- par soustraction chimique des ions chlorures et sulfates (formation de précipité avec des sels de plomb ou de baryum, bonne préparation de surface).
- par diminution des réactions à la cathode (résistance électrique du film, imperméabilité à l'eau, à l'oxygène, aux gaz sulfureux, bonne adhérence, bonne préparation de surface).
- par diminution des réactions d'acidification à l'anode (précipitation des ions ferreux - ferriques : minium, phosphate de zinc, plomb métal)
- par diminution du potentiel du métal (zinc métal)
- par passivation de la surface du fer (chromates, molybdates...).

Nous n'entrerons pas dans le détail des mécanismes d'inhibitions des chromates, zinc, pigments oxydants, pour s'attarder sur le minium de plomb. En effet, LAMBERT indique que "les pigments au plomb sont des plus efficaces en peinture anticorrosion. Le mécanisme d'action de ces pigments est fort complexe et il relève de la protection par alcalinisation , par adsorption, par amélioration de l'imperméabilité et de la résistance à la saponification des liants gras etc... D'après la position du minium dans le diagramme potentiel pH on voit qu'il doit se comporter comme un oxydant basique (pH 9 - 10). D'où la réaction :



Le PbO est très réactif, ce qui ramène la protection par le minium analogue à la protection par le plomb métal (piégeage des ions sulfates, de l'oxygène, du CO₂, et des chlorures). Le minium empêchera le milieu de devenir acide par sa réduction à la cathode, par sa basicité propre, et par sa capacité de réagir avec les ions ferreux qui par hydrolyse rendent le milieu acide.

Le minium n'offre aucun danger d'utilisation. Ils ne peuvent être que bons, même sur des support mal préparés. la teneur en minium doit être élevée pour avoir un maximum d'efficacité".

Les pigments de plomb semblent être parmi les plus efficaces en peintures anticorrosion ⁷ , mais leur avenir semble des plus compromis en raison de limitation par les organismes d'hygiène et sécurité, bien que cela semble tenir plutôt de la psychose collective que d'un réel danger ⁸ .

⁷ Nous nous permettons une petite digression sur l'efficacité des transformateurs de rouille soit-disant susceptibles de pouvoir recevoir une peinture de finition. Dans un article sur "La peinture sur substrats rouillés", in Matériaux et Techniques, janv-fev 1989, DELRIEU donne le compte-rendu et les observations sur des essais de vieillissement accéléré sur de nombreux produits et combinaisons de produits. Outre la faible pénétration des transformateurs de rouille dans les produits de corrosion, il conclut à la très médiocre protection qu'assurent les transformateurs de rouille (trouvant même supérieure une quelconque peinture glycérophthalique). Parmi les combinaisons les plus adaptés figure la peinture au plomb métal suivie d'une peinture glycérophthalique.

⁸ VALERO F. : "Les peintures anticorrosion - état actuel des possibilités", in Matériaux et Techniques, Novembre-Décembre 1978, pp 366-371.

Ces premières constatations peuvent expliquer l'excellente tenue de la peinture se trouvant sur la statue. Nous n'avons pas observé de perte d'adhérence, même dans les endroits proches des zones corrodées. Il semble que l'altération de la peinture soit due à l'abrasion atmosphérique, aux coups et chocs accidentels ou intentionnels. Lorsque le film est rompu, le métal se corrode, mais la peinture au minium stoppe sa progression.

C'est donc vers cette solution que nous nous sommes dirigés. Nous avons choisi les produits LA SEIGNEURIE, car leur service de recherche en anticorrosion est très performant et à l'écoute des problèmes particuliers. Parmi leurs nombreuses références en anticorrosion, on peut citer la peinture de la tour Eiffel. Nous discuterons des produits et des caractéristiques des préparations de surface au fur et à mesure du compte-rendu des interventions de restauration.

III Compte rendu opératoire

Voici dans les grandes lignes le compte-rendu opératoire de la restauration de cette statue.

1/ Dépose de la statue

Afin de pouvoir vérifier l'intérieur et les systèmes d'assemblages des différentes parties de la statue, nous avons effectué sa dépose et son transport en atelier. La nécessité de traiter la sculpture en atelier provenait également de la remise en peinture qui doit se faire dans des conditions particulières d'hygrométrie.

L'opération de dépose a été organisée par TAILLEUR ART WORK, et a consisté en un élingage de l'ensemble de l'oeuvre, qui fut soulevé grâce à une grue 42 Tonnes implantée sur la rue à environ 25 m de là. La statue a été déposée dans un camion, sanglée, puis transportée jusqu'à nos ateliers de Semur en Auxois. Le déchargement a été fait grâce à un Fenwick 5Tonnes.

2/ Etat de Conservation

Une fois en atelier, un état de conservation complet de l'oeuvre a été fait. Dans les grandes lignes, nous avons relevé un empoussièrément généralisé, des moisissures, et une altération de la peinture avec un "farinage" de la couche extérieur, de nombreux manques dus à des chocs, et qui ont entraîné une corrosion par piqures du métal support. La sous-couche orange de minium de plomb a joué son rôle d'anticorrosion car nous avons noté très peu de propagation de la corrosion sous le film de peinture. Par endroits (sur la base de la statue), nous avons noté quelques desquamations de la fonte de fer (environ 400 cm²) sur une épaisseur moyenne de 5mm. Nous avons observé une corrosion importante (effet galvanique) des boulons de fixation des pièces entre elles.

3/ 1er nettoyage

La surface très empoussiérée ne permettait pas de distinguer clairement les différents joints d'assemblage des pièces ; l'état de conservation du métal support était masqué par la peinture et les points de corrosion. Pour obtenir une surface correcte et pour pouvoir démonter les 3 pièces, un premier sablage à sec fut réalisé. Nous avons travaillé avec du laitier (500 microns) à une pression de 4 bars. Cet abrasif convient parfaitement au nettoyage des métaux ferreux avec ou sans remise à nu du métal. L'abrasion de la peinture fut assez rapide, dégagant ainsi sous une couche orange (peinture au minium de plomb très probablement) une surface métallique grise très correcte.

4/ Démontage des 3 éléments

La sculpture est surélevée sur un bâti en parpaings et madrier pour avoir accès à l'intérieur. L'assemblage est réalisé par boulonnage des lèvres intérieures. Le démontage des boulons en fer forgé fut réalisé par chauffage au chalumeau puis desserrage à la clef (après essais au dégrippant). Deux boulons extrêmement corrodés furent tronçonnés. Une fois les boulons assemblant la première pièce démontés, le lion fut soulevé au palan. Le rocher fut soulevé de la même manière dans un deuxième temps.

5/ Nettoyage final

Les 3 éléments ont été traités les uns après les autres afin d'optimiser la mise en peinture. Chaque pièce est sablée (laitier) de façon approfondie sur l'extérieure de façon à obtenir une surface métallique propre sans impureté, sans trace de corrosion résiduelle. L'intérieur est sablé plus légèrement en raison de la présence de calamine très protectrice. La pièce est dépoussiérée à l'air puis à la brosse avant de la rentrer en atelier.

6/ Mise en peinture

La mise en peinture doit se faire sur une surface métallique décapée, dépoussiérée et sèche. La qualité du décapage est donnée dans l'industrie dans "Spécifications techniques de décapage par projection d'abrasifs" ⁹. Il convient de se placer dans des conditions climatiques telles que l'humidité de l'air ne condense pas sur le métal. Nous avons obtenu cela en chauffant la pièce par l'intérieur à l'aide de lampes halogènes. Des essais de chauffage direct au chalumeau ont montré que l'eau avait tendance à se condenser en surface avant de s'évaporer. Cette condensation provoquait une rouille légère de surface peu souhaitable. Un chauffage plus doux nous a permis d'éviter ce désagrément.

La première couche de peinture est une peinture anticorrosion oléoglycérophthalique au minium de plomb ("Privigor OG6" LA SEIGNEURIE). L'application recommandée par le fabricant est la brosse ou le rouleau. Pour des raisons évidentes la brosse convient mieux. L'épaisseur estimée du film sec est de 40 microns.

