

Rédacteur:  
Christian Degrigny  
[cdegrigny@mcr.edu.mt](mailto:cdegrigny@mcr.edu.mt)  
Adjoint de rédaction:  
James Crawford  
[jamesbcrawford76@yahoo.com](mailto:jamesbcrawford76@yahoo.com)  
[m.au](http://m.au)

**METAL**Consn-info



Groupe de travail Métal

## Bulletin de Recherche sur la Conservation-restauration du M<sup>E</sup>tal

Novembre 2003

# BROMECS

### Editorial

J'espère que l'été a été reposant (ou que l'hiver a été douillet pour nos collègues de l'hémisphère sud). J'espère également que vous êtes toujours prêt à poursuivre en étroite collaboration et de manière active vos différents travaux de recherche sur le métal. Des séminaires internationaux et nationaux sur la conservation-restauration du métal sont prévus cette année. L'un d'entre eux s'est déjà tenu à Bruxelles (voir ci-dessous). Nous essaierons de vous tenir informés sur les prochaines réunions/conférences lorsque celles-ci seront officiellement annoncées. Au niveau européen, les sujets de mémoire pour l'année universitaire 2003-2004 sont habituellement donnés en septembre-novembre. Certains sont présentés dans ce numéro. Autrement nous continuons notre découverte des projets financés par la Commission Européenne. (voir le projet EFESTUS). Dans ce numéro vous découvrirez également des résumés de travaux portant sur les soudures utilisées sur les métaux précieux et des problèmes de conservation-restauration relatifs à des objets base argent, cuivre ou fer. Deux résumés nous viennent de collègues russes. C'est un début et nous espérons recevoir d'autres contributions à l'avenir. Il est très dommage que nous ne recevions aucune contribution des continents africains et asiatiques. Toute suggestion pour inclure des professionnels actifs de ces lointaines contrées sera la bienvenue.

Tous les numéros du BROMECS sont désormais accessibles sur le site électronique d'ICOM-CC ([www.icom-cc.org](http://www.icom-cc.org) ou <http://icom-cc.icom.museum>) Pour ceux d'entre vous qui ne connaissent pas bien notre bulletin de recherche c'est l'occasion de découvrir nos huit premiers numéros et de peut-être trouver un sujet qui vous intéressent particulièrement. Afin de vous aider dans votre recherche nous avons mis à votre disposition la liste des résumés par sujet.

A partir de maintenant les correspondants nationaux vous informeront lorsque le nouveau BROMECS sera accessible sur le site électronique. Autrement le rôle des correspondants restera le même, en particulier la collecte des résumés qui me sont ensuite transmis. Tout résumé devrait en fait transiter via le correspondant national qui se charge d'une relecture préliminaire. Je demande à chacun de respecter cette règle qui permet de discuter entre personnes neutres de la qualité de chaque résumé.

La conférence internationale de Bruxelles: *Metals, conservation and research* qui s'est tenue entre les 24-25 octobre a été l'occasion de promouvoir le travail mené au sein du groupe de travail Métal. Le programme de la conférence peut être chargé à partir du site électronique de

l'Asociación de Restauradores sin Fronteras qui s'est chargée de son organisation ([www.restauradores-sinfronteras.org](http://www.restauradores-sinfronteras.org)). Les actes devraient être publiés dans un proche avenir. Nous vous informerons dès qu'ils seront disponibles. Une autre conférence est prévue en novembre. Elle se tiendra à Porto (voir la section information générale).et sera une autre opportunité de présenter notre travail mais cette fois-ci à la communauté des professionnels portugais.

La version anglaise du BROMECC a été relue et corrigée par James Crawford, conservateur-restaurateur d'objets australien qui travaille à l'IRRAP, France. En tant que ressortissant d'un pays de langue anglaise situé aux antipodes de l'Europe, James va apporter une autre vision au BROMECC. L'une de ses principales contributions est l'amélioration des textes en anglais afin qu'ils soient de lecture plus aisée. Ce travail a pour but d'éliminer toute ambiguïté présente dans les textes d'origine. Ceci devrait s'avérer utile tout particulièrement pour les membres qui pratiquent l'anglais comme langue étrangère. Ce travail deviendra systématique à l'avenir, l'objectif étant que le potentiel de communication du bulletin soit optimisé. Ce travail ne doit pas empêcher les éventuels contributeurs de revoir avec soin leur résumé, surtout si celui-ci a été traduit en anglais. Comme conservateur-restaurateur de métaux James participe également à la révision scientifique des résumés. Cette contribution gracieuse est grandement appréciée.

**Le rédacteur**

Christian Degriigny

**L'adjoint de rédaction**

James Crawford

## Sommaire

	page
<b>Projets de recherche en cours</b>	
 EFESTUS: Stratégies adaptées à la conservation-restauration d'objets archéologiques base cuivre des pays méditerranéens	4
 Examen et conservation-restauration de plaques en fer et de décors d'étoiles des portes de l'église de pèlerinage de St Jean de Nepomuk à Zelená Hora – Montagne Verte	5
 Réduction du ternissement de l'argent et protection contre la corrosion future	7
 Conservation-restauration du patrimoine culturel: la solution de l'acier inoxydable	8
 Recherche sur les possibilités d'élimination des soudures d'étain sur les objets en argent	9
 La collection de canons de la <i>Nottingham Galley</i> : Proposition d'enquête scientifique sur les raisons de l'effondrement d'un canon stabilisé après son dépôt en réserve	10
 Etude et conservation-restauration d'une sélection d'objets en fonte de cuivre	12
 Examen d'objets archéologiques pour l'évaluation des vitesses de corrosion moyennes et l'étude des mécanismes de corrosion sur le long terme des aciers bas carbone dans les sols	13
<b>Nouveaux projets de recherche</b>	
 Nettoyage laser des surfaces métalliques	14
 Objets métalliques dans les musées: expérimentation et mise en place d'un système d'évaluation de la conservation-restauration et de fiche de constat d'état sur la collection d'armure du «Palazzo Venezia», Musée National de Rome	15
 Restauration et conservation d'armes en acier damassé. Une étude de cas	16
 Les problèmes associés à l'utilisation ancienne de soudures plomb/étain pour réparer et restaurer des objets dorés	17
 Recherche sur le scellement des structures métalliques (sculptures) dans des socles en pierre	18
 Mise en place d'une méthode de diagnostic et de prévision phénoménologique de l'altération des matériaux ferreux du patrimoine sous l'effet de la corrosion atmosphérique	19
<b>Appels à collaboration</b>	
 Traitement thermique du fer archéologique	20
 Analyse d'objets anciens en verre, émail et métal	22

## Projet de recherche en cours



EFESTUS: Stratégies adaptées à la conservation-restauration d'objets archéologiques base cuivre des pays méditerranéens (CNR-ISMN)

L'objectif général du projet européen EFESTUS est d'identifier les causes de l'altération de groupes bien définis d'objets archéologiques base cuivre sélectionnés en fonction du contexte archéologique, de leur composition chimique et de leur structure.

A partir de cette base, des méthodes innovantes et traditionnelles proposées par les différents partenaires, seront utilisées pour restaurer et conserver les objets archéologiques. Ces méthodes devront au préalable être validées sur des alliages de référence base cuivre ayant une microstructure similaire à celle des alliages anciens.

Ce projet propose de mettre en place, valider et diffuser des approches adaptées destinées à ralentir/retarder les phénomènes de dégradation des objets archéologiques en bronze et à prévenir tout dommage futur dans les vitrines et les réserves des musées.

Les cinq objectifs scientifiques et technologiques du projet EFESTUS sont détaillés ci-dessous:

- Sélection de contextes archéologiques et d'objets en bronze représentatifs des différents phénomènes d'altération et identification des mécanismes de dégradation chimique et physique. Les objets archéologiques concernés sont soit des monnaies, des armes et des objets d'art de petites ou grandes dimensions en alliages Cu-Sn, Cu-Zn, Cu-Pb, Cu-Sn-Pb and Cu-Zn-Pb;
- Fabrication d'alliages de référence base cuivre ayant une microstructure similaire à celle des alliages anciens et dont la composition chimique correspond aux catégories suivantes : Cu-Sn, Cu-Zn, Cu-Pb, Cu-Sn-Pb and Cu-Zn-Pb;
- Mise en place et fabrication de matériaux de conservation-restauration adaptés utilisables pour chacun des phénomènes d'altération décrit;
- Sélection du matériau approprié selon les procédures de conservation-conservation;
- Mise en place d'un système d'information intégré permettant la communication, le contrôle et l'échange d'information entre les partenaires, les musées européens et méditerranéens et les instituts de conservation-restauration ; et
- Production d'un atlas contenant des informations physico-chimiques précises sur les objets base cuivre sélectionnés en relation avec les conditions d'enfouissement, les mécanismes d'altération et les méthodes de conservation-restauration.

