

Rédacteur:
Christian Degrigny
christian.degrigny@gmail.com
Adjoint de rédaction:
James Crawford
jamesbcrawford76@gmail.com

METAL *Consn*-info



Bulletin de Recherche sur la conservation-restauration du MEtal

Février 2008 **BROME C25**

Editorial

Dans ce nouveau BROME C, vous trouverez un résumé des derniers travaux menés au Laboratoire Pierre Süe sur la compréhension de la corrosion à long terme des aciers bas carbone, dans des conditions d'enfouissement anaérobies. Ce projet de recherche est la continuité des travaux présentés dans les BROME C 8, 9, 16, 20 et 21.

Un nouveau projet d'étudiant de la StABK (Stuttgart, Allemagne), concerne l'intéressante question du stockage des artefacts archéologiques ferreux à très basse température et les transformations observées.

Deux institutions, aux Pays-Bas et en Allemagne, collaborent pour étudier les anciennes techniques de production des casques à visage romains datés du I^{er} s. ap. J-C. Il est prévu d'analyser ces artefacts de manière à répondre aux questions abordées jusqu'à présent du seul point de vue théorique.

Vous trouverez également dans ce numéro un appel à collaboration pour une recherche destinée à comprendre la présence de traces superficielles de cuivre (métallique ou sous forme de produits de corrosion) sur des carreaux d'arbalètes médiévaux.

Nous profitons de l'occasion de cette parution de BROME C pour vous informer que Paul Mardikian a démissionné de son poste de 2nd point de contact pour les Etats-Unis. Dès maintenant il est engagé dans la préparation de la conférence METAL10 qui sera organisée par l'Ecole de la Science des matériaux et d'Ingénierie de l'Université de Clemson, et qui se tiendra à North Charleston en Caroline du Sud (Etats-Unis). Malte également n'a plus de point de contact.

Comme toujours, nous espérons que ce numéro vous intéressera et vous sera utile.

Le rédacteur





Christian DEGRIGNY

L'adjoint de rédaction

James CRAWFORD

(traduit par Marie-Anne Loeper-Attia et Nathalie Richard)


Nouveaux projets de recherche

-  Corrosion à très long terme d'acier bas carbone en milieu anoxique. 3
-  Keep cool? La congélation pour le stockage des fers archéologiques. 4
-  /  Les techniques anciennes de production des casques à visage romains du Ier s. ap. J-C. 5

Appel à collaboration

-  Un métal peut en cacher un autre... 6

Nouveaux projets de recherche

 Corrosion à très long terme d'aciers bas carbone en milieu anoxique (LPS / Andra / Programme ARCOR de l'ANR)

Cette thèse présente des applications dans le double contexte de la conservation *in situ* des objets enfouis et du stockage à long-terme des déchets radioactifs en France. Dans ces deux cadres, la compréhension des mécanismes de corrosion à très long terme des alliages ferreux en milieu anoxique permet de prévoir leur comportement en milieu enfoui afin de surveiller leur état de dégradation grâce à l'estimation des vitesses de corrosion. Dans ce contexte, quinze objets provenant de deux sites référents présentant des conditions anoxiques ont été analysés.

Afin de proposer un mécanisme de corrosion des alliages ferreux en milieu anoxique, il convient dans un premier temps de caractériser le système de corrosion (métal/produits de corrosion/milieu). Pour cela, une étude poussée des conditions d'enfouissement sur les sites archéologiques (pH, Eh, alcalinité, composition de l'eau de site) ainsi que des faciès de corrosion observés sur des coupes transversales sur les objets ferreux prélevés est réalisée à l'aide de techniques microfaisceaux (microspectroscopie Raman, microdiffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie). En parallèle, afin de localiser les sites de formation de réaction dans la couche de produits de corrosion, les objets sont immergés en milieu marqué au deutérium.

Les premiers résultats ont montré que le milieu d'enfouissement pour les deux sites archéologiques étudiés est essentiellement constitué de carbonates et de calcium. La caractérisation du système effectuée à l'aide de techniques microfaisceaux a révélé des faciès de corrosion contenant des phases carbonatées de fer(II) FeCO_3 et $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ associées dans certains cas à un liseré de magnétite Fe_3O_4 . Des zones contenant du soufre (jusqu'à 18% en masse) ont également été identifiées.

En outre, des objets archéologiques seront immergés en milieu deutéré avec un suivi électrochimique de la croissance de la couche de produit de corrosion. L'identification des sites de précipitation des phases deutérées permettra de proposer un mécanisme de corrosion en milieu anoxique.