Une fois sec nous avons appliqué une couche intermédiaire oléoglycérophthalique (LA SEIGNEURIE) recommandée pour renforcer les systèmes glycérophthaliques sur métal en extérieur (épaisseur estimée : 40 microns).

⁹ Ce fascicule a été édité par l'Office National d'Homologation des Garanties de Peinture Industrielle, 130 rue du Faubourg Saint-Honoré, 75008 PARIS. Il illustre pour différents supports 4 degrés de décapage : depuis le décapage léger Ds 1, jusqu'au décapage à blanc Ds 3. Nous avons retenu le décapage Ds 2 : élimination presque totale des particules de rouille et de calamine, décapage soigné.

7/ Remontage

Une fois les 3 pièces peintes, elles sont réassemblées. Auparavant nous avons recouvert les plans de joints par une feuille de plomb de 1mm d'épaisseur. Ce plomb, dont nous avons retrouvé la trace au démontage, a pour fonction d'améliorer le contact des pièces. La fonte étant très cassante, un assemblage direct peut occasionner des tensions dommageables. Les pièces sont ensuite installées et boulonnées avec de la visserie inox.

8/ Peinture de finition

Avant les deux couches de peintures de finition, certains ressauts et manques ont été rebouchés à l'aide d'un mastic polyester blanc.

Une peinture aux résines alkydes satinée ("Soydor" LA SEIGNEURIE) a été retenue comme peinture de finition. Des essais de teintes ont été faits et acceptés par le maître d'oeuvre. Deux couches ont été appliquées à la brosse (épaisseur estimée : 70 à 100 microns).

Afin d'améliorer le "séchage" de la peinture, la statue fut chauffée à 24°C durant 3 semaines. Cela permet d'obtenir un film suffisamment dur et résistant pour pouvoir être manipulé lors de la repose.

9/ Repose

Retour en camion et repose à la grue. Une attention particulière fut prise pour l'élingage avec une protection de la surface par des couvertures. La statue est posée sur des petites cales de plomb (4mm) afin de permettre une aération de l'intérieur de l'oeuvre.

Conclusion

Ce travail de restauration illustre le cas d'une intervention maximaliste. Ce choix fût déterminé par la fonction et la situation de la sculpture. Après une étude des problèmes posés par la corrosion sous peinture, et après avoir passé en revue les différentes solutions envisageables, nous avons opté pour une remise en peinture à l'aide de matériaux proches des matériaux d'origine : peinture au minium de plomb, système glycérophthalique. Nous avons adapté les techniques de conservation-restauration afin de se placer dans les meilleures conditions possibles d'application.



" Arabe au Désert " avant restauration



OPTIMISATION D'UN TRAITEMENT DE DECHLORURATION D'OBJETS ARCHEOLOGIQUES FERREUX PAR PLASMA D'HYDROGENE

P.ARNOULD-PERNOT ^{*,**}, C.FORRIERES ^{**}, H.MICHEL^{*}, B.WEBER^{*}

(*) : Laboratoire de Science et Génie des Surface (URA CNRS 1402), Ecole
des Mines de Nancy, Parc de Saurupt, 54042 NANCY CEDEX

(**) : Laboratoire d'archéologie des Métaux (UPR CNRS A-0423), Musée de
l'Histoire du Fer, 54140 JARVILLE-LA-MALGRANGE

Résumé

La méthode de déchloration des objets archéologiques ferreux par plasma d'hydrogène sous basse pression a été étudiée et optimisée. Pour réaliser les premiers essais, et afin de limiter les expériences sur du matériel ancien, des échantillons de synthèse ont été élaborés à partir de poudre de fer et de produits de corrosion constitués essentiellement d'akaganéite. Ces expériences ont permis de déterminer le temps et la température nécessaires pour déchlorationner totalement ces échantillons et de démontrer que la magnétite puis le fer à partir de 400°C, sont les produits finaux de la réaction de réduction de l'akaganéite.

Introduction

La conservation des objets archéologiques métalliques extraits de leur environnement naturel est toujours gravement compromise s'il subsiste, après restauration, des produits chlorés qui deviennent chimiquement très actifs en présence d'air humide. Pour des objets archéologiques se trouvant dans des réserves de musées ou des dépôts de fouilles, la conservation en atmosphère sèche résoud partiellement le problème mais nécessite un contrôle et une maintenance constants.

Le problème de fond est donc d'éliminer le plus complètement possible tous les chlorures, ce qui permet de s'affranchir de précautions conservatoires trop contraignantes. La localisation de ces produits à la surface du métal sain, sous les couches de corrosion que l'on doit conserver pour sauvegarder l'intégrité de l'objet, les rend toutefois particulièrement difficiles à extraire. Les méthodes actuellement les plus utilisées : électrolyses ou bains de sulfites alcalins, nécessitent des temps de traitement très élevés (1-2).

Pour contourner cette difficulté, quelques laboratoires ont envisagé la réduction des chlorures dans un courant d'hydrogène à 800°C (3-7). Mais cette température est généralement trop élevée pour réaliser le traitement d'objets archéologiques sans en altérer la structure. Pour palier aux inconvénients de ces techniques, d'autres laboratoires travaillent depuis quelques années sur une méthode de traitement par plasma d'hydrogène sous basse pression (8-12). Ce plasma est le plus souvent produit par des décharges radio-fréquence (9-11), mais d'autres sources de plasma peuvent convenir. La technique que nous avons employée pour réaliser cette étude consiste par exemple à faire interagir des objets corrodés portés à un potentiel cathodique de quelques centaines de volts avec un plasma d'hydrogène par l'intermédiaire d'une décharge en courant continu. Ces plasmas constituent un milieu gazeux hors équilibre thermodynamique dans lequel les atomes d'hydrogène issus de la dissociation partielle des molécules H₂, permettent des échanges réactifs avec les espèces responsables de la corrosion situés à la surface du métal sain, à une température relativement basse (200°C-400°C).

Identification des produits de corrosion

La caractérisation des produits de corrosion nous a parue essentielle pour déterminer les mécanismes de déchloruration. La structure de ces produits peut être représentée comme une succession de couches de produits de natures différentes selon l'environnement (sol, milieu marin ...).

L'examen d'objets archéologiques ferreux réalisé au moyen de la diffraction des rayons X révèle que les principaux produits de corrosion sont la goethite α -FeOOH, la magnétite Fe₃O₄ et de la lépidocrocite γ -FeOOH (13); la couche externe est un mélange de goethite et de minéraux provenant du sol

d'enfouissement (le sable, l'argile...), les couches les plus profondes étant surtout constituées de magnétite, la surface originale de l'objet pouvant être située à l'interface de ces deux couches, mais ce cas idéal ne constitue pas toujours une généralité. On atteint ensuite le noyau métallique de l'objet. En fait, ces états oxydés qui se forment pendant l'enfouissement de l'objet mais également après sa découverte, correspondent à un état stable dans le milieu extérieur (sol, atmosphère..), et les objets connaîtraient peu de problèmes de conservation si pendant leur enfouissement, les couches de corrosion n'étaient pas contaminées par les chlorures souvent présents dans le sol, mais heureusement inactifs en milieu peu aéré. Après extraction, la corrosion due à ces chlorures est si rapide, qu'un objet au contact de l'air humide, peut se détériorer complètement en quelques années, ou des temps beaucoup plus brefs (dans le cas extrême d'objets sortant d'un long séjour en eau de mer, la dégradation peut être totale en quelques heures). Les objets se fracturent puis se délitent, pendant qu'apparaissent les manifestations extérieures et caractéristiques d'une chloruration : gouttelettes de couleur jaune orangé en présence d'une forte hygrométrie, et pulvérulences brun-rouge en milieu sec. La principale raison qui explique la stabilité des objets dans le sol est la faible teneur en oxygène qui y règne (14).