Les institutions partenaires de ce projet se trouvent en Italie, Espagne, Grèce, Turquie, Jordanie, Tunisie, Algérie et Egypte.

**Contact:** Gabriel Maria Ingo (coordinateur - CNR-ISMN).

**Financement:** Programme INCO-MED. Commission Européenne

## Projet de recherche en cours

### Examen et conservation-restauration de plaques en fer et de décors d'étoiles des portes de l'église de pèlerinage de St Jean de Nepomuk à Zelená Hora – Montagne Verte (*NIPM*)

Les bâtiments de l'église de pèlerinage de St Jean de Nepomuk, construits par J.B. Santini, dans la Montagne Verte à côté de Žďár sur la rivière Sázava sont classés monument culturel national depuis 1995. Autour du périmètre de l'église baroque on trouve 5 portes doubles et 4 portes simples construites avec des encadrements en pierre. Après un examen préliminaire toutes les portes ont été reconstruites et restaurées dans l'esprit du bâtiment d'origine afin de préserver l'idéologie, les matériaux et la forme. L'objectif du projet était de proposer une protection à long terme des portes tout en respectant l'authenticité du traitement de surface originel. Une bonne communication entre les spécialistes impliqués dans le projet a été un préalable essentiel.

La couverture en plaques métalliques était fortement altérée (en certains endroits elle était minéralisée sur toute son épaisseur) et la finition de surface originelle était dégradée à 90% et recouverte de produits de corrosion. Des trous avaient été percés dans les plaques en fer forgé dont les bords n'étaient pas travaillés. Les étoiles décoratives qui sont également très corrodées sont faites de plaques plus épaisses que celles des portes. Des restes métalliques rappelant l'argent sont visibles sur les étoiles de grandes dimensions. Des restes similaires de métal jaune sont observés sur les étoiles de taille moyenne.

L'examen des plaques devait permettre de déterminer les couleurs originales des plaques métalliques des portes et le traitement de surface appliqué sur les étoiles décoratives (étamage, argenture, dorure). Lors de la recherche des couleurs des plaques on pensait que les portes avaient initialement été peintes en noir ou en vert. Des analyses d'échantillon prélevés à la surface des plaques ont montré que la couche la plus profonde était blanche et constituée de blanc de plomb. La couche couvrante était verte et contenait des pigments bleu-vert classiques telle la malachite. Une coupe réalisée sur une plaque de porte a confirmé qu'au sein de la stratigraphie les couches noires sont plus proches de la surface et ont ainsi été appliquées plus récemment. Après un sablage contrôlé des plaques métalliques, une fine couche noire adjacente à la surface a été observée. L'examen microscopique et par diffraction des rayons X d'échantillons de cette couche montre la présence de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et de Wüstite ( $\text{FeO}$ ). On pense que ces composés ont été formés lors du procédé de forgeage et font donc partie de la surface d'origine. D'autres analyses ont également été menées par fluorescence des rayons X et par spectroscopie en dispersion d'énergie associée au microscope électronique à balayage. On a ainsi confirmé la présence de plomb dans les coupes de la couche protectrice mais de faibles quantités d'étain ont également été décelées (89% Pb et 9% Sn). De l'argent a été détecté dans les coupes des échantillons prélevés sur les étoiles de grande et petite taille. La présence d'or a été révélée sur un échantillon de poudre prélevé sur les étoiles de taille moyenne.

Après consultation auprès des conservateur-restaurateurs il fut décidé que sur un total de 60 plaques de portes originales préservées, 10 pièces de 3 des doubles portes seraient restaurées. Les autres plaques seraient stockées dans les bâtiments et seraient conservées dans des conditions optimales dans un lieu fermé afin de ralentir toute altération future. De la cire fut appliquée afin de préserver les couches protectrices d'origine. La nature des plaques métalliques de remplacement fut choisie de telle sorte qu'elles puissent être travaillées et donc modifiées afin de bien s'incorporer au système final. Ces nouvelles plaques furent en fait forgées et leur surface déformée de telle façon qu'elles imitent visuellement les plaques fortement corrodées. Cette substitution massive des plaques d'origine fut menée en raison de

la forte altération des matériaux d'origine et de la charge importante lors de la remise en place dans la position initiale. Le système de peinture synthétique fut choisi pour sa durabilité et son rendu agréable. Le système de peinture a été appliqué sur une surface sablée avec soin et passivée avec une solution de tannates. La surface des étoiles a été également sablée, des mandrins manquant on été rapportés et ceux raccourcis complétés. Les étoiles de grandes et de petites dimensions ont été étamées (rapport 60% Sn – 40% Pb) et les restes de l'étain originel sur le côté intérieur des étoiles ont été maintenus. Les étoiles de dimensions moyennes ont été dorées à la feuille sur un système de peinture identique à celui utilisé pour les plaques.

**Contact:** Alena Havlínová (NIPM)

**Financement:?**

## Projet de recherche en cours

### Réduction du ternissement de l'argent et protection contre la corrosion future (UPR 15 / CNRS)

En raison de leur ternissement, les objets en argent exposés dans les musées peuvent être retirés. Afin d'éviter ce dommage ces objets sont régulièrement polis et protégés à l'aide d'un film transparent. Mais le nettoyage mécanique consomme l'argent métallique et le film protecteur modifie souvent l'apparence de surface. Ces pratiques de conservation-restauration ne sont donc pas satisfaisantes. Les objets peuvent être placés dans une vitrine hermétique, parfois en présence d'un inhibiteur en phase gazeuse, mais ce procédé ne peut être employé dans toutes les situations.

Nous proposons des méthodes innovantes pour faire face à ce problème. Des expériences ont été menées en quatre étapes: 1. Formation du ternissement initial. 2. Réduction cathodique de la couche ternie. 3. Traitement de surface pour réduire toute corrosion future et 4. Exposition à des tests de corrosion accélérée afin d'évaluer l'efficacité de la protection [1].

Le ternissement (50 to 100nm) des plaquettes d'argent pur poli est obtenu par immersion d'une heure en solution de sulfure de sodium  $\text{Na}_2\text{S}$  ( $10^{-2}$  mol/L). La couche ternie est ensuite réduite en solution de sesquicarbonate de sodium à potentiel ou courant imposés. Une fois le ternissement réduit, deux systèmes de protection furent testés : une membrane auto-formante (SAM) de thiol [2] déjà connue dans l'industrie électronique et un film électropolymérisé d'amino-triazole [3]. L'épaisseur du dernier est de quelques dizaines de nanomètres. Ces deux films sont complètement transparents et ne modifient pas l'aspect visuel des objets en argent.

Les cinétiques de formation du ternissement pendant l'étape initiale, la réduction du film terni et l'étape finale ont été suivies à l'aide du potentiel d'abandon, la microbalance électrochimique à quartz et des mesures de réflectance.

On a pu montrer que suite au ternissement la réflectance de la surface de l'argent passait de 100 à 25% et qu'elle revenait presque à 100% après l'étape de réduction électrochimique. La couche protectrice de thiol SAM donne de bons résultats. En effet seule une petite perte de la réflectance a été décelée suite aux essais de corrosion accélérée. Le film électropolymérisé d'amino-triazole n'a par contre aucun pouvoir protecteur.

La thiol SAM est un produit réversible qui peut être dissout dans de l'isopropanol pur.

1. Trachli B., Keddami M., Srhiri A. & Takenouti H., Corrosion Science., 44 (2002) 998
2. Evesque M., Keddami M. & Takenouti H., 8<sup>th</sup> International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research, May 2003, Nieupoort (Belgium)
3. Keddami M., Klein L., Takenouti H. & Trachli B., 15<sup>th</sup> International Corrosion Congress, paper n° 701, October 2002, Granada (Spain)

**Contacts:** M.C. Bernard, E. Dauvergne, M. Evesque, Michel Keddami, and Hisasi Takenouti (UPR 15 / CNRS)

**Financement:** Fonds CNRS. Ce travail a été mené dans le cadre du GdR "CHiMart

## Projet de recherche en cours

### Restauration du patrimoine culturel: la solution de l'acier inoxydable (LRMH)

Bien qu'ils ne soient pas visibles, presque tous les monuments historiques contiennent des éléments en alliage ferreux (fonte de fer ou acier), sélectionnés à l'origine pour donner une stabilité mécanique et soutenir la construction. Ces éléments ont effectivement joué ce rôle pendant une longue période. Cependant on les retrouve en assez mauvais état de conservation après quelques dizaines d'années ou même plusieurs siècles d'exposition aux intempéries. Dans beaucoup de cas l'altération ne se limite pas au métal. En effet les produits de corrosion formés étant volumineux et très oxydants, les autres matériaux environnants subissent d'importants dommages.