Contacts : Mandana Saheb & Philippe Dillmann (LPS / Andra), Delphine Neff (LPS)

Financements : Andra et l'Agence Nationale pour la Recherche (ANR, programme ARCOR)

Nouveaux projets de recherche



Keep cool? La congélation pour le stockage des fers archéologiques (StABK)

Depuis les années 70, à Baden-Württemberg, on congèle les vestiges en fer pour ralentir ou stopper la corrosion. Il y en a maintenant 16 (!) tonnes dans les chambres froides du laboratoire de conservation-restauration récemment construit pour l'Office de protection des monuments nationaux (State Monument Protection Office, Landesdenkmalamt). En dépit de bons résultats sur un temps court, ces vestiges en fer ne semblent pas stables sur une période de plusieurs décennies. L'expérience de la conservation des fers dans les cabanes des chercheurs en Antarctique soulève également la question de la stabilité des corrosions du fer en-dessous du seuil de congélation de l'eau.

Pour tester la corrosivité du stockage par congélation à -20°C , nous avons préparé des échantillons faits d'un mélange de poudre de fer et de chlorure de fer tétrahydraté ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; voir Watkinson et Lewis dans Metal04 pour la méthode). Au-dessus de 19 % d'HR, ils forment de l'akaganéite à température ambiante. Le mélange simule le comportement d'objets en fer découverts en fouille lorsque sèche la solution chargée en chlorure de fer présente dans leurs pores. Thickett a mis au point une méthode pour estimer la quantité d'akaganéite contenue dans le mélange à partir de l'intensité de la bande spécifique FTIR (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) à 852 cm^{-1} [1]. Guggenheimer (conférence du Verband der Restauratoren (VDR) Beiträge, à paraître) a utilisé cette méthode pour tester l'efficacité d'un stockage d'objets en fer dans des sacs en plastique scellés dotés d'absorbants d'oxygène et d'humidité (système Mitsubishi RP-A).

Dans le cadre du programme d'étude « Conservation des objets » de l'Académie des Arts et du Design de Stuttgart (StABK) qui bénéficie d'une collaboration avec l'Institut de Chimie Inorganique de l'Université de Tübingen, nous avons placé des échantillons dans un congélateur pour analyser combien de temps met l'akaganéite pour se former. Les échantillons conservés pour comparaison à température ambiante et HR pas trop sèche ont pris une couleur brun-rouille typique après quelques jours d'exposition ; l'akaganéite a pu être détectée par FTIR. Bien qu'un léger changement de couleur (brun clair) ait été observé assez rapidement sur les échantillons congelés, aucun changement significatif dans le spectre IR n'a été constaté, même après 6 mois, indiquant donc l'absence d'akaganéite. Des analyses complémentaires seront faites au cours des prochaines années pour évaluer l'efficacité à long terme de cette méthode de stockage (très consommatrice d'énergie et chère).

Au cours du projet des objets ayant été congelés depuis des années seront également documentés afin d'évaluer leur état de conservation et la présence de toute trace de dommage.

1. Thickett, D. 2004, Analysis of iron corrosion products with Fourier Transform Infra-red and Raman spectroscopies, Infrared User Group Meeting 6, Florence (Italy). Pour obtenir une copie, merci de contacter D. Thickett (David.Thickett@english-heritage.org.uk).

Contact : Charlotte Kuhn (StABK)

Financement : sans financement externe.

Nouveaux projets de recherche



Les techniques anciennes de production des casques à visage romains du I^{er} s. ap. J-C (MHV-MK / RLB)

Ce projet germano-néerlandais de recherche archéologique (2006-2007) s'intéresse aux techniques antiques de production des casques à visage romains (casques de cavaliers) qui ont une valeur - culturelle et historique – particulière, comme ceux de Nijmegen, du Museum Het Valkhof, de Xanten, du Rheinisches LandesMuseum Bonn et du Regionalmuseum Xanten. Ces casques métalliques en fer faisaient partie des armements de guerre et de parade et constituent des découvertes exceptionnelles de cette période.

Ces casques comportent un masque figurant un visage humain. On les portait généralement lors des parades ou des spectacles de combat, mais aussi pendant les vrais combats. Le visage métallique ne servait pas seulement de protection ; il était destiné à éloigner l'ennemi et à lui faire peur à cause de son éclat métallique (argenté) et de son « regard » fixe. En plus des décorations faites de fines feuilles métalliques, ces casques extraordinaires et singuliers étaient pourvus de décorations spectaculaires réalisées avec du véritable crin de cheval (« perruques »).