Nous avons soigneusement prélevé de cette poudre brun-rouge sur un lot d'objets fortement corrodés après une longue immersion en eau de mer (2 ou 3 siècles), et actuellement conservés au Laboratoire d'Archéologie des Métaux de Jarville-La-Malgrange. Des analyses qualitatives et quantitatives réalisées par diffraction de rayons X et spectrométrie Mössbauer ont montré que cette poudre contenait 83% en poids d'akaganéite $\beta\text{-FeO}(\text{OH})_{1-x}\text{Cl}_x$ (Fig n°1) et divers oxydes tels que la goethite, la lépidocrocite et la magnétite. La micrographie de la figure n°1 est représentative de la morphologie de l'akaganéite observée sur un lingot de fer protohistorique. Cet oxychlorure de fer insoluble dans l'eau contient un pourcentage variable d'ions chlore dans son réseau cristallin. Instable à long terme en présence d'oxygène, il est considéré comme un réservoir à chlore (14-15) qui réactive indéfiniment la corrosion du noyau métallique.

La structure de l'akaganéite est similaire à celle de la hollandite ($\text{BaMn}_8\text{O}_{16}$). Appartenant au groupe $I4/m$, la maille élémentaire est quadratique. Elle a pour paramètres ⁽¹⁶⁾ :

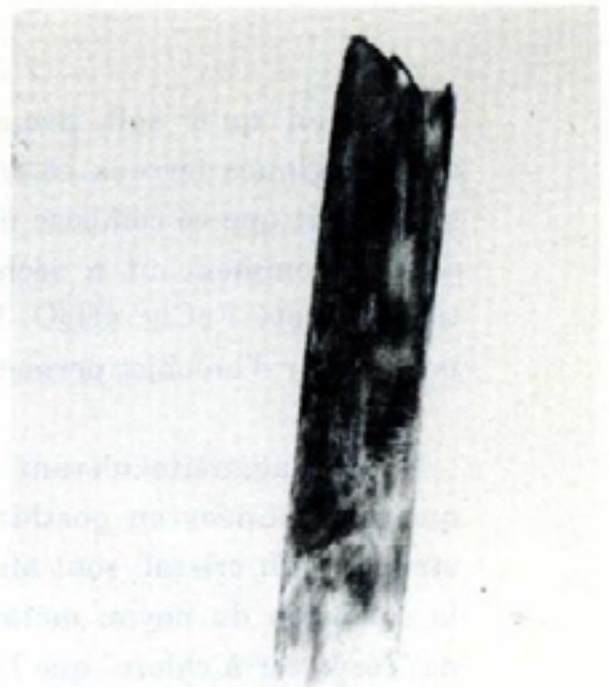
$$a = b = 1,048 \pm 0,001 \text{ nm}$$

$$c = 0,3023 \pm 0,0005 \text{ nm}$$

Dans cette structure, chaque ion Fe^{3+} est entouré par 6 ions ($\text{O}^{2-}, \text{OH}^-$) formant des octaèdres $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$ arrangés de manière à former deux chaînes parallèles à l'axe c . Ces doubles chaînes sont reliées entre elles par des sommets d'octaèdres et des liaisons hydrogène très faibles, formant ainsi des tunnels à l'intérieur desquels peuvent être piégés des anions ou des molécules tels que Cl^- ou H_2O qui stabilisent la structure.



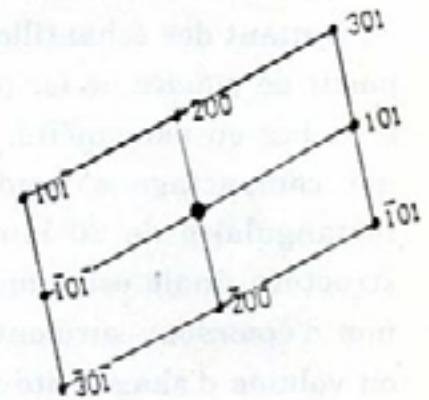
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig n°1 : Caractérisation morphologique et structurale d'une akaganéite "naturelle" par microscopie électronique à transmission

Micrographie d'ua macrocristal

a : en fond noir de Bragg (x100000)

b : en fond clair (x100000)

c : Diagramme de microdiffraction des électrons associés

d : Interprétation ϵ u cliché expérimental ; coupe (0, 1, 0)

Bien qu'il soit prouvé que la présence de chlore sur les objets archéologiques ferreux se traduise toujours par la formation d'akaganéite, il semblerait que ce composé ne se forme qu'après exhumation des objets, quand ceux-ci commencent à sécher. Le produit initial serait le chlorure de fer tétrahydraté $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Des expériences complémentaires réalisées dès la mise à jour d'un objet permettront de conforter cette hypothèse.

L'akaganéite n'étant pas stable à long terme, elle se transforme en quelques années en goethite. Les ions chlore, initialement piégés dans la structure du cristal, sont ainsi libérés et peuvent alors réactiver indéfiniment la corrosion du noyau métallique et reformer l'akaganéite, d'où l'appellation de "réservoir à chlore" que l'on donne habituellement à ce composé.

Réalisation d'échantillons de synthèse

Afin de limiter les expériences de déchloruration en milieu plasma sur du matériel archéologique, mal adapté aux contrôles, mesures et comparaisons, nous avons choisi de réaliser notre approche méthodologique en traitant des échantillons de synthèse. Nous avons préparé ces échantillons à partir de poudre de fer pur et de produits de corrosion "naturels" pulvérulents et riches en akaganéite, que nous venons de décrire. Ils ont été mis en forme par compactage à froid sous une pression de 25 MPa dans une matrice rectangulaire de 20 mm x 10 mm de cotés et 10 mm de profondeur. Leur structure finale est composite : ils sont constitués d'un noyau de fer pur de 5 mm d'épaisseur surmonté d'une couche de 3 mm d'épaisseur contenant 10 % en volume d'akaganéite mélangée à du fer, quantité qui se rapproche de celle que contiennent les couches de corrosion de certains objets archéologiques très chlorurés que nous étudions par ailleurs. La résistance mécanique globale de ces échantillons permet de les manipuler facilement; du fait de sa fragilité propre et des porosités qu'elle contient, la couche "utile" (mélange akaganéite-fer pur) simule assez correctement les propriétés des couches de corrosion d'objets réels. Si, pendant quelques jours, nous plaçons ces échantillons à température ambiante dans une chambre humide contenant environ 95% d'humidité relative, nous constatons l'apparition de gouttelettes de couleur orange à leur surface, phénomène identique à celui qui se produit sur les objets archéologiques chlorurés.

Le traitement d'échantillons de synthèse présente l'avantage de permettre d'étudier les processus physico-chimiques de déchloruration à partir d'un matériau relativement homogène du point de vue de sa composition chimique à l'échelle macroscopique. Ceci permet la répétitivité des expériences, ce que nous n'aurions jamais pu acquérir avec des objets archéologiques. Dans ces conditions, il devient possible d'optimiser les paramètres directement liés au traitement (temps, température, nature du plasma...), puis de vérifier sur le matériau archéologique la pertinence de cette optimisation.

Principe général d'un traitement par plasma

Le plasma désigne un état particulier de la matière. En effet, dans leur état normal, les gaz sont des isolants électriques compte-tenu du fait qu'ils ne sont composés que par des molécules neutres. Cependant, si on leur applique un champ électrique, ils deviennent conducteurs. Les phénomènes complexes qui se produisent alors sont appelés "décharge" et sont dus à l'apparition d'électrons et d'ions libres.

Les traitements thermochimiques assistés par plasma s'appuient sur les propriétés de la décharge luminescente électrique "anormale" maintenue sous basse pression entre les deux électrodes d'une enceinte à vide, dans un milieu gazeux contenant des éléments susceptibles de se dissocier et de réagir avec le substrat.