Afin de stopper tout développement de la corrosion ou pour des raisons de sécurité, le matériau altéré est dans certains cas bien spécifiques partiellement ou complètement remplacé. Cependant ce choix s'oppose à l'éthique de conservation du matériau d'origine. Les matériaux concernés sont les sculptures métalliques (en bronze, en plomb ou en tout autre alliage, soutenues intérieurement par des armatures en fer forgé); les sculptures en pierre (présentant des goujons en grand nombre) et les vitraux (maintenus en place par des tiges métalliques). L'acier inoxydable est utilisé de manière systématique comme matériau de substitution et bien que ses propriétés soient connues, l'utilisation des alliages commerciaux aux besoins de la restauration des monuments historiques est loin d'être correctement exploitée. Un programme de recherche a donc été mis en place par le « Cercle des Partenaires du Patrimoine » afin d'étudier ces problèmes. L'objectif principal du programme est de proposer des fiches techniques aux utilisateurs potentiels afin de les orienter correctement dans leur choix (type de matériau, assemblage et finition).

Une enquête a récemment été menée en collaboration avec des restaurateurs qui a eu pour but de détailler le choix, la nature de l'assemblage et les finitions à apporter à l'acier inoxydable comme matériau de substitution pour la restauration des monuments historiques. Afin de couvrir un domaine de choix le plus large possible, les expériences ont également été menées sur d'autres matériaux utilisés de manière courante par les restaurateurs comme le fer pur, l'acier, le laiton et les alliages fer-nickel, ces derniers étant recommandés dans le cas où un faible coefficient d'expansion est requis. Afin d'évaluer leurs performances, ces matériaux ont été testés dans les conditions suivantes :

- Seuls et en contact avec du cuivre, du zinc et du plomb:
  - exposition de plus de 3 ans au sommet de la cathédrale St Denis (banlieue de Paris, France) où préexiste un site de corrosion atmosphérique;
  - exposition de plus d'un an dans une chambre humide;
  - mesures électrochimiques: comportement actif/passif et couple galvanique
- En contact avec des produits de scellement (mortiers, résines etc.) utilisés couramment par les restaurateurs
  - exposition dans une atmosphère chaude et humide;
  - mesures électrochimiques, menées dans une solution d'extraction des produits de scellement
- En contact avec la pierre et les produits de scellement
  - exposition pendant plusieurs années au sommet de la cathédrale de Langres (France) (site connu pour ses variations climatiques remarquables);
  - exposition pendant 8 mois en chambre climatique (cycles allant de -10 to +60°C)

Les résultats ont montré le bon comportement de l'acier inoxydable dans les conditions décrites ci-dessus. Leur résistance générale à la corrosion est la meilleure de tous les matériaux testés. Cependant comme la résistance est due principalement aux caractéristiques protectrices de la couche passivante, on doit veiller à ne pas l'altérer lors du travail et de l'assemblage du métal, en particulier lors des travaux de soudure et lors de contamination ou de dommage de surface.

**Contacts:** Virginia Costa & Annick Texier (LRMH)

**Financement:** Cercle des Partenaires du Patrimoine / USINOR



## Projet de recherche en cours

### Recherche sur les possibilités d'élimination des soudures d'étain sur les objets en argent (ICN, RM)

Ce projet de dissertation de fin d'année a été présenté dans le n°5 du BROMECC. Le but était de répondre aux questions suivantes :

- Quels sont les changements microstructuraux provoqués au sein de l'argent traité avec une soudure à l'étain?
- Quelle est l'étendue de la diffusion de l'étain ou du plomb dans l'argent (et vice versa) et à quelle température ces phénomènes se produisent?
- Les soudures anciennes à l'étain peuvent-elles être éliminées ?
- Quel est parmi les traitements d'élimination de la soudure à l'étain celui qui occasionne le moins de dommage à la matrice base argent ?

A partir de la fin du Moyen-Age la soudure à l'étain sur argent lors de l'étape de fabrication était limitée aux travaux de réparation effectués soit par des restaurateurs, des orfèvres ou des bricoleurs. Le dommage occasionné à l'argent par la soudure apparaît au niveau de la surface qui semble dissoute ou rongée. La recherche menée dans le cadre de ce mémoire a eu pour but de déterminer les causes de ce phénomène.

Des essais de soudure à l'étain sur argent on montré qu'il existe une interaction limitée entre la soudure (50Sn-50Pb) et l'argent sterling. Il s'agit de la diffusion des différents éléments, de la formation d'un composé intermétallique ( $Ag_3Sn$ ) et de la dissolution de l'argent dans la soudure. La couche formée de  $Ag_3Sn$  ralentit la dissolution de l'argent dans la soudure. Cependant au-dessus de  $480^{\circ}C$ , le composé  $Ag_3Sn$  n'est plus stable et l'argent peut être facilement dissout dans la soudure. En refroidissant, des alliages (solutions solides) formés à partir de l'objet et de la soudure se forment.

Ainsi le problème de la corrosion argent/soudure observée est due à l'interaction entre la soudure (ou le composé intermétallique) et l'argent à des températures supérieures à  $480^{\circ}C$ . Les interactions sont basées sur des phénomènes préalables de diffusion et de pénétration qui sont suivis par la dissolution de l'argent et la formation de nouveaux alliages. Des essais préliminaires ont également été menés afin d'étudier les moyens d'éliminer la soudure à l'aide de méthodes chimiques. Mais des travaux complémentaires sont nécessaires afin de dresser d'éventuelles conclusions.

**Contacts:** Maickel van Bellegem, Bart Ankersmit (ICN) & Robert van Langh (Rijksmuseum)

**Financement:** ICN

## Projet de recherche en cours



La collection de canons de la *Nottingham Galley*: Proposition d'enquête scientifique sur les raisons de l'effondrement d'un canon stabilisé après son dépôt en réserve (HTACL, DCUoM & DMCUoM)

La *Nottingham Galley*, navire marchand anglais a sombré en décembre 1710 après avoir heurté l'île Boon au large de la côte du Maine (USA) [1]. L'équipage dut survivre pendant 24 jours dans des conditions effrayantes avant de s'abandonner au cannibalisme et d'être finalement sauvé. Neuf canons et un fragment de canon en fer furent récupérés de l'épave en 1995 par l'Etat du Maine afin de les protéger des pilliers d'épaves.

Les canons furent traités pendant 3 ans par réduction électrolytique en solutions alcalines (sesquicarbonate de sodium suivi d'hydroxyde de sodium). L'extraction des chlorures fut suivie tout au long de l'opération. Les canons furent ensuite cirés et transférés au musée de l'Etat du Maine en 1999 afin d'être stockés dans une réserve temporaire. Cette réserve était chauffée en hiver et pouvait devenir très chaude en été (33,9°C), le taux d'humidité relative grimpa à 88% avec des fluctuations quotidiennes de 24%.

Après 3 ans de stockage un des canons s'est fissuré en plusieurs endroits et trois autres canons ont commencé à montrer des signes évidents d'instabilité. De grandes quantités de produits de corrosion poudreux apparues au niveau des fissures du canon fortement altéré ont réagi positivement au test au nitrate d'argent. La surface du métal était couverte de gouttelettes sèches témoignant d'un phénomène de corrosion active. Ces observations nous ont conduit à penser que l'élimination des chlorures n'a été menée qu'incomplètement sur ces canons, entraînant sur l'un d'entre eux une réaction catastrophique aggravée par un stockage inadéquat. Afin de confirmer cette hypothèse une enquête scientifique et un programme de tests ont été préconisés par les auteurs de ce résumé [2].

Le premier travail a été de dépouiller les rapports de traitement afin de préciser la nature du traitement subi par chaque canon. On a alors découvert que les canons n'ont pas été traités individuellement. Ainsi les données sur les chlorures extraits (titration au nitrate mercurique) ne reflètent pas la concentration en chlorures pour un canon particulier mais pour deux, voire un plus grand nombre. De plus, il semble qu'il y ait un doute quant au bon contact électrique apporté au canon qui fait l'objet de nombreuses fissurations. Lors du forage du canon pour fixer le contact électrique aucune résistance métallique n'a été rencontrée au niveau de la tulipe. Ce canon était de toute évidence plus altéré que les autres. Enfin il n'y a aucune donnée quant aux conditions de la réduction électrolytique menée sur les canons.

