

L'électrochimie à la sauvegarde du patrimoine culturel métallique

Élodie Guilminot

- Résumé** Cet article présente plusieurs applications de l'électrochimie pour restaurer des objets du patrimoine culturel métallique. Le premier exemple concerne les traitements des objets ferreux dont la corrosion est active à cause de la présence des ions chlorure. Ces ions chlorure sont extraits de l'objet par électrolyse. Les autres traitements électrolytiques pratiqués en conservation-restauration permettent de réduire les produits de corrosion présents à la surface des objets. Le cas des objets en plomb et des objets en argent sont explicités.
- Mots-clés** **Corrosion, patrimoine culturel métallique, archéologie, restauration, conservation, traitements électrolytiques.**
- Abstract** **Electrochemistry to safeguard metallic cultural heritage**
This paper presents several applications of electrochemistry to restore metallic objects from cultural heritage. The first example is the treatment of iron objects with active corrosion due to chloride ions. These chloride ions are extracted from the object by electrolysis. The other electrolytic treatments practiced in conservation-restoration is the electrolytic reduction of the corrosion products on the surface of objects. The examples of lead and silver objects are explained.
- Keywords** **Corrosion, metallic cultural heritage, archaeology, restoration, conservation, electrolytic treatments.**

Les techniques électrochimiques sont couramment utilisées dans les études des phénomènes de corrosion. Elles sont donc très présentes pour caractériser et comprendre les objets archéologiques métalliques qui ont subi plusieurs siècles d'altérations [1-2]. L'électrochimie permet aussi de traiter les objets métalliques constituant notre patrimoine culturel. Dès les années 1970, l'électrolyse est apparue comme une solution pour traiter les objets ferreux provenant du milieu marin [3].

Par la suite, l'électrolyse a connu un essor particulier en France, grâce au laboratoire EDF-Valecra. Dans les années 1980-1990, ce laboratoire a promu l'utilisation de l'électricité dans les traitements de restauration, en développant de nombreux protocoles en fonction des matériaux à conserver [4]. Ces traitements ont maintenant intégré les laboratoires de conservation-restauration [5] et continuent d'être optimisés d'année en année.

Ce court article ne pouvant pas aborder les multiples utilisations de l'électrochimie appliquée à la conservation du patrimoine culturel métallique, il offre un bref aperçu des techniques électrochimiques les plus répandues.

Principe d'un traitement électrochimique : la stabilisation des ferreux par électrolyse

Pendant leur séjour prolongé en terre ou en mer, les objets métalliques ferreux se corrodent irrémédiablement en formant des produits de corrosion. Dans la majorité des cas, ces derniers contiennent des phases chlorurées, qui sont prédominantes lorsque l'objet provient du milieu marin. Lors de la sortie de fouille de ces objets, la présence d'ions chlorure

associée à la forte augmentation du taux d'oxygène provoque une reprise accélérée de la corrosion, qui peut entraîner la disparition irréversible de la surface d'origine où est inscrite l'histoire de l'objet (inscriptions, décors, mais aussi marques d'usures) (*figure 1*). Ainsi, dès leur arrivée dans les ateliers de conservation-restauration, ces objets subissent un traitement pour les stabiliser mais aussi pour remettre au jour leur surface d'origine. La stabilisation de l'objet est obtenue par l'extraction des ions chlorure présents dans les produits de corrosion, alors que la mise au jour de la surface d'origine consiste à éliminer les concrétions (mélange de calcite, de quartz et d'organismes marins) recouvrant les objets ferreux provenant du milieu marin (*figure 2a*). Ces deux actions peuvent être menées simultanément avec un traitement électrochimique [6]. L'objet est polarisé cathodiquement tandis qu'une cage en acier inoxydable épousant la forme de l'objet est polarisée anodiquement (*figure 3*). Le potentiel de l'objet doit être contrôlé : plus il est bas, plus la cinétique d'extraction des ions chlorure est favorisée, mais plus la réaction de réduction de l'eau, créant un dégagement gazeux d'hydrogène, est importante et peut provoquer la fissuration de l'objet. La valeur du potentiel doit donc répondre à un compromis. En début de traitement, les potentiels les plus bas – jusqu'à - 1,6 V/ESS (électrode saturée au sulfate mercurieux) – sont privilégiés car le dégagement gazeux fragilise les concrétions et facilite ainsi leur élimination. Une fois les concrétions éliminées, le bullage hydrogène est limité, en choisissant un potentiel de - 1,45 V/ESS pour éviter la fissuration de l'objet, tout en continuant à extraire les ions chlorure provenant des produits de corrosion vers l'électrolyte. La concentration en ions chlorure de l'électrolyte est mesurée périodiquement. Les bains doivent être renouvelés régulièrement, dès la saturation de la solution en ions chlorure. Le traitement par électrolyse