Un plasma à forte densité d'ions s'établit au voisinage des pièces à traiter placées au potentiel cathodique et les enveloppe d'une effluve régulière et étroite qui suit exactement leurs contours. C'est dans cette zone, confinée au voisinage de la cathode, que se créent, par dissociation du mélange gazeux, des ions chimiquement actifs. Ces ions sont accélérés vers la cathode qu'ils chauffent et avec laquelle ils réagissent. La densité de puissance dissipée (de l'ordre du Watt/cm²) est suffisante pour porter une pièce métallique à la température de traitement désirée.

L'activation d'un mélange gazeux par ionisation permet d'ajuster l'activation chimique d'un ou plusieurs constituants actifs indépendamment de la température, ce qui distingue ce procédé des autres traitements

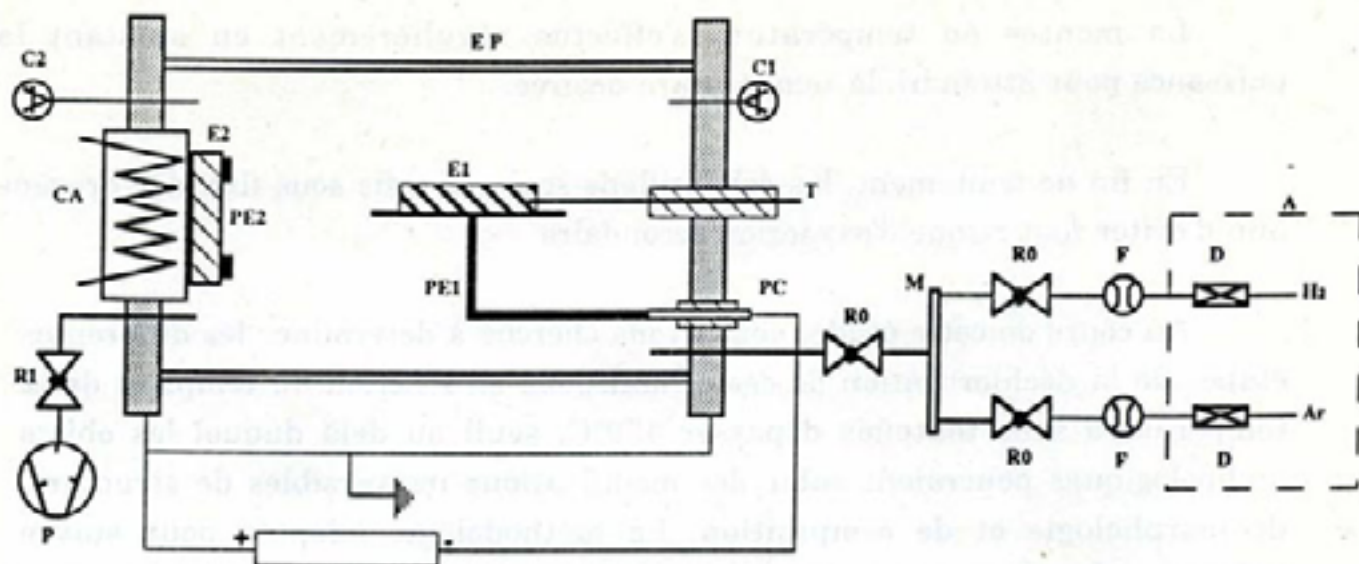
thermochimiques conventionnels pour lesquels l'activité chimique des gaz dépend de la température pour des raisons thermodynamiques.

En ce qui concerne notre étude sur les traitements de déchloruration, le plasma constitue un milieu gazeux hors équilibre thermodynamique dans lequel les atomes d'hydrogène, issus de la dissociation partielle des molécules d'hydrogène, permettent des échanges réactifs avec les espèces responsables de la corrosion (chlorures) situées à la surface du métal ou dans des fissures et à une température relativement basse (moins de 400°C).

Dispositif expérimental

L'appareillage que nous avons employé est composé d'une enceinte à vide, d'un générateur de courant continu issu d'un courant alternatif (50Hz) redressé double alternance permettant de réaliser des traitements thermochimiques assistés par un plasma, d'un dispositif de chauffage par rayonnement permettant de réaliser des traitements thermochimiques conventionnels et d'une centrale débitmétrique (hydrogène et argon) (Fig n°2).

L'enceinte à vide est constituée d'un cylindre en quartz de 200 mm de long et de 100 mm de diamètre fermé aux deux extrémités par deux platines en acier. Une pompe primaire permet d'obtenir un vide limite de 10^{-2} mbar et de maintenir en cours de traitement un débit constant de gaz à la pression choisie. Une des platines supporte un passage de courant relié au pôle négatif du générateur de courant continu. Le porte-substrat est relié électriquement à ce passage. Sur cette platine est également fixé un thermocouple dont l'extrémité placée dans l'échantillon est isolée électriquement par une perle en alumine. La décharge électrique qui est initiée à 400 V entre l'échantillon placé au potentiel cathodique et les platines en aciers reliées à la terre (anode) permet de générer le plasma qui assure à la fois un chauffage homogène des échantillons et l'activation de l'hydrogène introduit dans le réacteur avec un débit de $10 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ à la pression de 10 mbar. La densité de puissance dissipée à la surface des échantillons détermine leur température; cette dernière est réglée par l'intermédiaire de la tension de polarisation. La platine opposée supporte un dispositif de chauffage par effet joule permettant de réaliser, alternativement ou simultanément au traitement thermochimique sous plasma, un traitement thermochimique conventionnel de l'échantillon.



EP. Enceinte à plasma : tube en quartz
 PC. Passage de courant électrique
 PE1. Cathode porte-échantillon
 E1. Echantillon au potentiel cathodique
 T. Thermocouple coaxial gainé inconel
 CA. Système de chauffage annexe
 PE2. Porte-échantillon pour le chauffage de l'échantillon E2

C1. Manomètre-Jauge Pirani
 C2. Manomètre- Jauge à membrane-Diavac DV 1000
 P. Pompe primaire à palettes
 R0. Vannes d'alimentation
 R1. Vanne d'isolement du pompage
 D. Détendeurs
 A. Distributeur de gaz
 F. Régulateurs de débit massique
 M. Mélangeur

Fig n°2 : Schéma de principe du dispositif expérimental permettant la réalisation simultanée ou alternée de traitements thermochimiques assistés ou non par un plasma

Mise en œuvre du traitement

Avant tout traitement, il convient d'effectuer les opérations suivantes :

- dégazage des échantillons pendant quelques heures sous une pression voisine de 10^{-2} mbar
- introduction d'hydrogène pur
- décapage ionique sous une tension élevée et sous faible pression destiné à parfaire la réactivité de la surface

après chaque étape de traitement prouvent que la diminution de la teneur en chlore à la surface des échantillons, vérifiée par analyses à la microsonde électronique de Castaing, correspond à une diminution de la concentration en akaganéite et à l'apparition simultanée de magnétite. En outre, on constate une modification sensible de la morphologie de la surface (Fig n°3a et 3b).

| t T | 2 jours | 3 jours | 4 jours | 5 jours | 6 jours | 7 jours | 8 jours |
|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 200°C | - | - | - | - | - | - | - |
| 300°C | - | - | - | - | - | - | + |
| 350°C | - | - | - | - | - | + | + |
| 400°C | - | - | + | + | + | + | + |
| 450°C | - | + | + | + | + | + | + |