Après réduction cathodique, les canons ont été rincés/immergés dans l'eau de ville pendant plusieurs jours puis immergés pendant plusieurs heures dans une solution d'acide tannique. On les a ensuite placés dans de la cire non fondue (probablement microcristalline), la cire et les canons étant chauffés par la suite pour que ces derniers s'imprègnent de cire fondue. La cire a été maintenue très chaude pendant plusieurs jours et des bulles de gaz et de vapeur se dégageaient des canons. On a ensuite laissé la cire se refroidir avec les canons à l'intérieur. La cire a alors été réchauffée afin que les canons puissent être dégagés. Cette étape visait à éviter que de la cire chaude se déverse d'un canon porté à haute température. Ainsi une partie de la cire en excès est restée au sein des canons ; l'idée étant que cette cire piégée dans l'âme donne une bonne tenue mécanique aux canons.

Notre deuxième travail a été de mener une recherche bibliographique sur les traitements de canons. Cette recherche a confirmé le fait que lors du traitement des canons la réduction électrolytique était la meilleure option si celle-ci était bien contrôlée. On a noté toutefois que la quantité de chlorures mesurée dans la solution de traitement ne reflète pas exactement la concentration résiduelle au sein du matériau. Il y a en fait très peu de données publiées sur le taux de chlorures résiduels considéré comme « inoffensif » au sein du fer archéologique. Ce

taux dépend beaucoup des conditions environnementales dans lequel l'objet est exposé ou stocké.

Notre dernier travail est en cours et il consiste à faire un constat d'état de chacun des canons. Nous allons commencer par forer le canon fissuré et évaluer ainsi le taux en chlorures résiduels par dissolution de l'échantillon prélevé. En parallèle nous préciserons la nature de la fonte de fer tout comme celle des produits de corrosion.

On espère qu'en comparant le taux en chlorures résiduels avec celui des autres canons (considérés comme stables) on soit à même de donner un taux en chlorures résiduels seuil représentatif d'un état de corrosion active. A partir de là on verra si le retraitement d'un canon sec (contenant toujours un taux X en chlorures résiduels) est une option envisageable pour assurer sa conservation à long terme. Finalement nous devons tester les autres canons et réfléchir au retraitement de l'ensemble de la collection ou à la définition de paramètres de stockage ou d'exposition appropriés afin de les maintenir aussi stables que possibles.

1. Warner, R., Part 1, "The Wreck of the *Nottingham Galley*", in *Boon Island*, by Kenneth Roberts. University Press of New England, 1996, pp. 3-21.
2. Carlson M.O. Bruce M.R.M. & Riess W.C., The *Nottingham Galley* cannon collection ca. 1710: A proposed scientific inquiry into the reasons a conserved iron cannon dramatically cracked into pieces in storage, in *Preservation of Heritage Artifacts of the NACE Northern Area Eastern Conference, Corrosion Control for Enhanced Reliability and Safety*, Ottawa, Ontario, Canada, September 15-17, 2003.

**Contacts:** Molly O'Guinness Carlson (HTACL), Dr. Mitchell R. M. Bruce (DCUoM) & Dr. Warren C. Riess (DMCUoM)

**Financement:** la fouille et le traitement ont été en partie pris en charge. Pour cette réévaluation du traitement l'auteur a déposé un dossier de bourse qui si elle est obtenue permettra de mener à bien ce travail.

## Projet de recherche en cours

### Etude et conservation-restauration d'une sélection d'objets en fonte de cuivre (VB/GACC)

En 2002, le bureau Vologda du Centre de conservation-restauration artistique Grabar et le dépôt du musée Cyrillo-Belozersky s'associèrent pour étudier et conserver-restaurer une sélection d'objets parmi la collection de petits objets en fonte de cuivre conservée dans le dépôt du musée.

La collection est constituée de 136 objets. Il s'agit d'icônes, d'icônes pliées accompagnées de fragments et de croix de crucifixion. Ces objets entrèrent dans la collection à des époques et selon des parcours bien différents. Une grande partie de ces objets sont décorés superficiellement (dorure, argenture et émaux etc.). De tels objets ne possèdent ni signature, ni marque de fabrication qui permettent de les situer géographiquement et de les dater. Cette collection ne fait pas exception. C'est pourquoi, lors de l'identification de tels objets, les caractéristiques typologiques extérieures (iconographie, style et épigraphie) sont normalement utilisées.

Dans le cadre du projet de collaboration il était prévu qu'une sélection de 20 objets soient étudiés de manière artistique et historique mais également sur la base d'examens physiques et chimiques. L'examen physique et chimique est habituellement mené pendant le travail de restauration. En ce qui concerne notre collection, ces examens ont été menés au laboratoire CNT (Centre des Nouvelles Technologies) de Saint-Petersbourg. Les recherches artistiques et historiques ont quant à elle été réalisées en archives.

Grâce à l'utilisation d'un microscope électronique à balayage (MEB) et à la microanalyse par sonde électronique, des informations qualitatives et quantitatives ont pu être obtenues sur les matériaux : composition, travail du métal pour la surface (argenture, dorure etc.), nature de l'émail et de tout autre décor de finition. En dehors de ces deux instruments, d'autres encore ont été utilisés :

- Spectromètre "Simultaneous semi-conductor" LINK AN-10000 utilisé pour l'analyse des éléments de base et
- Spectromètre "consécutif" MICROSPEC pour l'analyse des impuretés et des éléments traces.

Les examens physiques et chimiques nous ont permis de déterminer de manière plus précise des dates de fabrication de certains objets et de confirmer ainsi les hypothèses faites par les historiens d'art. De plus, il est possible à présent de classer certains groupes d'objets qui ont une composition ou des décors / finitions similaires.

Les premiers résultats sont prometteurs. Des recherches comparatives du même ordre sur l'ensemble de la collection nous permettraient certainement de dresser des conclusions générales.

**Contact:** Natasha Smirnova (VB/GACC)

**Financement:** Dépôt du musée Cyrillo-Belozersky

## Projet de recherche en cours ts

### Examen d'objets archéologiques pour l'évaluation des vitesses de corrosion moyennes et l'étude des mécanismes de corrosion sur le long terme des aciers bas carbone dans les sols (CEA, ANDRA)

Un système à barrière multiples est envisagé au niveau français pour le stockage des déchets nucléaires. Ces déchets seraient placés dans des containers métalliques déposés dans des sols argileux. Vu qu'il est envisagé que ces containers soient en acier bas carbone, il est essentiel de comprendre le comportement à la corrosion de ce matériau dans ce sol durant une période de plusieurs centaines d'années. Les données empiriques doivent être complétées par une approche phénoménologique. Cela implique la mise en place d'expériences de laboratoire et d'une modélisation des phénomènes qui doivent être validées et complétées par l'étude d'objets archéologiques. Cette thèse de recherche portait spécifiquement sur ce dernier aspect.

Afin d'atteindre notre objectif un protocole d'analyse a été mis au point: 40 objets archéologiques issus de 5 sites datés (du 2<sup>ème</sup> au 16<sup>ème</sup> siècles après JC) ont été étudiés sur coupes afin d'observer sur le même échantillon les différents constituants présents: le substrat métallique/les produits de corrosion/les éléments issus de l'environnement. Les produits de corrosion sont divisés en deux zones: la couche de produits denses (DPL) en contact avec le métal et le médium transformé (TM) constitué de produits de corrosion formés autour des minéraux du sol (grains de quartz etc.).

Le substrat métallique a été étudié selon une approche classique en sciences des matériaux (microscopie optique et MEB, spectroscopies en dispersion d'énergie et de longueur d'onde). On a ainsi vérifié qu'en dépit de leur hétérogénéité de structure et de composition tous les matériaux sont des aciers hypoeutectoides qui contiennent du phosphore jusqu'à 15% (en poids). Les produits de corrosion ont été analysés par les méthodes d'analyse local de microdiffraction sous radiation de synchrotron ( $\mu$ XRD) et de microspectroscopie Raman. Ces deux techniques complémentaires tout comme l'analyse de composition élémentaire ont été utilisées afin de caractériser les formes de corrosion. Pour la majorité des échantillons venant de 4 sites, les DPL sont constituées de goéthite contenant des granules de magnétite/maghémite. Pour les objets du 5<sup>ème</sup> site, un type de corrosion particulier a été identifié. En plus des autres produits de corrosion on a distingué une couche de sidérite qui est typique des sols gorgés d'eau contenant des débris de bois. De manière générale, les analyses menées dans le TM montrent que celui-ci est constitué de goéthite mal cristallisée par comparaison à la DPL. De plus dans la zone TM le taux élémentaire moyen en fer diminue progressivement du métal vers l'extérieur (où la concentration devient stable).

Afin de connaître le comportement des phases identifiées dans le sol humide, des données thermodynamiques ont été utilisées pour calculer leur solubilité en fonction du pH, du potentiel et de compositions différentes du milieu aqueux.

