

Etude de la tenue des traitements de protection organiques pour les œuvres en cuivre exposées en extérieur par approche physico-chimique multi-échelle

La mise au point de traitements de protection pour les objets historiques cuivreux représente un important défi dans le contexte des sciences du patrimoine.

Bien qu'elles soient nombreuses les études des traitements de protection pour des applications industrielles, ne sont pas adaptées à la compréhension et au développement des stratégies de protection pour les métaux du patrimoine. En effet ces dernières présentent des caractéristiques spécifiques dues à une exposition en extérieur pendant plusieurs décennies avec formation d'une **couche de produits de corrosion**. Cette couche confère à l'objet son aspect actuel et, dans la majorité des cas, elle doit être préservée pour son **intérêt historique et esthétique**. La couche de produits de corrosion est ainsi le matériau qui interagit avec l'environnement et avec le traitement de protection appliqué. Il est alors primordial dans ce contexte d'étudier le substrat métallique présentant une couche ancienne déjà formée.

De plus, pour des raisons de santé des opérateurs mais également de coûts sur le long terme, la durabilité du traitement et l'atotoxicité des produits, sont des paramètres que les conservateurs prennent en compte pour le choix des composés organiques et du protocole de protection.

Le présent projet de stage s'insère dans la **suite de la thèse d'Emilande Apchain (FSP)** [1] et en continuité avec celles en cours de **Silvia Lob (FSP)** et d'**Erika Ferrari (Paris-Saclay)**. Il a pour but **l'étude à moyen-terme des caractéristiques physico-chimiques** d'une plaque de toiture en cuivre historique corrodée et **traitée avec différents composés organiques** pour comprendre la **tenue du traitement**.

Le corpus de l'étude est constitué de plaques de cuivre corrodées en milieu urbain pendant une centaine d'années. Les échantillons présentent une couche de produits de corrosion caractéristique de la corrosion en conditions atmosphériques à long terme [2-3]. Sur une série d'échantillons, différents composés organiques ont été appliqués afin de comparer des **traitements atoxiques innovants** (acides carboxyliques à différentes longueurs de chaîne) à des traitements classiquement utilisés dans le domaine de la restauration (benzotriazole). Par ailleurs afin de déterminer la **combinaison** de ces **deux types de fonction chimique, azole et carboxylate**, un composé mixte le benzotriazole-5-acide carboxylique a également été mis en œuvre. Enfin, dans le cas du traitement par acide carboxylique, **l'application** est également faite par **voie sol-gel** (orthosilicates type TMOS) afin d'étudier la possibilité d'une application au pinceau sur site. Le but de ce projet est de comprendre les processus de physico-chimiques en jeu lors de l'interaction entre les composés et la couche. L'efficacité du traitement a été étudiée sur le court terme [4] mais l'effet d'une **exposition en extérieur** avec différents types de sollicitations (pluie, variation d'humidité et température, etc.) reste inconnue. Pour cela des échantillons ont été exposés 6 mois en extérieur (Figure 1 haut).

L'étude comparative de l'évolution des échantillons de référence non exposés (Figure 1 bas) avec ceux exposés à l'extérieur pendant 6 mois permettra de **valider l'efficacité** ainsi que de mieux **comprendre les mécanismes de protection**. Un **protocole analytique multi-échelle**, adapté aux différents traitements, sera mis en place dans le cadre de ce stage. Il prévoit une première évaluation de la tenue du traitement avec **l'étude de la surface** par spectrophotométrie, mesure de l'angle de contact, microscopie optique et électronique. En parallèle, une partie de l'échantillon est enrobé et préparé pour les observations en coupe transversale à **l'échelle micrométrique**. La présence du traitement dans toute l'épaisseur de la couche de produits de corrosion sera examinée après 6 mois

d'exposition à la fois par microscopie optique, microscopie électronique, spectroscopie Raman et par détection du Si élémentaire (EDX) dans le cas des revêtement sol-gel.

Comme pour les échantillons juste après traitement [4] l'étude sera complétée par une **évaluation de la perméabilité à l'eau liquide** à l'aide d'immersion en milieu marqué (eau deutérée) qui permettra de déterminer la tenue du traitement après l'exposition en extérieur par analyse ToF-SIMS en coupe transversale.