Tableau n°1 : Récapitulatif des différents essais effectués

(-) : Traitement non satisfaisant après test en chambre humide

(+) : Traitement satisfaisant après test en chambre humide

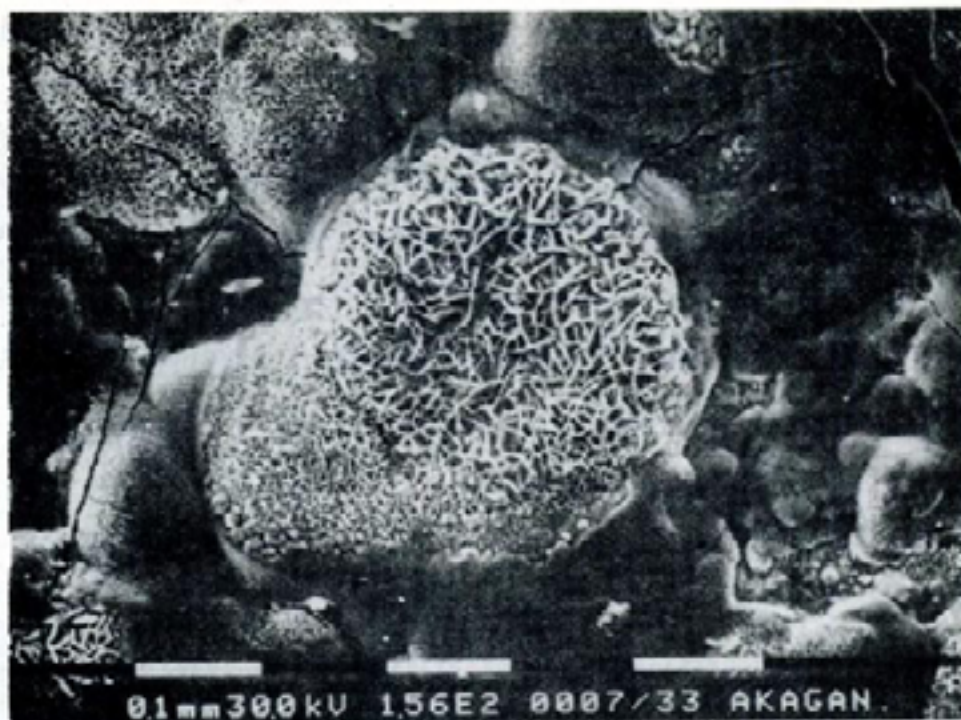
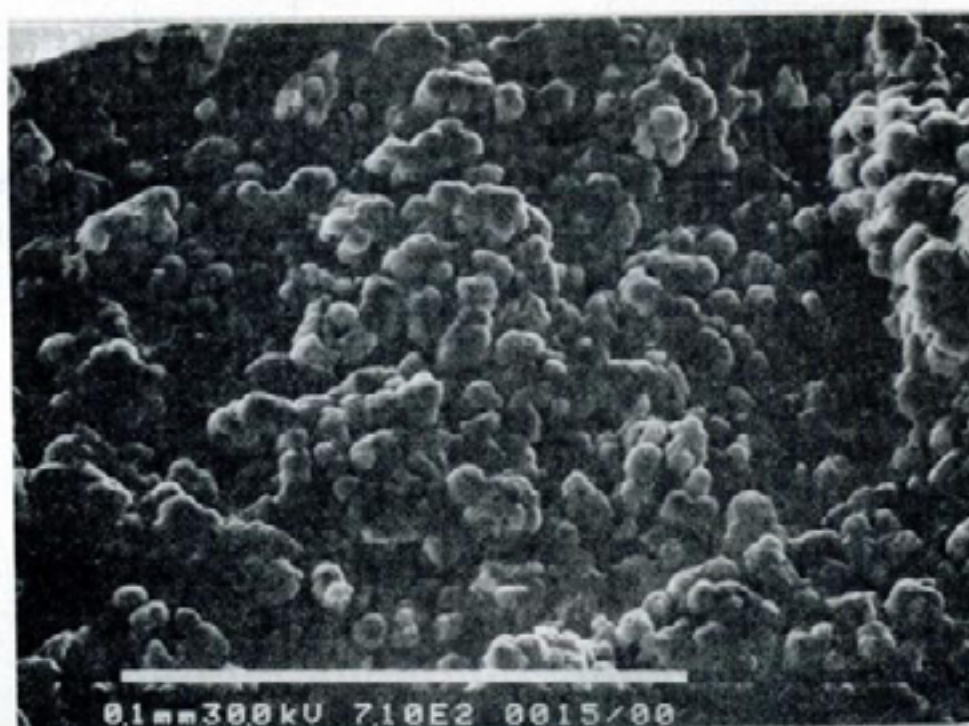


Fig n°3 a : Morphologie de la surface d'un échantillon avant traitement sous plasma d'hydrogène : les cristaux d'akaganéite sont bien mis en évidence par microscopie électronique à balayage

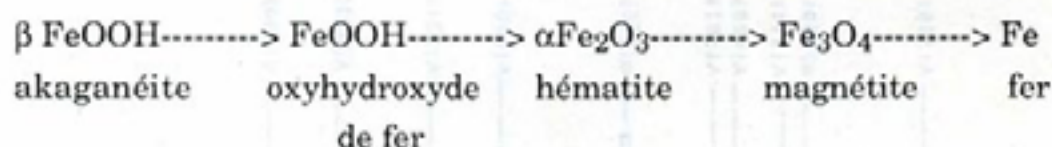


Fif n°3 b : Morphologie de la surface d'un échantillon après un traitement de 7 jours à 300°C sous plasma d'hydrogène à 10 mbar : l'abrasion ionique de la surface révèle les grains initiaux de poudre de fer et le caractère poreux des échantillons (microscopie électronique à balayage)

Les spectres de diffraction des rayons X réalisés avant et après un traitement de 8 jours à 300°C, puis après passage en chambre humide prouvent bien la réalité de cette transformation (Fig n°4a, 4b et 4c).

Lorsque le traitement est réalisé à 200°C, un temps de maintien de 8 jours est insuffisant pour atteindre l'état final décrit ci-dessus. Par contre, la présence d'oxyhydroxyde de fer FeOOH, confirme une étape intermédiaire de la réaction de décomposition de l'akaganéite déjà citée par K.C.Chandy (17).

Nous observons également l'hématite, produit de décomposition de ce dernier composé mais pour des températures de traitement supérieures (300°C - 350°C) et uniquement si la surface des échantillons a été abrasée sur une épaisseur de quelques microns. En effet, du fait des cinétiques de réaction plus rapides à ces températures, l'hématite a déjà commencé, en surface, à se transformer en magnétite. Pour des raisons identiques, le stade final qui est atteint pour un traitement de 5 jours à 400°C ou de 2 jours à 450°C est le fer pur. Les réactions illustrant cette décomposition sont les suivantes :



D'après ce schéma réactionnel, nous pouvons considérer que la décomposition de l'akaganéite résulte uniquement d'un effet thermique, le plasma d'hydrogène permettant simplement l'extraction du chlore.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons procédé à plusieurs traitements thermochimiques conventionnels à l'aide du dispositif de chauffage par rayonnement. L'analyse radiocristallographique d'un échantillon chauffé sous vide à 300°C pendant 6 jours montre que l'akaganéite a totalement disparu et révèle par contre la présence de magnétite. En revanche, des analyses qualitatives réalisées grâce à la microsonde électronique sur ce même échantillon permettent de constater que la concentration en chlore n'a pratiquement pas évolué par rapport à celle qui avait été déterminée avant traitement (Fig n°5a, 5b et 5c). Un traitement similaire effectué sous hydrogène sous une pression de 10 mbar permet de faire les mêmes observations. En outre, nous constatons après traitement, que ce soit sous vide ou sous hydrogène, une grande friabilité des échantillons

simplement chauffés, alors que les échantillons traités avec un plasma d'hydrogène se trouvent consolidés. De ce fait, les échantillons ayant subi un traitement thermo-chimique conventionnel se désagrègent en quelques jours, voire quelques heures s'ils ne sont pas conservés sous vide, exactement comme les échantillons n'ayant pas encore été traités. Cette désagrégation est également facilitée par les chlorures que contient encore la structure et qui réactivent les mécanismes de corrosion en reformant très rapidement de l'akaganéite.

