

2019-2020

Sujet stage master 2 : Déchloration d'objets archéologiques cuivreux en conditions de pression-température subcritiques

Lors de la sortie de fouille d'objets archéologiques cuivreux (cuivre et alliages), qu'ils soient issus de contextes marins ou terrestres, des reprises de corrosion peuvent conduire à l'endommagement de la surface corrodée de l'objet. Or les produits de corrosion contiennent la surface d'origine de l'objet avant enfouissement i.e. les informations historiques de sa forme initiale. Ces reprises de corrosion sont liées à la présence de chlorures de cuivre I (nantokite, CuCl) formés au contact du métal, en profondeur dans l'épaisseur des couches de produits de corrosion. Celles-ci peuvent atteindre plusieurs centaines de micromètres d'épaisseur et sont constituées de phases de cuivre II telles que la malachite, l'atacamite ou la brochantite (respectivement $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ et $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$). La nantokite est inerte dans les conditions archéologiques d'enfouissement mais devient active lors de sa dissolution au contact de l'oxygène et de l'humidité atmosphérique à la remise à l'air des objets [1]. La transformation chimique de cette phase induit une acidification locale par relargage d'ions chlorure. Les conséquences sont alors d'une part un redémarrage de la corrosion active du métal, et d'autre part la précipitation de phases intermédiaires chlorées plus volumineuses qui génèrent des tensions dans la couche existante, et partant, des fissures endommageant celles-ci [2].

Pour stabiliser les objets les traitements de restauration se basent sur des bains chimiques en milieu alcalin afin de dissoudre la nantokite et faire diffuser les chlorures en milieu aqueux. Cependant, dans le cas des objets cuivreux, les traitements actuels, en solution de soude ou de sesquicarbonate, ne sont pas efficaces pour retirer l'ensemble des chlorures. Une voie d'amélioration de ces traitements est la stabilisation par des bains subcritiques. Cette technologie innovante consiste à immerger l'objet dans une solution alcaline sous pression et chauffée à des températures de l'ordre de 120°C à 180°C [3]. Les avantages de cette technique reposent sur le fait que dans ces conditions, la solution pénètre plus facilement au sein de la porosité des couches de produits de corrosion. Cependant les premiers tests en solution de soude effectués jusqu'à présent sur des objets cuivreux s'avèrent limités du fait du faible pouvoir complexant de la solution de soude sur la nantokite. **Dans le cadre de ce projet une nouvelle approche innovante sera testée pour optimiser les traitements de stabilisation** : la combinaison d'un traitement en conditions subcritiques avec l'ajout de composés complexants en solution.



Déroulé du stage

Des expérimentations seront effectuées en laboratoire sur des poudres représentatives des produits de corrosion d'objets cuivreux (nantokite, cuprite, malachite, atacamite, brochantite). Des protocoles de stabilisation seront établis pour des tests en conditions subcritiques ($P = 15$ bars ; $T > 120^{\circ}\text{C}$) à l'aide de complexants, soit déjà utilisés dans le domaine de la restauration à température ambiante (benzotriazole, EDTA), soit plus innovants et non toxiques (acides carboxyliques). La réactivité chimique et l'évolution cristalline de ces phases dans les conditions de traitement appliquées seront étudiées à l'aide de techniques d'analyse complémentaires. Les poudres obtenues seront ainsi analysées par spectroscopie Raman, MEB-EDS et diffraction des rayons X.

Dans un second temps, les paramètres de traitement les plus satisfaisants seront appliqués à des objets archéologiques corrodés (objets cuivreux d'époque romaine) afin de valider l'utilisation des protocoles identifiés sur poudre de synthèse pour des échantillons archéologiques représentatifs. Les objets traités seront caractérisés à l'aide des techniques utilisées pour les poudres.

Références :

- [1] R. Grayburn, M. Dowsett, M. Hand, P.-J. Sabbe, P. Thompson, A. Adriaens, Tracking the progression of bronze disease – A synchrotron X-ray diffraction study of nantokite hydrolysis, *Corros. Sci.* 91 (2015) 220–223. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.11.021>.
- [2] D.A. Scott, Bronze Disease: A Review of Some Chemical Problems and the Role of Relative Humidity, *J. Am. Inst. Conserv.* 29 (1990) 193–206. <https://doi.org/10.1179/019713690806046064>.
- [3] M. Bayle, P. de Viviés, J.B. Memet, E. Foy, P. Dillmann, D. Neff, Corrosion product transformations in alkaline baths under pressure and high temperature: The sub-critical stabilisation of marine iron artefacts stored under atmospheric conditions, *Mater. Corros.* 67 (2016) 190–199. <https://doi.org/10.1002/maco.201508257>.

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 Prévission de l'Altération (NIMBE/LAPA Université Paris-Saclay CNRS UMR 3685/CEA SACLAY) – Mme Delphine Neff – delphine.neff@cea.fr
A-CORROS Expertise – Mme Marine Bayle – mbayle@a-corros.fr

Le stage est financé par le projet ANR labcom LETRIP et se déroulera au LAPA (CEA Saclay)

Présentation des porteurs de projet :

- 1- Le NIMBE/LAPA développe ses projets de recherche autour du patrimoine métallique archéologique grâce à l'appui de ses 6 chercheurs et 5 agents techniques selon deux thématiques principales, l'histoire des techniques (provenance des métaux et compréhension des chaînes opératoires) et la corrosion sur le long terme des métaux appliquée aux domaines du nucléaire et du patrimoine. C'est dans cette seconde thématique que s'inscrit le sujet proposé dans cette offre.
- 2- La société A-CORROS est un bureau d'étude en corrosion et un laboratoire de conservation-restauration du patrimoine. Créée en 2007, A-CORROS est en entreprise unique dans le paysage de l'expertise corrosion. A travers ses deux pôles d'activité, l'Industrie et le Patrimoine, elle traite des problématiques de corrosion que ce soit sur les objets archéologiques, où elle réalise la stabilisation des corrosions actives présentes sur les collections muséographiques, que sur les ouvrages d'art contemporain, où elle réalise des expertises corrosion et des préconisations anticorrosion. Très investie dans la recherche, la société a développé, grâce à des partenariats forts avec des laboratoires de recherche (le NIMBE LAPA du CEA Saclay en France / l'Université de Clemson aux Etats Unis) un système permettant de stabiliser les collections archéologiques en fer en utilisant les propriétés des fluides subcritiques. Cette avancée technologique a permis de réduire drastiquement les temps de traitement et d'améliorer l'efficacité d'extraction des chlorures des couches de produits de corrosion des objets corrodés en fer. Aujourd'hui, la société poursuit les recherches dans le domaine de la conservation-restauration des objets patrimoniaux, notamment par l'utilisation des fluides subcritiques grâce à la création en 2016 d'un Laboratoire Commun supporté par l'ANR avec le Laboratoire Archéomatériaux et Prévission de l'Altération.