La première conclusion qu'on a pu tirer de ce travail est que la composition et la structure du matériau influent peu sur le comportement à la corrosion. A partir des résultats obtenus des hypothèses ont été formulées sur les mécanismes de corrosion des aciers hypoeutectoides au sein de l'environnement considéré. Le rôle des fissures au sein de la DPL au cours de l'enfouissement a été mise en évidence. De plus ces produits de corrosion développent dans le sol aqueux des phénomènes de dissolution-reprécipitation qui permettent d'expliquer la diminution progressive du taux de fer dans le TM.

Finalement des taux de corrosion moyens ont été mesurés sur la base des résultats analytiques et thermodynamiques. Ceux-ci ne dépassent pas 4  $\mu$ m/an.

**Contact:** Delphine Neff (CEA)

**Responsables de thèse:** Gérard Béranger (UTC) et Philippe Dillmann (CEA Saclay)

**Financement:** CEA & ANDRA

## Nouveau projet de recherche



### Nettoyage laser des surfaces métalliques (ISC)

Les monuments en alliages métalliques souffrent énormément de l'impact des polluants atmosphériques et de ce fait nécessitent régulièrement des opérations d'entretien et de nettoyage. Un projet de recherche a été mis en place en Allemagne afin d'évaluer de manière systématique l'interaction de l'énergie laser avec différentes surfaces métalliques. L'équipe animant le projet est constituée de chercheurs en conservation et d'experts laser de deux instituts Fraunhofer, de deux entreprises de restauration (pour la mise en place et le contrôle du transfert de compétence) et un groupe de recherche en sciences des matériaux directement associé à un département gouvernemental afin que des conservateurs du patrimoine exercent un contrôle sur les opérations de nettoyage. Le projet a commencé à la mi-2002 et se déroulera sur une période de 3 ans.

Les études portent spécifiquement sur l'ablation des dépôts superficiels formés en atmosphère intérieure ou extérieure comme les croûtes de corrosion, les revêtements de protection vieillis, les dépôts de poussière, les graffitis, les traces de peinture, les dépôts calcaires et la rouille. Les expériences vont se concentrer sur des problèmes de nettoyage non résolus pour l'instant sur le cuivre et les alliages de cuivre (bronze et laiton), le fer et les monuments dorés. Des tests préliminaires ont d'abord été réalisés sur des éprouvettes fondues et vieilles artificiellement et sur des substrats corrodés provenant d'originaux fondus. Les résultats seront transférés directement sur des monuments métalliques présentant des problèmes de surface comparables.

Les seuils d'altération et d'ablation, et les phénomènes d'altération des substrats sous-jacents qu'il est nécessaire de préserver (c.a.d. les patines recouvrant le cuivre et le bronze) ont été déterminés en faisant varier les paramètres laser. Ces paramètres sont le flux (rapport Energie du faisceau/surface de l'impact), le nombre intégral de pulses et la fréquence. En ce qui concerne les sources laser disponibles, les domaines de longueurs d'onde vont de l'UV au proche IR avec une mention spéciale pour les systèmes Nd:YAG ( $\lambda = 1064$  nm comme longueur d'onde de base, 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> harmoniques). Les mesures d'absorption de surface dans la région UV / VIS / IR complètent les études d'interaction.

En parallèle, les possibilités de nettoyage d'un système portable ( $\lambda = 1064$  nm) ont été confirmées lors d'essais appliqués sur des objets dans les ateliers de restauration. Sur la base des seuils définis sur les éprouvettes, des résultats prometteurs ont été obtenus sur des objets en cuivre, en laiton, dorés ou non et en partie pour le bronze. Pour ce dernier, la qualité du nettoyage dépend fortement de la composition de l'alliage et des propriétés de surface. Là où des résultats positifs ont été obtenus (dépôts de surface éliminés) la patine, le métal de base ou la dorure n'étaient pas affectés.


A présent, on réalise un examen comparatif entre des surfaces traitées au laser et des zones nettoyées à l'aide de techniques traditionnelles.

Les résultats du présent projet ont été présentés et publiés récemment dans les actes du colloque LACONA V (Conférence 'Lasers in the Conservation of Artworks'), qui s'est tenue en septembre 2003 à Osnabrück, Allemagne.

**Contacts:** Peter Mottner (ISC)

**Financement:** Fondation Allemande pour l'Environnement

## Nouveau projet de recherche

 Objets métalliques dans les musées: expérimentation et mise en place d'un système d'évaluation de la conservation-restauration et de fiche de constat d'état sur la collection d'armure du «Palazzo Venezia», Musée National de Rome (ICR)

Au cours de l'année 2001, le Ministère du Patrimoine Culturel a publié des « Recommandations sur les critères technico-scientifiques et sur la gestion et le développement de standards dans les musées ». Ces recommandations définissent les standards de qualité minimaux que chaque musée italien devrait adopter. Selon ces recommandations, chaque musée devrait disposer d'un système de fiche de données pour l'évaluation de l'état de conservation et pour le constat d'état des collections.

Dans le cadre de leur mémoire de fin d'étude de l'école de formation en conservation-restauration de l'Instituto Centrale del Restauro (ICR), Marta Giommi et Sara Sgarzi testent actuellement un tel système de fiche de données (déjà créé) dans quelques unes des réserves d'un musée national présentant des collections historiques (collection Odescalchi d'armes et d'armures. Ce travail expérimental de mise en pratique du système de fiche de données doit conduire à développer un outil pertinent permettant de programmer et de gérer des stratégies de conservation au sein des musées.

Comme ce système de fiche de données est organisé en deux niveaux de classement (le second étant plus élaboré que le premier), le constat d'état des collections inclut, au premier niveau, un constat basé sur une méthodologie statistique et l'utilisation d'un classement commun pour tous les types de collection. Au second niveau, différents modèles pour le constat de chaque type d'objets de la collection devraient être développés.

Pour ce second niveau de documentation, un modèle pour les objets métalliques sera testé (il est prévu que ce modèle fonctionne également pour les matériaux composites base métal). Il devrait comporter toutes les informations nécessaires à la bonne connaissance de l'objet et de ses conditions de conservation (données historiques, matériaux, techniques, condition de conservation, traitements de conservation-restauration requis et conditions de stockage/d'exposition/d'utilisation).

Afin de remplir la fiche de données un lexique technique prédéfini sera fourni permettant d'assurer la collecte homogène de données nécessaire à tout travail comparatif entre objets de la collection. Comme un lexique commun standard pour les techniques des objets métalliques et la description des conditions de conservation fait toujours défaut, un dictionnaire illustré sera réalisé afin de faciliter la prise de données.

Nous sommes conscients de la vaste portée de ce travail et de sa complexité mais nous espérons qu'il deviendra le point de départ indispensable d'études ultérieures. Pour atteindre ce but, nous cherchons à mettre en place un système de fiches de données de conservation standard pour les musées italiens et une terminologie technique de conservation des métaux standard qui pourraient être utilisées sans ambiguïté par tout professionnel.

**Contact:** Bianca Fossà (ICR)

**Etudiants:** Marta Giommi & Sara Sgarzi

**Financement:** pas de financement externe

## Nouveau projet de recherche

### Restauration et conservation d'armes en acier damassé. Une étude de cas (ICR)

Ce mémoire de fin d'études mené par Fabiana Cangià dans le cadre de l'obtention de son diplôme de l'Istituto Centrale del Restauro (ICR) vise à mettre en lumière et à définir quelques uns des aspects liés à la conservation d'armes en acier damassé. Le premier problème est la définition même de l'acier damassé : sa signification, son développement historique et technologique, ses caractéristiques physico-chimiques, les processus d'altération dont fait l'objet ce matériau qui est aussi célèbre que mal connu.

L'étude comportera ensuite une recherche bibliographique sur les traitements de conservation-restauration menés sur une telle variété d'objets en considérant les différentes typologies et les différents matériaux. Les traitements les plus couramment employés seront considérés à la fois d'un point de vue éthique et du point de vue de leur efficacité.

L'ensemble de ces connaissances nous permettra enfin de traiter un sable indo-musulman du 18<sup>ème</sup> siècle de l'Armurerie Royale de Turin. Ce sable représente une étude de cas intéressante non seulement en raison de la précieuse lame en acier damassé fabriquée en Inde mais du fait de la présence de nombreux autres matériaux (or, argent, dorure, jade, textile, cuir et bois) qui vont demander des traitements adaptés.