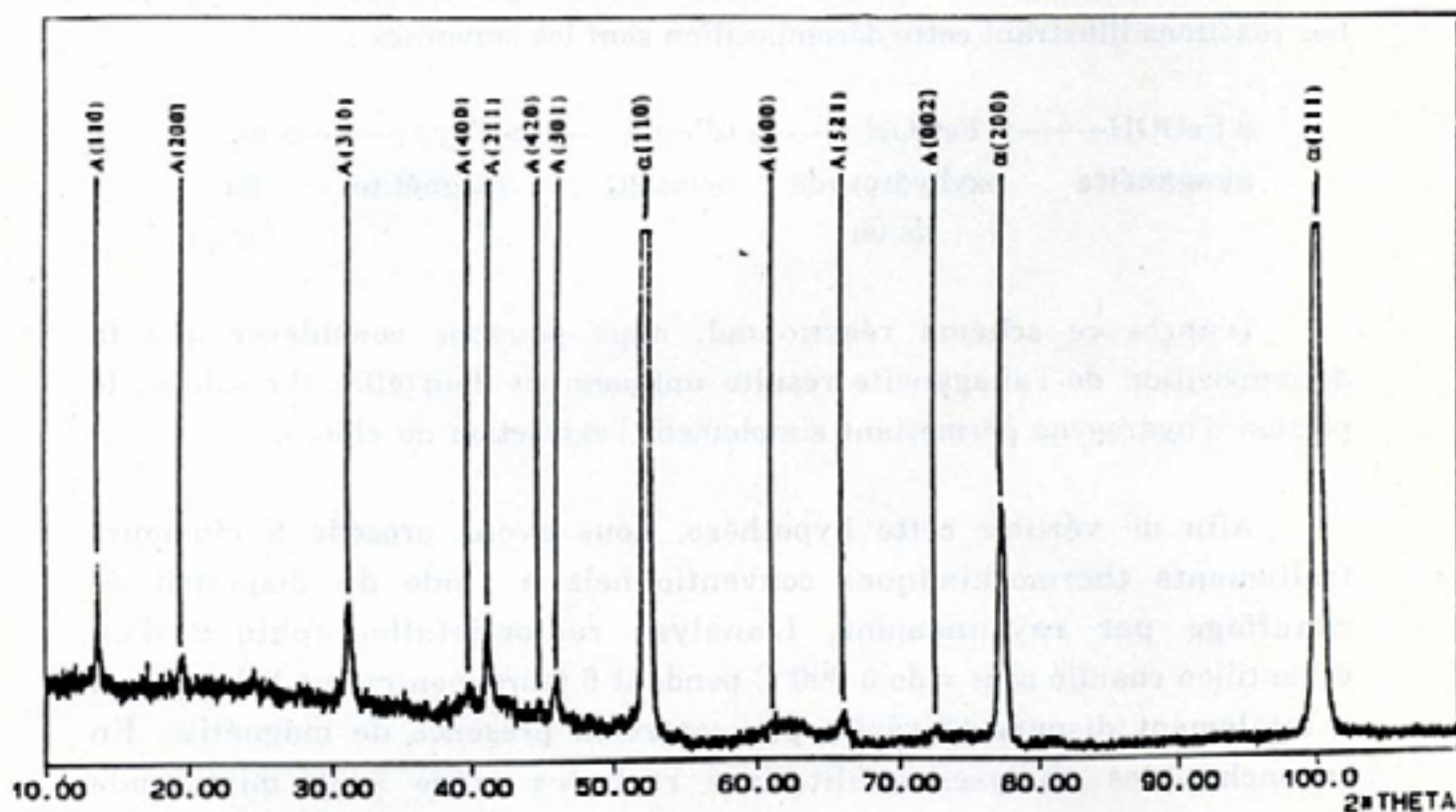


Fig n°4a : Spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon de synthèse avant traitement. $\lambda_{K\alpha 1Co} = 1,79026 \text{ \AA}$.

A : akaganéite α : fer α

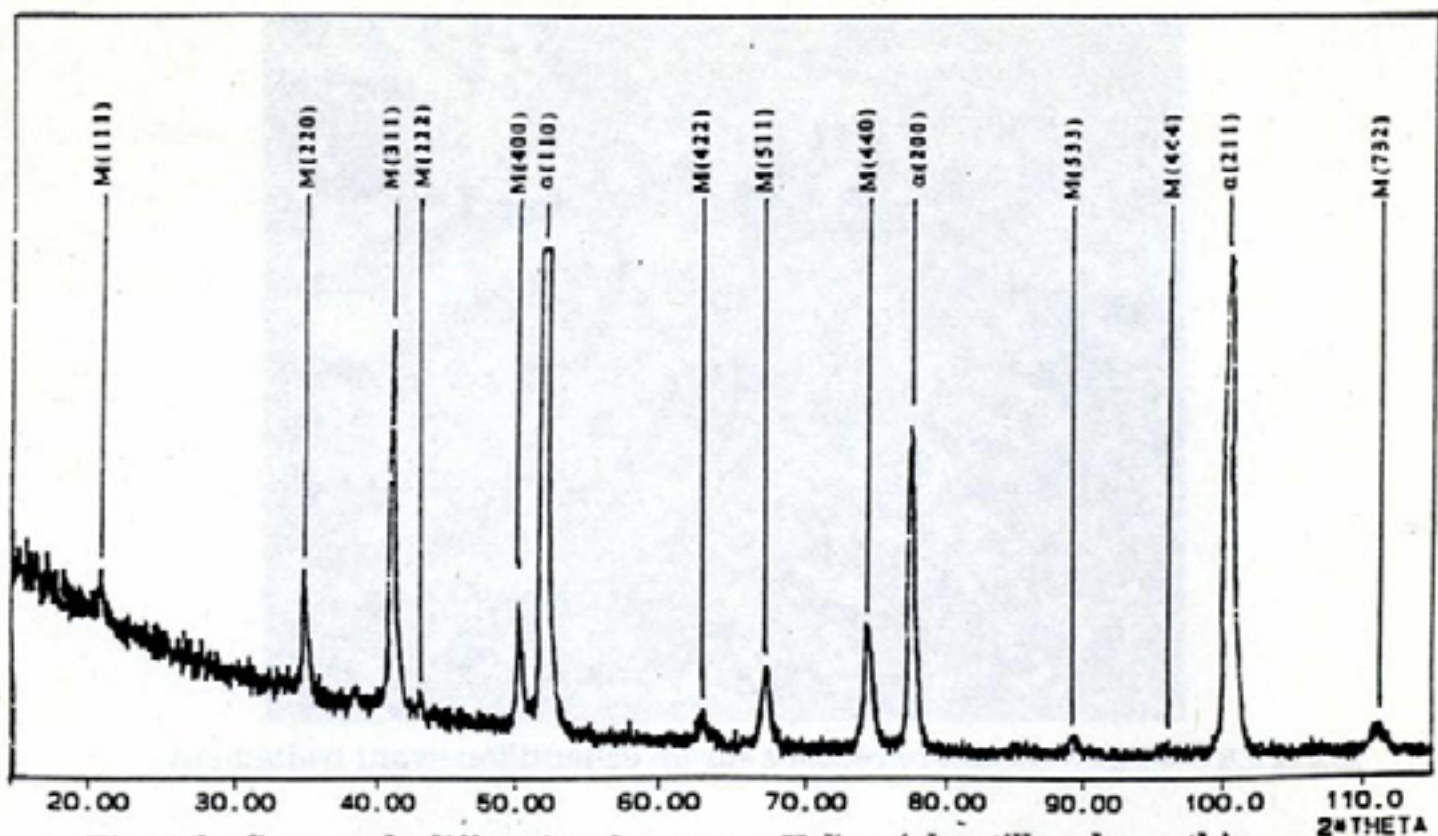


Fig n°4b : Spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon de synthèse traité 8 jours à 300°C sous plasma d'hydrogène.
 M : magnétite α : fer α

