

<b>Laboratoire d'accueil :</b>	Laboratoire Archéomatériaux et Préviation de l'Altération (LAPA), NIMBE (UMR 3685 CEA/CNRS) - CEA Saclay		
<b>Intitulé du stage :</b>	Etude à l'échelle submicrométrique des interactions entre la patine d'objets en bronze et les traitements de protection organique		
<b>Dates de réalisation du stage :</b>	Du 01/02/2017 au 30/07/2017	<b>Personne(s) (nom et statut) encadrant le stagiaire :</b>	Delphine Neff Florence Mercier Emilande Apchain
<b>Partenariat interne (et éventuellement externe) à la Fondation :</b>	ILV (UVSQ) LRMH (Ministère de la Culture et de la Communication)		
<b>Université à laquelle le candidat sera rattaché (UCP ou UVSQ)</b>	UVSQ		
<b>Résumé du projet de stage :</b>	En milieu extérieur les statues en bronze subissent des altérations causées par l'eau et la pollution atmosphérique. Pour limiter ces altérations qui entravent l'esthétique de ces œuvres, il convient de réduire les interactions entre la patine et l'environnement et depuis plusieurs années de nouveaux traitements à base de carboxylates ont été développés. Grâce à l'étude d'échantillons de cuivre traités à l'acide décanoïque (HC <sub>10</sub> ) la pénétration du traitement à l'intérieur de la couche externe de la patine a pu être mise en évidence. Cependant la question de la pénétration du traitement dans la couche d'oxyde de cuivre à l'interface entre le métal et la patine se pose. Ce stage propose d'étudier à l'échelle submicrométrique les interactions entre les traitements carboxylates et la couche interne d'oxyde de cuivre en utilisant des méthodes de spectroscopie d'électrons (XPS, Auger) en complément de techniques d'analyses classiques micrométriques (MEB-EDS, $\mu$ Raman).		
<b>Profil du candidat :</b>	Élève en dernière année d'école d'ingénieur ou Master 2 en chimie et/ou sciences de matériaux. Le candidat devra avoir des connaissances en caractérisation physico-chimique des matériaux et devra faire preuve d'autonomie. Un intérêt pour les matériaux du patrimoine serait un plus.		
<b>Valeur ajoutée pour les axes de recherche de la Fondation :</b>	Développement méthodologique dans le cadre de l'étude des traitements de protection d'objets en bronze		
<b>Lien préalable éventuel avec le LabEx PATRIMA ou l'EquipEx PATRIMEX :</b>	Ce stage viendra compléter l'étude menée dans le cadre de la thèse d'Emilande Apchain financée par le Labex PATRIMA		
<b>Valorisation potentielle du stage :</b>	Publication		
<b>Contacts</b>	Delphine NEFF	<a href="mailto:delphine.neff@cea.fr">delphine.neff@cea.fr</a>	01 69 08 33 40
	Florence MERCIER	<a href="mailto:florence.mercier@cea.fr">florence.mercier@cea.fr</a>	01 68 08 47 01
<b>Rémunération :</b>	oui		

## Annexe sujet de stage NIMBE

### **Etude à l'échelle submicrométrique des interactions entre la patine d'objets en bronze et les traitements de protection organique**

En milieu extérieur les statues en bronze subissent des altérations causées par l'eau et la pollution atmosphérique<sup>1</sup> qui entraînent des modifications physiques et esthétiques de l'œuvre. La formation de la patine à la surface des objets cuivreux exposés en extérieur est un processus en deux étapes. Tout d'abord une fine couche d'oxyde de cuivre Cu<sub>2</sub>O (cuprite) se forme à la surface du métal (de 1 à 5 μm d'épaisseur), puis une seconde couche se forme, plus épaisse, composée majoritairement de Cu<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub> (brochantite) au fil des années. Selon le lieu d'exposition de l'objet l'épaisseur de la couche de brochantite formée peut varier de 20 à 50 μm.

La patine, bien que résultant de la corrosion atmosphérique du bronze, fait partie intégrante de l'objet puisque c'est elle qui lui confère sa couleur verte caractéristique.

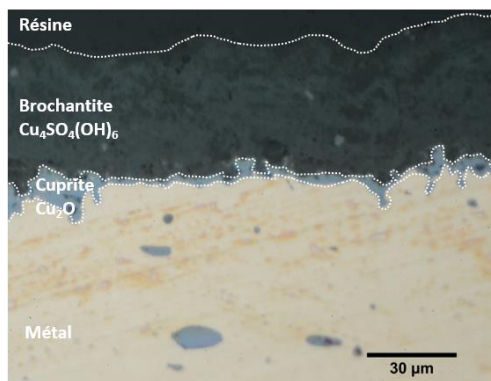
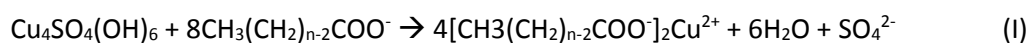


Fig. 1 Image en microscopie optique d'un échantillon en cuivre (cathédrale de Metz) en coupe stratigraphique (x50)