**Contact:** Stefano Ferrari (ICR)

**Etudiante:** Fabiana Cangià

**Financement:** pas de financement externe



## Nouveau projet de recherche



### Les problèmes associés à l'utilisation ancienne de soudures plomb/étain pour réparer et restaurer des objets dorés (HA/RAFA)

Les soudures sur les objets dorés sont habituellement réalisées à partir de soudures dites dures. En raison de dommages occasionnels comme le bris de parties délicates, ces objets ont souvent été réparés à l'aide de soudures plomb/étain qui coulent aisément du fait de leur bas point de fusion. Dans certains cas, ces soudures ont également d'autres éléments d'addition tels le bismuth ou le cadmium. Mais ces soudures endommagent le métal précieux en raison de la diffusion des éléments de la soudure. De plus comme les soudures plomb/étain n'ont pas une aussi bonne tenue mécanique que les soudures dures (à haut point de fusion) elles doivent être renouvelées régulièrement causant ainsi de nouveaux dommages.

On ne sait pas exactement comment la soudure plomb/étain peut endommager l'alliage en or par diffusion et quel métal au sein de la soudure initie ce phénomène. Par ailleurs le fait de ressouder un objet doré avec une soudure plomb/étain pose des problèmes déontologiques. En effet le point de soudure peut être considéré comme réversible si on le chauffe suffisamment mais la diffusion de la soudure dans le métal de base ne l'est pas et les éléments de la soudure diffusent toujours plus profondément dans l'objet à chaque opération de chauffe.

L'objectif de ce travail de fin d'études est tout d'abord d'établir un inventaire de tous les dommages possibles occasionnés par les éléments d'alliage présents dans la soudure plomb/étain. A partir de ces résultats nous étudierons des alternatives à l'utilisation de telles soudures tout comme d'éventuels protocoles afin de les éliminer et les remplacer par des soudures appropriées.

Le mémoire comportera;

- Un point historique et analytique sur les soudures plomb/étain et leur utilisation dans le passé sur des objets en or (étude des recettes de soudures et de flux utilisés);
- Un examen des dommages occasionnés à l'or au cours de l'utilisation de soudures plomb/étain et plus particulièrement de la manière dont ces éléments diffusent dans le métal. A cette fin un certain nombre d'échantillons seront préparés. La première série sera utilisée pour l'étude de la diffusion de différents alliages de soudures au sein d'une couche d'or jaune de 18 carats en fonction de la température et du temps de chauffe ;
- Un point sur les différentes méthodes d'élimination de soudures plomb/étain utilisées dans le passé ou à l'heure actuelle et sur les meilleures techniques que les restaurateurs peuvent utiliser pour résoudre le problème. Ce travail peut être réalisé par voie mécanique, chimique ou galvanique. Les résultats seront estimés sur une deuxième série d'échantillons au travers du dommage occasionné et de l'efficacité du nettoyage obtenu ;
- Une description d'autres traitements de réassemblage. Des tests menés avec des adhésifs de forte résistance comme les systèmes epoxydiques semblent prometteurs.

Afin de mener à bien ce travail, le département de Chimie de l'Université d'Anvers (UoA) mettra à disposition ses microscopes optiques, son microscope électronique à balayage associé à un spectromètre à dispersion d'énergie (MEB-SDE) et son spectromètre à microfluorescence X. Ce projet sera suivi par Patrick Storme et co-suivi par Thessa Goossens (Hogeschool Antwerpen). Le sujet a été proposé à l'origine par Dr. Jack Ogden d'Hildesheim que nous souhaitons remercier. Dr Jack Ogden suivra également ce travail.

Nous sommes toujours à la recherche de références anciennes de recettes utilisées pour éliminer les soudures plomb/étain. Toute information transmise par les membres du groupe Métal sera appréciée.

**Contact:** Dietlinde Peeters (étudiante, Département de conservation-restauration, HA/RAFA)

**Financement:** pas de financement externe

## Nouveau projet de recherche



### Recherche sur le scellement des structures métalliques (sculptures) dans des socles en pierre (HA/RAFA)

Au cours de la restauration de sculptures métalliques on constate souvent que les armatures et renforcements fixés au socle sont en très mauvais état. Les données sur les techniques efficaces et les matériaux de restauration ou de remplacement à utiliser font défaut.

L'objectif de ce travail de fin d'études est de faire le point sur les matériaux de scellement utilisés par le passé mais également à l'heure actuelle pour fixer les tiges métalliques au sein du socle en pierre. Ces matériaux sont par exemple des mortiers, du plomb, du soufre et diverses résines.

On s'intéressera particulièrement à l'utilisation du soufre qui est rarement documenté et sur celle des alliages qui augmentent de volume en refroidissant.

Les différents matériaux seront testés du point de vue de leurs propriétés physiques mais aussi de celui de leur compatibilité avec à la fois le socle en pierre et les renforts en acier inoxydable. Les propriétés physiques seront testées à l'aide du test d'étirement (mesure de la force de résistance du matériau) et par vieillissement mécanique artificiel. La compatibilité des matériaux avec l'acier inoxydable sera mesurée à l'aide de courbes de polarisation électrochimique.

Ces essais devraient nous permettre de définir les matériaux et les techniques de fixation susceptibles de minimiser les effets secondaires lors du rescellement dans les socles en pierre.

Ce projet est mené en collaboration entre le département de conservation-restauration de la Hogeschool d'Anvers (Patrick Storme, chef responsable de la section de restauration du métal) et le département d'Engineering Industriel (Ing. Dirk Anthierens).

L'auteur de ce résumé est à la recherche de toute information ou expérience relative aux méthodes de fixation des sculptures sur socle en pierre et aux matériaux de scellement utilisés.

**Contact:** Elke Otten (étudiante, département de conservation-restauration, HA/RAFA)

**Financement:** pas de financement externe

## Nouveau projet de recherche

**Mise en place d'une méthode de diagnostic et de prévision phénoménologique de l'altération des matériaux ferreux du patrimoine sous l'effet de la corrosion atmosphérique (LRC CEA/CEA/CNRS – LRMH/C2RMF)**

La corrosion atmosphérique du fer utilisé dans les bâtiments historiques, les statues et tout autre objet patrimonial est un problème capital. On s'intéresse en particulier à l'évaluation de la vitesse de corrosion, à savoir si le fer est plus ou moins passivé par la couche de produits de corrosion formée en surface. Cette évaluation est liée à la prise de décision quant à la restauration éventuelle. L'examen sûr du comportement à la corrosion atmosphérique d'un objet en fer permettrait à la fois de faire des économies lorsque la restauration ne s'avère pas nécessaire et de décider sur des bases solides de réaliser des travaux de restauration lorsque la structure métallique est en danger. Un programme de 2 ans intitulé « Compréhension des mécanismes de corrosion et soutien à l'évaluation des vitesses de corrosion et à la prédiction du comportement » a été déposé auprès du Ministère de la Culture Français qu'il l'a accepté.

Ce projet divisé en deux phases sera mené en partenariat entre les institutions et laboratoires gouvernementaux suivant: le LPS CEA/CNRS; l'IRAMAT CNRS; le LRMH; le C2RMF; le LADIR CNRS; et l'ICMCB. La première phase porte sur la compréhension du cycle humide/sec qui initie la corrosion atmosphérique du fer et qui est lié à la nature de l'électrolyte qui se condense sur la surface du fer. Ce mécanisme proposé par Evans et Strattmann suppose qu'au tout début du cycle les produits de corrosion eux-mêmes jouent un rôle dans la corrosion du fer. Ce point essentiel et d'autres encore doivent être vérifiés expérimentalement avant de proposer un modèle du cycle de corrosion. La deuxième phase principale de l'étude porte sur l'évaluation de la vitesse de corrosion. Du fait que les produits de corrosion et en particulier les deux phases principales :  $\alpha$ -FeOOH goethite, et  $\gamma$ -FeOOH lepidocrocite, sont impliquées dans les mécanismes de corrosion, le rapport de ces phases pourraient refléter la réactivité de la couche de corrosion, c.a.d. la vitesse de corrosion.

Des échantillons historiques bien datés seront étudiés afin de déterminer l'évolution du rapport  $\alpha/\gamma$  et de le relier avec le comportement électrochimique de la rouille. De plus des alliages ferreux de référence seront exposés à différentes atmosphères sur des sites où les paramètres atmosphériques sont mesurés et étudiés.

Certains éléments présents dans l'environnement (chlore, soufre) ou comme impureté dans les matériaux (cuivre, phosphore) et ayant un effet connu sur la corrosion atmosphérique du fer seront considérés dans un deuxième temps.

**Contacts:** Philippe Dillmann (LRC CEA/CEA/CNRS) & François Mirambet (LRMH/C2RMF)

**Financement :** Programme national de recherche sur la connaissance et la conservation des matériaux du Patrimoine Culturel. Financement du Ministère de la Culture.