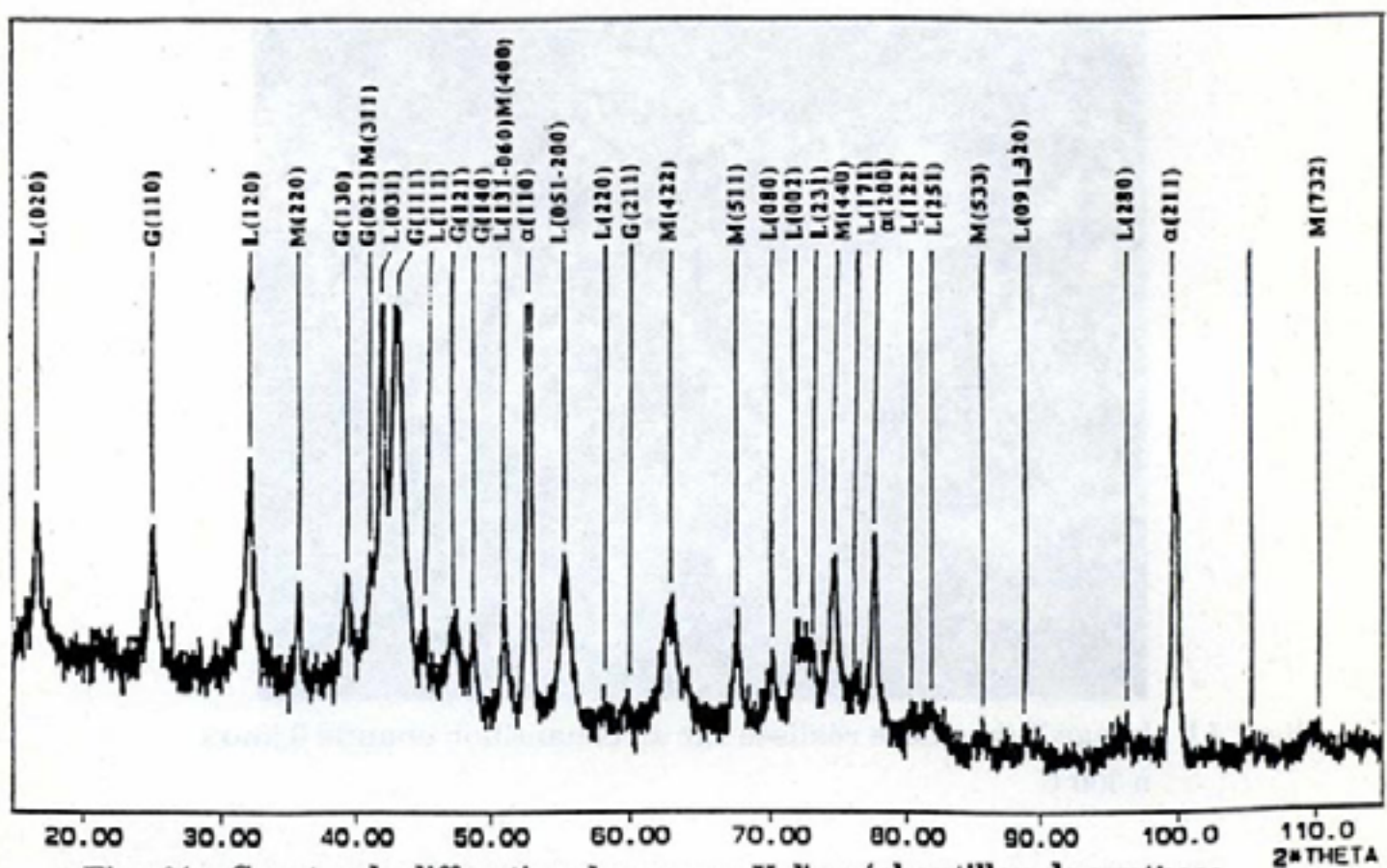


Fig n°4c : Spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon de synthèse traité 8 jours à 300°C puis placé 8 jours en chambre humide.
 G : goéthite L : lépidocrocite α : fer α

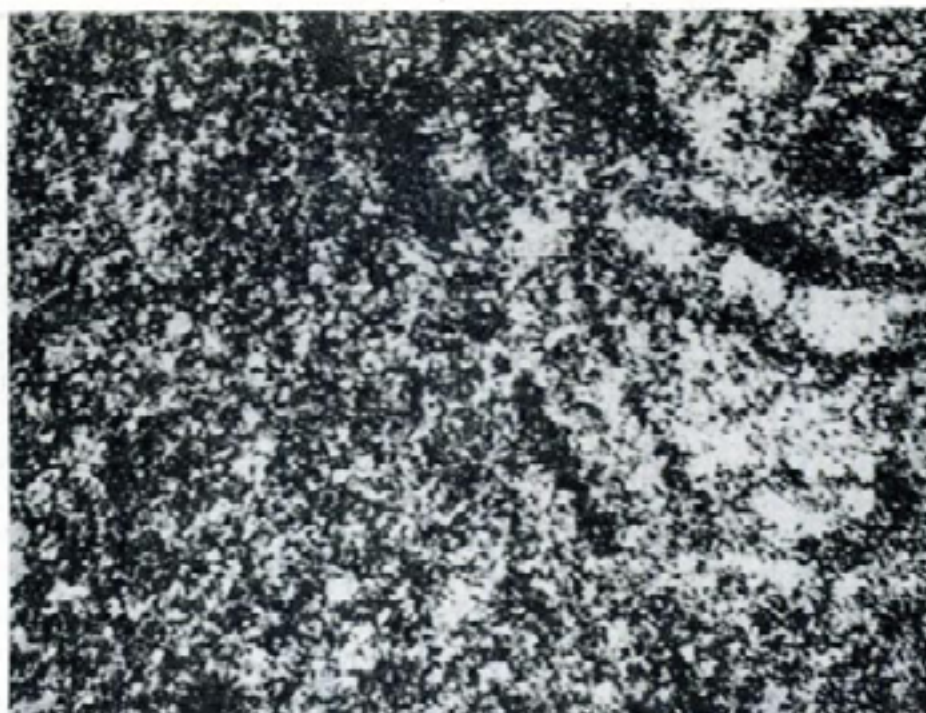


Fig n°5 a : Image X du chlore réalisée sur un échantillon avant traitement



Fig n°5 b : Image X du chlore réalisée sur un échantillon chauffé 6 jours à 300°C



Fig n°5 c : Image X du chlore réalisée sur un échantillon traité par plasma 6 jours à 300°C

Conclusion

Nous avons tenté une approche raisonnée de la déchloruration des objets archéologiques ferreux sous flux d'hydrogène à basse pression dans un réacteur permettant de réaliser ce traitement avec ou sans l'assistance d'un plasma. Pour atteindre cet objectif, nous avons fabriqué des échantillons de synthèse. Ces échantillons nous ont permis de tester de nombreuses situations expérimentales avec des matériaux de composition et de porosité reproductibles.

Nos premières expériences nous ont permis de définir le temps et la température permettant de déchlorurer ces échantillons de synthèse et de déterminer les principales étapes des transformations de phase dont ils font

l'objet. Il faut par exemple réaliser un traitement de 8 jours à 300°C pour atteindre ce résultat.

Nous avons montré que l'activation de l'hydrogène par l'intermédiaire d'un plasma était une étape indispensable pour permettre d'éliminer, en phase gazeuse, le chlore extrait de l'akaganéite au cours de la phase de montée en température des échantillons.

Ayant acquis une certaine maîtrise de la déchloruration des matériaux de synthèse, nous entreprenons actuellement les premiers essais sur des objets archéologiques. Ceux-ci semblent concluants car les cinétiques de déchloruration trouvées sont très voisines des valeurs acquises lors de l'expérimentation sur les échantillons de synthèse. Nous disposons donc d'un matériau et d'un procédé permettant une véritable modélisation des mécanismes de déchloruration des objets archéologiques en fer.