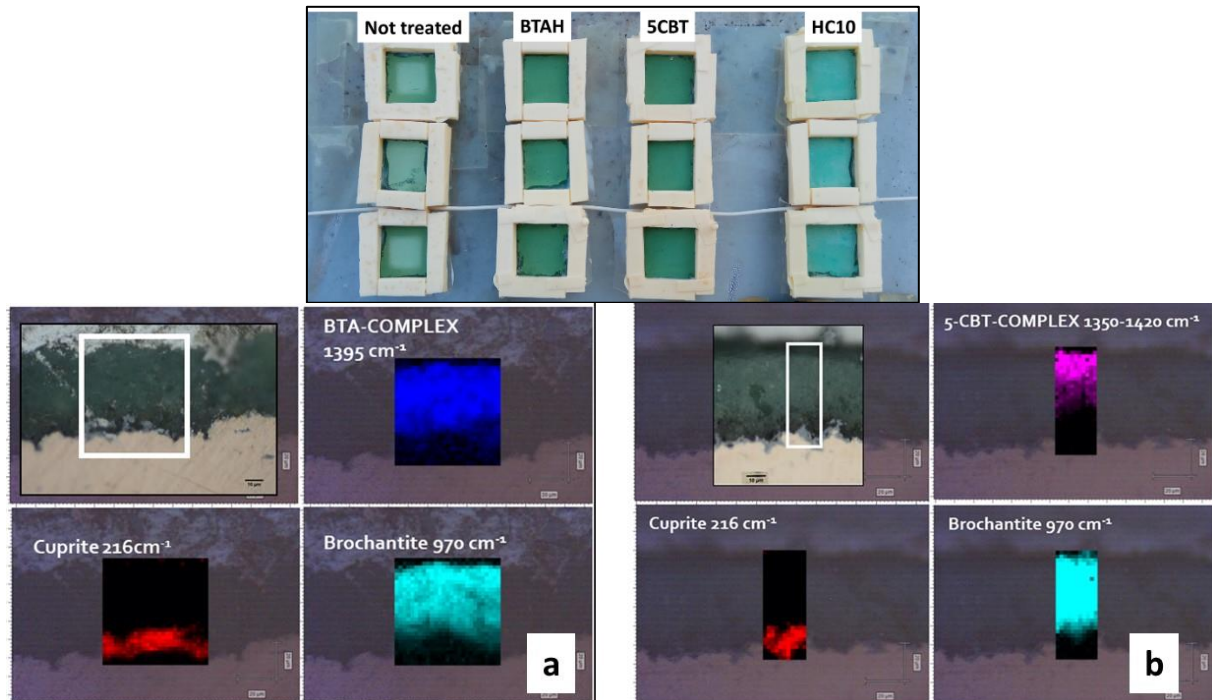


Figure 1: (haut) Photographie des échantillons exposés en extérieur, (bas) Distribution des composés organiques complexés pour les traitements après application a/ BTA, b/ 5-CBT, cartographie raman

Références

- [1] E. Apchain, "Apport des traitements carboxylates à la protection des alliages cuivreux," Cergy-Pontoise, 2018.
- [2] T. E. Graedel, "Copper patinas formed in the atmosphere—III. A semi-quantitative assessment of rates and constraints in the greater New York metropolitan area," *Corros. Sci.*, vol. 27, no. 7, pp. 741–769, 1987.
- [3] M. Morcillo *et al.*, "Characterisation of a centuries-old patinated copper roof tile from Queen Anne's Summer Palace in Prague," *Mater. Charact.*, vol. 133, no. July, pp. 146–155, 2017.
- [4] E. Ferrari, D. Neff, and E. Apchain, "Assessing the Interaction between Corrosion Inhibitors and the Historical Corrosion Layer on Copper Claddings Based on Global and Micrometric-Scale Analysis," in *Metal 2019 - Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group; Neuchatel (CH), 2-6 September 2019*, 2019.

Durée du stage : février – juillet 2020

Profil recherché : master M2 ou ingénieur 3^{ème} année spécialisé en chimie ou dans les matériaux.
Une bonne connaissance du domaine du patrimoine est un avantage sur ce sujet

Porteurs de projet :

Laboratoire Archéomatériaux et Prévion de l'Altération (NIMBE/LAPA Université Paris-Saclay CNRS UMR 3685/CEA SACLAY), Dr Delphine Neff

LPMS, Université Cergy-Pontoise, Pr Christine Richter

Contacts NIMBE/LAPA

– Mme Delphine Neff – delphine.neff@cea.fr

– Mme Erika Ferrari – erika.ferrari@cea.fr

Le stage est financé par la FSP et se déroulera au LAPA (CEA Saclay)