Figure 1 - Boîte à feu en fer forgé provenant de l'épave génoise *La Lomellina* (XVI^e siècle). Cliché J.G. Aubert, Laboratoire Arc'Antique, DR.



Figure 2 - Canon provenant de l'épave de l'*Alcide* datant du début du XVIII^e siècle, exposé dans la ville de Carantec, avant traitement (a) et après traitement (b). Cliché J.G. Aubert, Laboratoire Arc'Antique, DR.

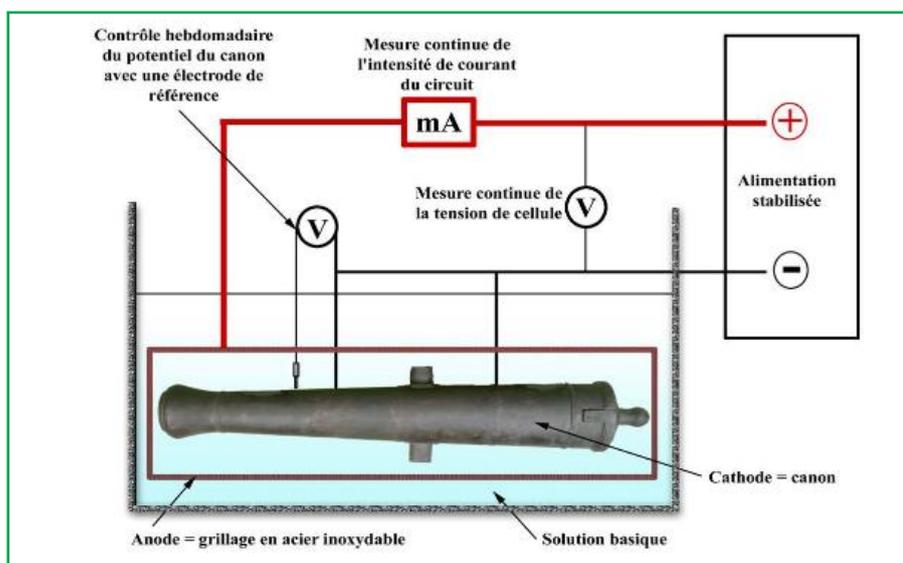


Figure 3 - Schéma de principe de traitement de stabilisation d'un canon par électrolyse.

est terminé dès que la concentration en ions chlorure dans l'électrolyte devient suffisamment faible (< 15 ppm). Pour les objets provenant du milieu marin, les quantités d'ions chlorure à extraire sont très importantes : elles peuvent atteindre

plusieurs kilogrammes pour un canon en fonte de fer d'une tonne. La durée du traitement va dépendre de la nature du matériau, de son état de dégradation et de son lieu d'origine. Pour les objets de grandes dimensions provenant du milieu sous-marin, les durées moyennes sont de 1,5 à 2 ans pour les fers forgés et de 2 à 3 ans pour les fontes de fer, mais la stabilisation de certains canons en fonte de fer très altérés nécessite parfois plus de 5 ans de traitement.

Le traitement par électrolyse permet un nettoyage homogène et respectueux de la surface d'origine (figure 2). Un tel traitement peut « faire parler » l'objet en révélant des inscriptions à sa surface, telles que la marque du fondeur, élément primordial à l'identification de l'objet.