## Appels à collaboration



### Traitement thermique du fer archéologique (DC/OCM – DSC)

Ce travail de fin d'études de l'Ecole de Conservation-restauration de Copenhague vise à étudier le traitement thermique du fer archéologique (dans le langage courant « revenu »). En bref, ce traitement consiste à traiter le fer archéologique par chauffage dans un four afin d'extraire les chlorures.

L'utilisation de cette méthode au Danemark remonte à 1858 lorsque Mauritz Rasmussen Schmidt commença à l'expérimenter au Musée Danois de la Défense (Tøjhusmuseet) pour le traitement de vestiges marins. Ce travail fut poursuivi à partir de 1867 au Musée National par Steffensen et Rosenberg qui lui apportèrent certaines modifications. La méthode est toujours utilisée aujourd'hui, bien que d'autres protocoles de traitement soient étudiés et utilisés au Danemark (voir n°1 du BROMECC, Lars Andersen et. al).

La méthode standard consiste à chauffer progressivement le four avec les objets jusqu'à atteindre 800°C et de le maintenir à cette température pendant 20h et plus. L'atmosphère utilisée est soit neutre (azote) ou réductrice (mélange azote/hydrogène ou hydrogène pur). L'objectif est d'amener les chlorures à l'état gazeux afin de les éliminer rapidement. Après le traitement les objets sont habituellement imprégnés de cire. Il s'agit donc d'un traitement de stabilisation de fers présentant une corrosion active.

La méthode est critiquée pour être destructive et pour modifier la microstructure du fer, détruisant ainsi toute information métallurgique qui est capitale pour la compréhension des techniques de fabrication. Bien que pour parer à ce problème des échantillons puissent être prélevés au préalable et que des objets puissent être laissés non traités et stockés à sec, cette méthode nécessite d'être optimisée.

Ce travail a pour but de mettre en lumière les avantages et les inconvénients de la méthode et surtout de minimiser les inconvénients en jouant sur les différents paramètres (température, pression ; temps de chauffage etc.), en suivant la vitesse d'extraction des chlorures et l'effet sur la microstructure du fer. De plus, une méthode de suivi du procédé est en cours de développement.

Suite à ce résumé vous trouverez un questionnaire afin de mener une enquête sur les traitements de stabilisation utilisés sur les fers archéologiques. Nous sommes particulièrement intéressés par toute expérience passée ou présente de votre département dans l'utilisation des procédés thermiques pour le traitement de stabilisation du fer archéologique ou par les arguments qui ont présidé au rejet de cette option au profit d'une autre.

Veillez donner vos réponses en vous référant au numéro de question indiqué et adresser celles-ci à l'adresse indiquée ou par courrier électronique en document joint à l'adresse suivante: [jaa@odmus.dk](mailto:jaa@odmus.dk). N'oubliez pas d'indiquer vos coordonnées : institution, nom et adresse etc.

**Contact:** Jens Gregers Aagaard (DC/OCM)

**Financement:** pas de financement interne

## **Questionnaire**

### **Utilisez-vous le traitement thermique sur les fers archéologiques?**

#### **Si oui**

1. Disposez-vous d'un four?
2. Si non, où réalisez-vous vos essais ?
3. Avez-vous des critères quant au types d'objets que vous chauffez?
4. Avez-vous des critères quant au déroulement du traitement?
5. Comment traitez-vous le fer avant de le chauffer?
6. Pourriez-vous donner une description du traitement thermique?

#### **incluant**

- a. l'atmosphère utilisée
- b. la durée du procédé
- c. le temps de maintien à la température maximale
- d. la courbe de température en fonction du temps
- e. dans le cas où elles sont réalisées, les mesures effectuées et le contrôle au cours du traitement

N'hésitez pas à rajouter tout commentaire supplémentaire sur chaque paramètre

7. Comment apparaît le fer suite au traitement?
8. Quelle est votre évaluation de la méthode et votre expérience de celle-ci?

#### **Dans le cas où vous n'utilisez pas cette méthode**

9. Quelle en est la raison?
10. Comment traitez-vous vos objets en fer présentant une corrosion active?

Réponse à adresser à:

Jens Gregers Aagaard  
Dept. of Conservation, Odense City Museums  
Claus Bergs Gade 3  
5000 Odense C  
Denmark  
Tel: +45 65 51 46 84  
E-Mail [jaa@odmus.dk](mailto:jaa@odmus.dk)

## **Appels à collaboration**



### Analyse d'objets anciens en verre, émail et métal (RD/SHM)

Par ce résumé j'espère pouvoir entrer en contact avec des chercheurs travaillant dans les domaines de l'analyse des matériaux, des technologies anciennes, des processus de corrosion et d'altération des objets anciens en verre, émail et métal.

Comme spécialiste travaillant sur la conservation-restauration des objets en métal et en émail, je suis impliqué dans des travaux de recherche liés aux technologies anciennes de l'émaillage et les nouveaux matériaux comme les nouvelles méthodes utilisées dans la conservation et la restauration des cadrans de montre émaillés et d'objets de bijouterie.

Le thème général est de comparer les mécanismes de corrosion du verre et des métaux. Forte de mon expérience après de nombreuses années d'observations et d'expérimentation, je suis arrivée à la conclusion que les structures des verres et des métaux pourraient être regardées comme deux modèles de structure opposés de l'état solide. De ce fait les études des processus de corrosion des métaux et des verres pourraient être complémentaires.

Ceci étant dit, des recherches théoriques de fond et un travail pratique conséquent sur les interrelations entre la structure des matériaux et les processus de corrosion obtenus sont nécessaires si l'on veut comprendre réellement l'altération du verre et du métal. Ceci nous permettrait d'avoir de vraies approches scientifiques aux problèmes de conservation-restauration posés par les objets en verre, en métal et en métal émaillé.

J'ai rassemblé et préparé une collection d'échantillons de métaux et de verre pour de telles expertises.

Un groupe de chercheurs disposant d'un MEB-SDE m'a aidé pour ce travail. Et nous serions prêts à rejoindre, soutenir ou organiser un programme utilisant cet équipement afin de mener des travaux d'analyse nécessaires pour l'étude des technologies anciennes des métaux, du verre et du métal émaillé.

J'apprécierais beaucoup de recevoir votre opinion sur les possibilités de poursuivre ce travail et sur les moyens financiers nécessaires pour mener nos examens.

**Contact:** Marina Kozlova (RD/SHM)

## Informations générales

### Séminaires et conférences à venir

- **Alliages métalliques, Recherche et Conservation-restauration** (13-14 novembre 2003, Porto, Portugal). Séminaire organisé par le Laboratoire de conservation-restauration du Département des Sciences et des Techniques du Patrimoine de l'Université de Porto. Pour plus d'informations s'adresser à Paula Menino Homem ([pmeninoh@clix.pt](mailto:pmeninoh@clix.pt))
- **Interêts des techniques d'analyses non-destructives à la connaissance des objets de musées** (08-10 janvier 2004, Bighi, Kalkara, Malte). Séminaire organisé par l'Action COST G8, le Centre de Restauration de Malte et l'Institut de Maçonnerie et de Recherche en Construction (Université de Malte). Pour plus d'informations s'adresser à Christian Degrigny, DSL, MCR, Kalkara ([cdegrigny@mcr.edu.mt](mailto:cdegrigny@mcr.edu.mt)) et consulter <http://srs.dl.ac.uk/arch/cost-g8>
- **“Structurer le groupe de travail 3 (Processus de dégradation, de corrosion et de vieillissement) de l'Action COST G8”** (13-14 février 2004, Wertheim-Bronnbach, Allemagne). Séminaire organisé par l'Action COST G8 et le Fraunhofer-Institut für Silicatiforschung. Pour plus d'informations s'adresser à Christian Degrigny ([cdegrigny@mcr.edu.mt](mailto:cdegrigny@mcr.edu.mt))
- **Philosophie, déontologie, histoire et mécanismes du nettoyage**, Réunion annuelle de l'Institut Américain de Conservation (AIC) (09-14 juin 2004, Portland, Oregon). Session organisée par le groupe Objet. Pour plus d'informations s'adresser à Alice Paterakis ([alicepaterakis@yahoo.com](mailto:alicepaterakis@yahoo.com))
- **Séminaire sur la conservation-restauration et la corrosion des objets archéologiques** (14 Septembre 2004 -Nice (France). Session organisée au sein du congrès EUROCORR 2004 (12-16 septembre 2004) par Philippe Dillmann, CEA & Gérard Béranger, UTC. Les articles présentés au cours du séminaire seront publiés dans les actes du colloque EUROCORR 2004 (CD-ROM). Les résumés doivent être soumis par voie électronique à l'adresse suivante: [www.scifrance.org/congres/eurocorr2004](http://www.scifrance.org/congres/eurocorr2004). Date limite: 16 janvier 2004.