Bibliographie

- (1) : N.LACOUDRE
Electricité et Archéologie, EDF (1987)
- (2) : A.RINUY, F.SCHWEITZER
Studies in Conservation, 26 (1981) 29-41
- (3) : O.ARRHENIUS, L.BARKMAN, E.SJOSTRAND
Bulletin n°61E, Swedish corrosion Institute, 1973
- (4) : N.A.BORTH, C.PEARSON
ICOM Zagreb 1978
- (5) : N.A.NORTH, C.PEARSON
Studies in Conservation, 22 (1977) 146-157
- (6) : R.F.TYLECOTE, J.W.BLACK
Studies in Conservation, 25 (1980) 87-96

- (7) : P.J.ARCHER, B.D.BARKER
Journal of Historical and Metallurgical Society, 21, 86-91 (1987)
- (8) : V.DANIELS, L.HOLLAND, M.PASCOE
Studies in Conservation, 24 (1979) 85-92
- (9) : S.VEPREK, J.ELMER
Journal of the Electrochemical Society, 134 (1987) 2398-2405
- (10) : J.PATSCHEIDER, S.VEPREK
Studies in Conservation, 31 (1986) 29-37
- (11) : F.DUSSERE
ICOM/France 1991
- (12) : A.SJOGREN, V.F.BUCHWALD
Studies in Conservation, 36 (1991)
- (13) : R.OUAHMAN
D.E.S.S. Méthodes physiques appliquées à l'Archéologie
Université de Bordeaux III (1991)
- (14) : S.TURGOOSE
Studies in Conservation, 27 (1982) 97-101
- (15) : S.TURGOOSE
Studies in Conservation, 30 (1985) 13-18
- (16) : A.L.MACKAY
Min. Mag., 32 (1960) 545-557
- (17) : K.C.CHANDY
Min. Mag., 35 (1965) 666-668

JOURNEE ICOM SFIIC Section Métal

DRAGUIGNAN 23 AVRIL 1993

LISTE DES PARTICIPANTS

Patricia ARNOULD-PERNOT

Ecole des mines
Parc de Saurupt
54042 NANCY Cedex
T. 83 57 42 35

Niccolo AMMANATI

EUROPA METALLI
Centro Ricerche
Piazzale Luigi Orlando
55052 FORNACI DI BARGA
ITALIE
T. (39) 583 70 91 37

Anne BEAUDOIN

Etudiante
5 rue Jules Vallès
75011 PARIS
T.(1) 40 09 00 67

Régis BERTHOLON

Conservateur-restaurateur
Groupe Valectra EDF
25 allée Privée
Carrefour Pleyel
93206 SAINT DENIS

Isabelle BIRON

Ingénieur L.R.M.F.
Palais du Louvre
75041 PARIS Cedex 01
T. (1) 40 20 56 52 p.5829

Florence CAILLAUD

Conservateur restaurateur
Labo Restauro Archeologico
Via del Pratello 65
BOLOGNA
ITALIE
T. (39) 51 55 31 01

Sabine CARPENTIER

55 rue de Hennin
1050 BRUXELLES
BELGIQUE
T. (32) 26 40 73 64

Stéphane CREVAT DE LA BOLLIERE

Conservateur restaurateur
ARLIAGE
30 rue de Brest
69002 LYON
T. 78 42 56 24

Françoise DOUAU

Conservateur restaurateur
Musée des Antiquités Nat.
22 rue St. Martin
T. (1) 42 72 25 35

Florence DUSSERE

Conservateur restaurateur
Musée Archéo. Départemental
Guiry-en-Vexin
95450 VIGNY
T. (1) 36 67 45 07

Jean DUBOS

Chef Fondeur
Fonderie de Coubertin
Domaine de Coubertin
78470 St.Remy Les Chevreuses

Michel FOLZAN

Conservateur restaurateur
L.A.M.
Av. du Général De Gaulle
54140 JARVILLE B.P 15
T. 83 56 01 42

Claude FORRIERES

Directeur
L.A.M.
Av. du Général De Gaulle
54140 JARVILLE B.P.15
T. 83 56 01 42

Joël FRANCOISE

Etudiant
20 rue Henri Ment
50100 CHERBOURG
T. 33 93 62 34

Agnès CONIN
Conservateur restaurateur
I.R.R.A.P.
21 rue des cordeliers
60200 COMPIEGNE
T. 44 20 20 24

Fredericke HERTEL
Wiesbaden Museum
Friederich Ebat Allée 2
6200 WIESBADEN
ALLEMAGNE
(49) 611 316 21 85

Tiziana IGLIOZZI
Conservateur restaurateur
Labo Restauro Metalli
Via Lago d'Iseo
03100 FROSIMONE
ITALIE
T. (33) 7 92 20 40

Stéphane LEMOINE
Conservateur restaurateur
ARC'ANTIQUE
26 rue de la Haute Forêt
44300 NANTES
T. 51 81 09 40

William MOUREY
Directeur
Labo de Conservation CNRS
19 rue F. Mireur
83300 DRAGUIGNAN
T. 94 68 11 23

Rabia OUAHMAN
Etudiante
26 rue J. Debrot
90300 OFFEMONT
T. 84 58 30 29

Silvia PAIN
Conservateur restaurateur
Service Archéo Départemental
des Yvelines
9 rue A. COYPEL
78000 VERSAILLES
T. (1) 39 02 78 78 p.30 90

Aziz HARCH
Chercheur URA 216
Labo de Corrosion ENSCP
11 rue Pierre et Marie Curie
75005 PARIS
T. (1) 44 27 67 21

Patrick PLISKA
Conservateur restaurateur
C.R.E.A.
Place A. Briand
38200 VIENNE
T. 74 85 19 00

André RAHARINAIVO
Chercheur
LCPC
58 Bd Lefèvre
75732 PARIS Cedex 15
T. (1) 40 43 50 48

Jacques REBIERE
Conservateur restaurateur
Labo de conservation CNRS
19 rue F. Mireur
83300 DRAGUIGNAN
T. 94 68 11 23

Margrit REUSS
Etudiante
38 Bd. Jean Jaurès
83300 DRAGUIGNAN
T. 94 68 11 23

Luc ROBBIOLA
Ingénieur CNRS
Labo de corrosion URA 216
11 r. Pierre et Marie Curie
75005 PARIS
T. (1) 44 27 67 21

Annick TEXIER
Etudes et recherches Métal
L.R.M.H.
Château de Champs sur Marne
29 rue de Paris
77420 CHAMPS SUR MARNE
T. (1) 60 05 01 45

Stéphane PENNEC
Conservateur restaurateur
LP3 Conservation
8 rue des Tanneries
21140 SEMUR EN AUXOIS
T. 80 96 64 09

Axel PEISS
Conservateur restaurateur
CREA
Place A. Briand
38200 VIENNE
T. 74 85 19 00

Lucie VORACEK
Etudiante
19 rue de la Miséricorde
14000 CAEN
T. 31 85 76 43

Sylvie WATELET
Conservateur du Patrimoine
SRMF
3 av. Rockefeller
78000 VERSAILLES
T. (1) 39 53 92 29

TABLE DES MATIERES

| | |
|--|-------|
| BERTHOLON, R., Corrosion du cuivre et de ses alliages lors d'un traitement de désinfestation par fumigation à partir de phosphine..... | p.1 |
| HARCH, A., ROBBIOLA, L. FIAUD, C. et SANTROT, M.H., Caractérisation des principaux types d'altération des objets anciens en plomb..... | p.15 |
| TEXIER, A., Dorure à la mixtion. Essais de vieillissements artificiels. Incidence des différents composants..... | p.33 |
| AMMANNATI, N. et IGLIOZZI, I., Restauration du monument équestre de Cosimo Ier à Florence..... | p.43 |
| GRIMALDI, G. et RAHARINAIVO, A., Protection cathodique des pièces en bronze: étude de faisabilité..... | p.63 |
| MOUREY, W., Traitement d'un canon par réduction cathodique sans apport de courant..... | p.73 |
| PENNEC, S., Restauration d'une statue en fonte de fer peinte..... | p.77 |
| ARNOULT-PERNOT, P., FORRIERES, C., MICHEL, H. et WEBER, B., Optimisation d'un traitement de déchloration d'objets archéologiques ferreux par plasma d'hydrogène..... | p.93 |
| Liste des participants..... | p.113 |