Autres applications : réduction d'un produit de corrosion

Les techniques électrochimiques peuvent aussi s'avérer performantes lorsque les produits de corrosion englobent la surface d'origine. La réduction de ces produits de corrosion peut stabiliser la surface, la nettoyer et parfois améliorer sa lisibilité sans modifier l'intégrité de l'objet.

Dans le cas des objets en plomb, la présence de vapeurs d'acides organiques provoque la formation de dépôts poudreux blancs volumineux peu adhérents. Ces produits de corrosion, constitués de carbonates de plomb, peuvent se manifester uniquement en quelques points ou recouvrir toute la surface de l'objet en diminuant sa lisibilité. Pour stabiliser l'objet, la réduction en plomb des carbonates de plomb est préconisée par voie électrochimique : l'objet en plomb est polarisé cathodiquement à $-1,3$ V/ESS dans une solution de sulfate de sodium (pH neutre). En plus d'assurer la conservation de l'intégrité de l'objet, le traitement électrochimique des objets en plomb offre un autre avantage par rapport à un nettoyage mécanique : il minimise les risques de pollution. Le plomb est un matériau toxique, mutagène et reprotoxique ; il est particulièrement dangereux sous la forme de carbonates de plomb, produits pulvérulents. Lors d'un nettoyage mécanique, les poussières de plomb se dispersent et peuvent contaminer l'environnement et l'opérateur s'il n'est pas correctement protégé, alors que la réduction électrochimique des produits de corrosion assure le confinement des composés du plomb.

Une autre application très répandue des traitements électrochimiques concerne les objets en argent qui, exposés à des atmosphères soufrées, se ternissent en formant des sulfures

d'argent. Les nettoyages chimiques ou mécaniques permettent de restituer l'éclat métallique en éliminant les produits de corrosion noirs de l'argent. Le procédé électrochimique est moins agressif car il permet de nettoyer la surface sans perte de matière : la réduction des sulfures d'argent en argent. Ce traitement est réalisé en polarisant cathodiquement l'objet dans une solution de sesquicarbonates de sodium (mélange équimolaire de carbonate et d'hydrogencarbonate de sodium (pH = 10)) avec, de préférence, une contre-électrode en platine. Le potentiel de réduction est généralement déterminé avant le traitement, en traçant la courbe voltamétrique de réduction cathodique. Pratiquement, le maximum du pic de réduction, qui dépend de l'épaisseur de la couche de ternissement, est choisi comme potentiel de réduction sauf lorsque ce dernier est au-delà du démarrage du dégagement d'hydrogène. Le bullage hydrogène peut induire des phénomènes de fragilisation, d'autant plus importants sur des matériaux fissurés comme les plaques et feuilles d'argent.

Développement des techniques innovantes

Les techniques électrochimiques décrites précédemment sont appliquées sur des objets comportant un seul matériau, mais si l'objet est plus complexe (matériau composite) ou lorsque la corrosion est très localisée, l'immersion totale de l'objet pour un traitement électrolytique est rarement préconisée. Pour ces cas particuliers, très fréquents dans le milieu de la conservation des biens culturels, des techniques innovantes sont développées. Ainsi, la haute école de conservation-restauration de Neuchâtel (HE-Arc) a mis au point un pinceau électrolytique, le Pleco [7], qui a été utilisé initialement pour le nettoyage des reliquaires du trésor de l'abbaye de Saint-Maurice d'Agaune (Suisse). Il a ainsi permis d'éliminer les ternissures sur des pièces composites d'orfèvrerie (bois/argent/dorure/nielle). Actuellement, ce pinceau électrolytique est éprouvé pour le traitement localisé des objets composites plomb/textiles, tels que les bulles papales encore associées à leur parchemin *via* des lacs (éléments de textiles en soie ou en chanvre) [8].