Pour limiter ces altérations qui engendrent des modifications physiques et esthétiques de l'œuvre, il convient de réduire les interactions entre la patine et l'environnement. Pour cela plusieurs traitements existent et sont utilisés par les restaurateurs. Notamment deux types de traitements sont utilisés : les cires microcristallines et les traitements à base de carboxylates notés HC<sub>n</sub><sup>2, 3</sup>. Ces derniers, développés depuis quelques années, sont des dérivés d'acides gras extraits d'huiles végétales (colza, tournesol et palme) qui ont l'avantage d'être non toxiques et non cancérigènes. En contact avec la brochantite les ions carboxylates CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n-2</sub>COO<sup>-</sup> provenant de CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n-2</sub>COOH (HC<sub>n</sub>) réagissent pour former des savons métalliques<sup>4</sup> (I) :



L'efficacité de ces traitements n'a pas été systématiquement évaluée et on dispose de peu de données concernant les mécanismes ayant lieu aux échelles microscopiques et nanométriques dans les patines d'objets en cuivre et en bronze.

Dans le cadre de la thèse d'Emilande Apchain menée au LAPA en collaboration avec le Laboratoire de Mécanique et Matériaux du Génie Civil (L2MGC), le Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF) et le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH) et financée par le Labex Patrima, l'étude de l'acide décanoïque HC<sub>10</sub> a été faite sur des échantillons en cuivre patinés en conditions d'exposition naturelles (toiture de la cathédrale de Metz, environ 50 ans d'exposition).

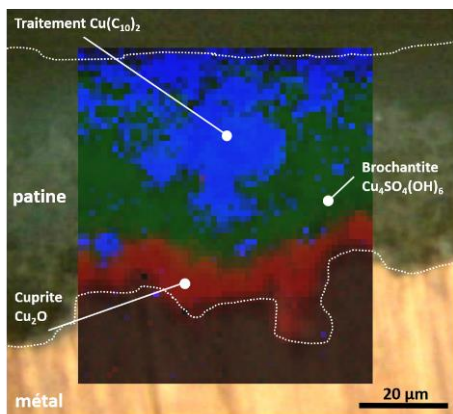


Fig. 2 Cartographie  $\mu$ Raman d'un échantillon en cuivre (cathédrale de Metz) traité 20h avec  $HC_{10}$ , en coupe stratigraphique (x50)

Grâce aux analyses en  $\mu$ -Spectroscopie Raman (résolution d'environ  $1,5 \mu\text{m}$ ), la pénétration du traitement à l'intérieur de la couche externe de la patine (couche de brochantite) a pu être mise en évidence (cf Figure 2). Cependant la question de la pénétration du traitement dans la couche d'oxyde de cuivre à l'interface entre le métal et la patine se pose. L'épaisseur de cette couche de cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$  étant

comprise entre 1 et 5 microns les techniques d'analyses micrométriques sont insuffisantes pour répondre à cette

question.

Dans le cadre de ce stage l'utilisation combinée des spectroscopies de photoélectrons XPS et Auger (AES) est proposée pour répondre à ces questions. Ces techniques seront mises en œuvre en collaboration avec l'ILV (UVSQ). En effet la spectroscopie XPS, bien que possédant une résolution latérale de l'ordre de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ , est particulièrement performante pour suivre les environnements chimiques métal-carboxylates<sup>5, 6</sup>. Cette technique sera utilisée en surface ainsi que dans la profondeur de la couche grâce à un profilage par abrasion ionique afin de déterminer la pénétration du carboxylate jusqu'à l'interface avec le métal. Par ailleurs la spectroscopie Auger sera également mise en œuvre sur coupe transversale afin de mettre en évidence la présence de carboxylate au niveau de la couche interfaciale de cuprite grâce à une résolution nanométrique. L'enjeu de ce stage est développer un protocole de préparation des échantillons et une stratégie analytique adaptés à ces techniques de spectroscopies peu développées dans le cas d'échantillons non conducteurs.

L'étude des échantillons par ces deux méthodes de spectroscopie d'électrons en complément des techniques d'analyse classiques (MEB-EDS,  $\mu$ Raman) permettra donc de répondre à la question de la pénétration des traitements carboxylates dans la couche d'oxyde de cuivre et ainsi compléter l'étude menée dans le cadre de cette thèse.

### Références bibliographiques

1. L. Robbiola, F. Christian and S. Pennec, presented at the ICOM Committee for Conservation, 10th Triennial meeting, Washington, DC, USA, 22-27 August 1993: preprints., 1993 (unpublished).
2. E. Rocca and F. Mirambet, Corrosion of metallic heritage artefacts—investigation, conservation and prediction for long-term behaviour **48**, 308-334 (2007).
3. C. Degryny and V. Argyropoulos, Metals and museums in the Mediterranean. Protecting, preserving and interpreting.. PROMET Project, TEI of Athens, Cairo, 179-235 (2008).
4. S. Hollner, Nancy 1, 2009.
5. W. Z. S. Norazzizi Nordin, Muhammad Rahimi Yusop, Mohamed Rozali Othman, Malaysian Journal of Analytical Sciences **19** (1), 236-243 (2015).
6. E. Cano, C. Torres and J. Bastidas, Materials and Corrosion **52** (9), 667 (2001).