En 1999 et en 2004, le Rheinisches LandesMuseum Bonn a déjà réalisé deux projets de recherche sur ce type de casque [1]. En raison des compétences et expériences particulières acquises, le musée Het Valkhof à Nijmegen a initié un projet de recherche commun aux deux institutions. L'objectif était de faire une recherche approfondie sur les casques à visage du I^{er} s. ap. J-C de Nijmegen et Xanten qui n'avaient pas encore été suffisamment étudiés.

Nous comptons déterminer les techniques de production des masques, préciser leur aire de circulation ainsi que les matériaux utilisés. De plus, des questions se posent concernant leurs lieux de production. Ces casques sont-ils produits localement ou importés? A quel niveau les techniques étaient-elles développées et peut-on parler de production "industrielle" ? Combien de temps fallait-il pour les fabriquer et à combien pouvait s'élever leur coût ? Quelles étaient les étapes de production ? Quelle était leur solidité et pouvaient-ils offrir une protection efficace aux cavaliers, pas seulement lors des parades et des spectacles, mais aussi pendant les véritables combats ?

En plus de ces questions, nous avons trouvé et analysé une colle romaine (mélange de bitume, de goudron végétal (goudron de pin ?) et de suif) utilisé pour coller de fines feuilles d'argent sur les casques en fer. C'est la première fois qu'un tel adhésif est observé.


Avec ce projet, nous espérons répondre concrètement aux questions qui n'ont été jusque là abordées que théoriquement.

¹ Meijers, R et Willer, F. *Hinter der silbernen Maske / Achter het zilveren masker*, eds. Museum Het Valkhof in Nijmegen and the Rheinisches LandesMuseum Bonn / Landschaftverband Rheinland (Rhineland), 2007, 111p. Peut être commandé au Museum Het Valkhof in Nijmegen ou au Rheinisches LandesMuseum Bonn (15€)

Contacts : Ronny Meijers (MHV-MK) et Frank Willer (RLB)

Financement : sans financement externe.

Appel à collaboration

 Un métal peut en cacher un autre... (*SADY*)

En 2007, nous avons conservé un ensemble de carreaux d'arbalètes en fer provenant du Château of Chevreuse. Des traces d'alliage cuivreux (métalliques ou mêlées aux produits de corrosion) ont été trouvées sur une grande partie de ces objets. Ces restes étaient dans la couche interne et/ou externe des carreaux. Nous aimerions savoir si d'autres collègues ont été confrontés à des observations similaires ou s'ils ont de la littérature à ce sujet. Les collègues ayant des idées sur l'usage ou la fonction de ces revêtements en alliage cuivreux sur des carreaux d'arbalètes peuvent nous contacter.

Contact: Silvia Païn (SADY)

Informations générales

Sites internet

- **ARTECH network**: http://server.icvbc.cnr.it/progetti_futuri/progetto_artech.htm. Réseau facilitant l'accès à différentes techniques d'investigations de biens culturels pour des professionnels de la conservation.
- **BIGSTUFF (Care of Large Technology Objects) 2004**: <http://www.awm.gov.au/events/conference/bigstuff/index.asp>
- **CAMEO**: site électronique contenant des informations chimiques, physiques, visuelles et analytiques sur plus de 10.000 matériaux historiques et contemporains utilisés en conservation, préservation et production d'objets artistiques, architecturaux et archéologiques. http://www.mfa.org/_cameo/frontend/
- **Cost Action G8: "analyses non-destructives et tests sur des objets de musées"**. <http://srs.dl.ac.uk/arch/cost-g8>. Les résumés et livrets des précédents séminaires peuvent être téléchargés tout comme les annonces des prochaines activités (missions scientifiques, dates limites, stages...)
- **Cost Action G7: Conservation d'objets par le laser** <http://alpha1.infim.ro/cost>
- **Cost Action D42: ENVIART (Chemical Interactions between Cultural Artefacts and Indoor Environment)**: www.enviart.org. La souscription est obligatoire (et gratuite) pour accéder à toute information.
- **e-Preservation Science**: <http://www.e-preservation-science.org>. publications en ligne sur la conservation.
- **European Cultural Heritage Network**: <http://www.echn.net/>. Réseau européen de professionnels oeuvrant dans le domaine de la conservation restauration.
- **ICOMAM**: Comité International des Musées et des Collections d'Armes et d'Histoire Militaire: <http://www.klm-mra.be/icomam>
- **IR et Raman pour le patrimoine culturel** : <http://www.irug.org/default.asp>
- **LabS-TECH réseau** <http://www.chm.unipg.it/chimgen/LabS-TECH.html>
- **Laboratoire Pierre Sue**: les thèses de doctorat du LPS sur l'altération d'objets archéologiques peuvent être téléchargés depuis le site <http://www-drecam.cea.fr/lps/> (en français) cliquer à « Archéomatériaux et prévision de l'altération ».
- **METALConsn**-info page d'accueil : <http://rsc.anu.edu.au/~hallam/METALConsn-info.html>