L'essor des nouvelles technologies de l'information et de la communication (TIC) a aussi été bénéfique aux traitements électrolytiques dans le milieu de la conservation-restauration. Il a permis de développer un système piloté à distance [9]. Les possibilités offertes par ce système permettent d'envisager la réalisation des traitements électrolytiques sur site (près du lieu de découverte ou d'exposition), ce qui offre l'avantage de limiter la manutention et le transport d'objets lourds. De plus, les acteurs locaux (collectivités, archéologues, musées...) peuvent de ce fait être associés et réaliser des actions de communication autour de ces objets pendant leur immobilisation. Ainsi deux canons de l'île de Batz ont pu être traités sur site *via* le laboratoire Arc'Antique.

Conclusions

Les techniques électrochimiques les plus répandues dans les ateliers de restauration sont l'électrolyse pour extraire les ions chlorure des objets ferreux mais aussi des cuivreux, la réduction des produits de corrosion du plomb, ainsi que le nettoyage des surfaces en argent terni. Même si ces techniques ont été initiées dans les années 1970-1980, elles connaissent toujours des évolutions grâce aux innovations technologiques. De nouvelles applications de l'électrochimie sont toujours envisageables comme le traitement des métaux récents (« d'un point de vue archéologique »), tels que les alliages aluminium, ou l'utilisation des nanotechnologies, notamment dans le domaine des capteurs pour le suivi d'un traitement ou en conservation préventive (par exemple, le suivi de l'environnement).

Références

- [1] *Corrosion of Metallic Heritage Artefacts, EFC (European Federation of Corrosion) 48*, P. Dillmann, G. Béranger, P. Piccardo, H. Matthiesen (eds), Woodhead Publishing Ltd & CRC Press LLC, **2007**.
- [2] *Corrosion and Conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts, EFC (European Federation of Corrosion) 65*, P. Dillmann, D. Watkinson, E. Angelini, A. Adriaens (eds), Woodhead Publishing Ltd, **2013**.
- [3] North N.A., Conservation of metals, in *Conservation of Marine Archaeological Objects*, C. Pearson (ed.), Butterworths, **1987**, p. 207-252.
- [4] *Électricité et Archéologie*, N. Lacoudre (ed.), Électricité de France, Collection Valectra, **1991**.
- [5] Degryny C., Use of electrochemical techniques for the conservation of metal artefacts: a review, *J. Solid State Electrochem.*, **2010**, *14*, p. 353.
- [6] Guilminot E., Neff D., Rémazeilles C., Reguer S., Kergourlay F., Pelé C., Dillmann P., Refait P., Nicot F., Mielcarek F., Huet N., Rebière J., Influence of crucial parameters on the dechlorination treatments of ferrous objects from seawater, *Studies in Conservation*, **2012**, *57*, p. 227.
- [7] Degryny C., Jeanneret R., Witschard D., Baudin C., Bussy G., Carrel H., A new electrolytic pencil for the local cleaning of silver tarnish, *Studies in Conservation*, **2015**, sous presse.
- [8] Fontaine C., Guilminot E., Jeanneret R., Rossetti L., Traitement localisé des produits de corrosion du plomb. Application du Pleco et étude comparative de techniques conventionnelles, in « *Proceedings* » du colloque des Journées des restaurateurs (16-17 oct. 2014), Arles, **2014**.
- [9] Guilminot E., Baron G., Memet J.B., Huet N., Le Noc E., Roze J.P., Electrolytic treatment of archaeological marine chlorine iron objects by remote control, *Proceedings of ICOM Métal 2007*, Amsterdam, 17-21 sept. 2007, **2007**, *3*, p. 38.



Elodie Guilminot

est ingénieure de recherche au Laboratoire Arc'Antique, Nantes*.

* Laboratoire Arc'Antique, Grand Patrimoine de Loire-Atlantique, 26 rue de la Haute Forêt, F-44300 Nantes.
Courriel : Elodie.Guilminot@arcantique.org



facebook

La SCF et L'Actualité Chimique sur Facebook, vous aimez ?

Parlez-en autour de vous,

et invitez vos amis et collègues à nous rejoindre !

<https://www.facebook.com/SocieteChimiquedeFrance>