### Abréviations et sigles

**ANDRA**: Agence pour la Valorisation des Déchets Radioactifs  
**CEA**: Centre d'Etudes Atomiques  
**CNR-ISMN**: Consiglio Nazionale delle Ricerche - Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati  
**COST**: European Cooperation in the field of Scientific and Technical Research  
**CNRS**: Centre National de Recherche  
**C2RMF**: Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France  
**DC/OCM**: Department of Conservation, Odense City Museums  
**DMCUoM**: Darling Marine Center, University of Maine  
**DSC**: Danish School of Conservation  
**DCUoM**: Department of Chemistry, University of Maine  
**EC or EU**: European Commission or European Union  
**HA / RAFA**: Hogeschool Antwerpen / Royal Academy of Fine Arts  
**HTACL**: Head Tide Archaeological Conservation Laboratory  
**ICMCB**: Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux  
**ICN**: Instituut Collectie Nederland  
**ICR**: Istituto Centrale per la Restauo  
**IRAMAT**: Institut de Recherche sur les Archéomatériaux  
**IRRAP**: Institut de Restauration & de Recherches Archéologiques et Paléométallurgiques

---

**ISC:** Fraunhofer Institute for Silicate Research  
**LADIR:** Laboratoire de Dynamique Interaction et Réactivité  
**LRC:** Laboratoire de Recherche Correspondant  
**LRMH:** Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques  
**MCR:** Malta Centre for Restoration  
**MEB:** Microscope Electronique à Balayage  
**NIPM:** National Institute for the Preservation of Monuments  
**RD/SHM:** Restoration Department / State Hermitage Museum  
**RM:** Rijksmuseum  
**SDE:** Spectroscopie en dispersion d'Energie  
**UPR 15:** Unité Propre de Recherche "Physique des Liquides et Electrochimie" of CNRS, University of Paris VI  
**UTC:** Université Technologique de Compiègne  
**VB/GACC :** Vologda Branch-office of the Grabar Art Conservation Centre  
**XRD:** Diffraction des rayons X  
**XRF:** Fluorescence des rayons X

---

### Contacts

**Jen Gregers Aagaard** / DC-OCM (☎ 45 65 51 46 84 - [jaa@odmus.dk](mailto:jaa@odmus.dk))  
**Virginia Costa** / LRMH ([virginiaco@aol.com](mailto:virginiaco@aol.com))  
**Philippe Dillmann** / LRC CEA - CEA CNRS (☎ 33.1.69.08.14.69 - [dillmann@cea.fr](mailto:dillmann@cea.fr))  
**Stefano Ferrari** / ICR ([ferrari.ste@virgilio.it](mailto:ferrari.ste@virgilio.it))  
**Bianca Fossa** / ICR (☎ 39.06.48.89.63.40 - [bfossa@tiscali.it](mailto:bfossa@tiscali.it))  
**Alena Havlinova** / NIPM ([havlinova.a@supp.cz](mailto:havlinova.a@supp.cz))  
**Marina Kozlova** / RD-SHM (☎ 7.812.311.8365 or 7.812.110.9042 - [kozlova@hermitage.ru](mailto:kozlova@hermitage.ru))  
**Gabriel Maria Ingo** / CNR-ISMN ([ingo2@milib.cnr.it](mailto:ingo2@milib.cnr.it))  
**François Mirambet** / LRMH-C2RMF (☎ 33.1.60.37.77.80 - [francois.mirambet@culture.gouv.fr](mailto:francois.mirambet@culture.gouv.fr))  
**Peter Mottner** / ISC (☎ 49.931.4100.711 - [mottner@isc.fhg.de](mailto:mottner@isc.fhg.de))  
**Delphine Neff** / CEA ([NEFF@drecam.cea.fr](mailto:NEFF@drecam.cea.fr))  
**Molly O'Guinness Carlson** / HTACL (☎ 1.207.882.9067 - [headtide@gwi.net](mailto:headtide@gwi.net) or [mcarlson@gwi.net](mailto:mcarlson@gwi.net))  
**Elke Otten** / HA-RAFA (☎ 32.2.523.36.34 - [elkeotten@hotmail.com](mailto:elkeotten@hotmail.com))  
**Dietlinde Peeters** / HA-RAFA (☎ 32.3.888.79.07 - [diet\\_linde@hotmail.com](mailto:diet_linde@hotmail.com))  
**Natasha Smirnova** / VB-GACC ([Natasha-s@bk.ru](mailto:Natasha-s@bk.ru))  
**Hisasi Takenouti** / UPR 15-CNRS (☎ 33.1.44.27.41.58 - [ht@ccr.jussieu.fr](mailto:ht@ccr.jussieu.fr))  
**Annick Texier** / LRMH (☎ 33.1.60.37.77.80 - [annick.texier@culture.gouv.fr](mailto:annick.texier@culture.gouv.fr))  
**Maickel van Bellegem** / Conservator ([mjtmvanbellegem@hotmail.com](mailto:mjtmvanbellegem@hotmail.com))

### Correspondants nationaux

**Afrique du Sud:** Jaco Boshoff, Le Cap ([jboshoff@iziko.org.za](mailto:jboshoff@iziko.org.za))  
**Allemagne:** Gerhard Eggert, Stuttgart ([gerhard.eggert@abk-stuttgart.de](mailto:gerhard.eggert@abk-stuttgart.de))  
**Argentine:** Blanca Rosales, Villa Martelli ([brosales@arnet.com.ar](mailto:brosales@arnet.com.ar)) & Miguel Crespo, Buenos Aires ([cloclo@infovia.com.ar](mailto:cloclo@infovia.com.ar))  
**Australie:** David Hallam, Canberra ([d.hallam@nma.gov.au](mailto:d.hallam@nma.gov.au))  
**Belgique:** Patrick Storme, Anvers ([patrick.storme@skynet.be](mailto:patrick.storme@skynet.be)) & Gilberte Dewanckel, Bruxelles ([gilberte.dewanckel@kikirpa.be](mailto:gilberte.dewanckel@kikirpa.be))  
**Brésil:** Luiz Roberto Martins de Miranda, Rio de Janeiro ([miranda@metalmat.ufri.br](mailto:miranda@metalmat.ufri.br))



**Chili:** Johanna Theile, Santiago du Chili ([jtheile@abello.dic.uchile.cl](mailto:jtheile@abello.dic.uchile.cl))  
**Danemark:** Karen Stemann Petersen, Copenhague ([karen.stemann.petersen@natmus.dk](mailto:karen.stemann.petersen@natmus.dk))  
**Espagne:** Emilio Cano, Madrid ([ecano@cenim.csic.es](mailto:ecano@cenim.csic.es))  
**Etats Unis:** Paul Mardikian, Charleston ([mardikian@hunley.org](mailto:mardikian@hunley.org))  
**Fédération Russe:** Andrey Chulin, St Petersburg ([andrey\\_chulin@yahoo.com](mailto:andrey_chulin@yahoo.com))  
**France:** Jean-Bernard Memet, Nantes ([arcantique.recherche@wanadoo.fr](mailto:arcantique.recherche@wanadoo.fr)) & Régis Bertholon, Paris ([bertholon7@aol.com](mailto:bertholon7@aol.com))  
**Grèce:** Vasilike Argyropoulos, Athènes ([Bessie@teiath.gr](mailto:Bessie@teiath.gr))  
**Italie:** Paola Letardi, Genève ([letardi@icmm.ge.cnr.it](mailto:letardi@icmm.ge.cnr.it))  
**Norvège:** Birgit Wilster-Hansen, Oslo ([b.w.hansen@ukm.uio.no](mailto:b.w.hansen@ukm.uio.no))  
**Pays Bas:** Bart Ankersmit, Amsterdam ([bart.ankersmit@icn.nl](mailto:bart.ankersmit@icn.nl))  
**République Tchèque :** Alena Silhova, Prague ([silhova@arup.cas.cz](mailto:silhova@arup.cas.cz))  
**Roumanie:** Dorin Barbu, Sibiu ([dorin.barbu@brukenthalmuseum.ro](mailto:dorin.barbu@brukenthalmuseum.ro))  
**Royaume Uni:** David Thickett, London ([dthickett@thebritishmuseum.ac.uk](mailto:dthickett@thebritishmuseum.ac.uk))  
**Suède:** Helena Strandberg, Göteborg ([helena.s@hem.utfors.se](mailto:helena.s@hem.utfors.se))  
**Suisse:** Valentin Boissonnas, La Chaux-de-Fonds ([v.boissonnas@heaa-ne.ch](mailto:v.boissonnas@heaa-ne.ch))