- **M2ADL** - Microchemistry and Microscopy Art Diagnostic Laboratory est maintenant disponible sur le site : http://www.tecore.unibo.it/html/Lab_Microscopia/M2ADL/
- **New York Conservation Foundation** : <http://www.nycf.org>
- **PROMET**: <http://www.promet.org.gr>
- **RESTAURACION METAL SUR AMERICA**: www.restauraciondemetales.cl
- **TEL (PhDs on line)**: <http://tel.ccsd.cnrs.fr/>
- **Groupe de travail Métal du Comité de Conservation de l'ICOM**
<http://icom-cc.icom.museum/WG/Metals/>
- **Online publications of Surface Engineering Journal** . numéro portant spécifiquement sur les métaux : **Surface Modification Issues in Art**, Volume 17, Issue 3, June 2001. Peut être téléchargé de:
<http://www.ingentaconnect.com/content/maney/se/2001/00000017/00000003;jsessionid=1xpmlw91522a3.victoria>)
- **ANDRA** (Agence Nationale pour la Gestion des Déchets RadioActifs)
http://www.andra.fr/interne.php3?publi=publication&id_rubrique=82&p=produit&id=5. Les documents suivants peuvent être commandés gratuitement sur le site: *Analogues archéologiques et corrosion* (in French only) and *Prediction of Long Term Corrosion Behaviour in Nuclear Waste Systems* (in English).

Futurs séminaires et conférences

- « **Holding it all together** »; **approches anciennes et modernes du collage, de la réparation et de la consolidation** (21-22 février 2008, Londres, UK) organisé par le British Museum. Contact : Janet Ambers ; science@thebritishmuseum.ac.uk
- **MetalEspaña '08** Conférence sur la conservation-restauration du patrimoine métallique (10-13 avril 2008, Madrid, ES) organisée par le Centre national de la recherche métallurgique (CENIM) CSIC et l'université autonome de Madrid (UAM). Pour plus d'information contacter congreso.metalespana08@cenim.csic.es or visit www.cenim.csic.es/metalespana08
- **8^{ème} réunion sur la qualité de l'air intérieur (IAQ2008)** (17-19 avril 2008, Vienne, AT) organisée par le Kunsthistorisches Museum. Pour plus d'information consulter le site suivant : www.khm.at/IAQ2008
- **Art 2008**, 9^{ème} conférence internationale (25-30 mai 2008, Jérusalem, Israel) sur les méthodes non destructives, microanalyses et préservation dans la conservation de notre environnement culturel et environnemental, organisé par Israel National Society pour NFT. Pour plus d'informations : www.isas.co.il/art2008
- **Les anciennes mines en Turquie et dans l'est du bassin méditerranéen** : AMITEM (15-21 juin 2008, Ankara, Turquie) organisé par l'institut d'études archéométallurgiques, université Bogazici, Istanbul (Turquie), le Deutsches Bergbau – Museum Bochum (D), l'institut d'archéologie, Londres (UK) et l'université Atilim, Ankara (Turquie). Pour plus d'informations voir le site web : <http://amitem.atilim.edu.tr>
- **3^{ème} congrès latino-américain sur la conservation du metal conservation** (10-16 novembre 2008, Mexico, Mexique) organisé par l'ENCRYM (Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía). Pour plus d'information, contacter Jannen

Contreras (jannencontreras@yahoo.com.mx) ou Maria Pilar Tapia Lopez (mariapilartapia@yahoocom.mx).

- **8^{ème} Conférence Européenne Conférence sur la Protection, la Conservation et l'Exposition du Patrimoine Culturel** (11-13 novembre 2008, Ljubljana, Slovénie) organisée par the National and University Library de Slovénie. Pour plus d'information : www.chresp.eu

- **CSA 2008: analyses mobiles pour le patrimoine culturel** (17-18 novembre 2008, Somerset, USA), séminaire organisé par John Scott (NYCF) et David Thickett (English Heritage). Pour plus d'information : <http://www.eas.org/pdf/Update.pdf> (search on heritage and preservation)

- **17^{ème} Congrès International sur le Bronze** (24-28 Mai 2009, Athènes, Gr) organisé par l'American School of Classical Studies à Athènes, le Center for the Ancient Mediterranean de l'Université Columbia, et l'Université d'Athènes. Pour plus d'information contacter Alessandra Giumlia-Mair (giumlia@yahoo.it).

Abréviations

IRA: Institut de recherche sur les archéomatériaux

LPS: Laboratoire Pierre Süe

MHV-MK: Museum Het Valkhof, Museum Kamstraat

NYCF: New York Conservation Foundation

RLB: Rheinisches LandesMuseum Bonn

SADY: Service archéologique départemental des Yvelines

StABK: Staatliche Akademie der Bildenden Kuenste Stuttgart

Contacts

Charlotte Kuhn / StABK (charlotte@charlotte-kuhn.de)

Ronny Meijers / MHV-MK (r.meijers@museumhetvalkhof.nl)

Frank Miller / RLB (frank.willer@lvr.de)

Silvia Païn / SADY (spain@cg78.fr)

Mandana Saheb / LPS/Andra (mandana.saheb@cea.fr)

Points de contacts nationaux pour le portail **METALConsn**-info

Afrique du Sud : Jaco Boshoff, archéologue sous-marin, Iziko Museums of Cape Town, Afrique du Sud.

Allemagne : Gerhard Eggert, responsable du programme « Object Conservation », Staatliche Akademie der Bildenden Künste, Stuttgart.

Argentine : Blanca Rosales, chercheur, CIDEPINT, La Plata

Australie : David Hallam, restaurateur en chef au Musée National d'Australie, Camberra

Belgique : Annemie Adriaens, professeur, responsable du groupe « Electrochimie et Sciences des surfaces » Université de Gand, Gand, et Gilberte Dewanckel, restaurateur à l'IRPA (Institut Royal du Patrimoine Artistique).

Bulgarie : Petia Penkova, restauratrice, National Academy of Arts, Dept de conservation-restauration, Sofia.

Canada : Judy Logan, restauratrice en retraite, Ottawa.

Chili : Johanna Theile, restauratrice et enseignante, Facultad de Arte – Universidad de Chile Las Encinas, Santiago du Chili.

Croatie : Goran Budija, restaurateur, Museum of Arts and Crafts, Zagreb.

Danemark : Karen Stemann Petersen, restauratrice, The National Museum of Danemark, Copenhague.

Egypte : Wafaa Anwar Mohamed, restauratrice, Giza.

Espagne : Emilio Cano, restaurateur, National Centre for Metallurgical Research, (CENIM), Conseil Espagnol pour la Recherche Scientifique (CSIC), Espagne.

Finlande : Eero Ehami, restaurateur, Maritime Museum of Finland, Helsinki.

France : Marie-Anne Loeper-Attia, restauratrice et enseignante assistante au département des restaurateurs, Institut National du Patrimoine, St Denis, Paris et Christian Degriigny, chercheur en conservation.

Grèce : Vasilike Argyropoulos, professeur assistant, Department of Conservation of Works of Art, Technological Educational Institution, Athènes.

Hongrie : Balazs Lencz, restaurateur en chef, Conservation Department, Hungarian National Museum, Budapest.

Italie : Paola Letardi, chercheur, Istituto per la corrosione marina dei metalli (ICMM), Gênes.

Maroc : Hind Hammouch, chercheur, Laboratoire d'Electrochimie, de Corrosion et d'Environnement, Faculté des Sciences, Université Ibn Tofail, Kenitra

Norvège : Douwte Van der Meulen, restauratrice et enseignante, Conservation Department, University of Oslo, Oslo.

Pays Bas : Ineke Joosten, chercheur en conservation, The Netherlands Institute of Cultural Heritage, Amsterdam.

Portugal : Isabel Tissot, restauratrice Portuguese conservation-restoration Institute, Lisbonne.

République Tchèque : Dusan Perlik, restaurateur, Museum of Central Bohemia, Roztoky.

Roumanie : Dorin Barbu, restaurateur, Brukenthal Museum Sibiu.

Royaume Uni : Catia Viegas Wesolowska, conservatrice-restauratrice, Victoria & Albert Museum, Londres et Mark Dowsett, physicien, Université de Warwick, Coventry

Russie : Andrey Chulin, restaurateur, The State Hermitage Museum, St Petersburg.

Suède : Helena Strandberg, restauratrice et chercheur en conservation independent, Göteborg.

Suisse : Valentin Boissonnas, restaurateur et enseignant, Haute Ecole d'Arts Appliqués, Arc, La Chaux de Fonds.

USA : John Scott, New York Conservation Foundation, New York
