

# Des savons métalliques pour la protection du patrimoine

Emmanuel Rocca et François Mirambet

## Résumé

La corrosion atmosphérique et les mauvaises conditions de conservation sont les principales causes de la dégradation des objets métalliques du patrimoine conservés dans les institutions muséales ou sur des sites protégés au titre des monuments historiques. La préservation de collections conservées dans des conditions environnementales non contrôlées impose l'utilisation de traitements de conservation permettant de ralentir les échanges entre le métal et le milieu corrosif. Dans ce contexte, deux laboratoires développent des travaux de recherche sur de nouveaux inhibiteurs de corrosion pour la protection d'éléments du patrimoine. Les travaux ont permis de mettre au point des solutions inhibitrices à base de sels de sodium d'acides carboxyliques saturés qui ont été utilisés pour la protection d'éléments en plomb et en bronze du patrimoine.

## Mots-clés

**Patrimoine métallique, corrosion, conservation, plomb, carboxylates de sodium.**

## Abstract

### Sodium carboxylates used to protect metallic artefacts

The environment is the main cause of the decay of metallic elements from the cultural heritage. Art curators with the support of analytical science attempt to intervene to stop the deterioration. To avoid further degradation, in general the apparition of corrosion products, a more or less insulating barrier must be created on the metallic surface between the object and the atmosphere. For this purpose, two laboratories develop several anti-corrosion formulations based on sodium carboxylates which are nowadays used as temporary protection for lead and bronze artefacts.

## Keywords

**Metallic artefacts, corrosion, protection, lead, sodium carboxylates.**

Pour le grand public, les principales investigations scientifiques menées sur des éléments du patrimoine ont pour objectif de parfaire nos connaissances sur les œuvres d'art en permettant, par exemple, de mieux appréhender la technique d'exécution d'un peintre célèbre ou encore de donner, par l'analyse des matériaux constitutifs, des renseignements sur la provenance ou la datation d'une œuvre. Cependant, de nombreux autres travaux concernant la conservation des matériaux du patrimoine sont également développés au sein des laboratoires de recherche. En effet, il est important de rappeler que l'une des principales missions des professionnels du patrimoine est d'assurer la conservation des éléments dont ils ont la charge au sein d'institutions muséales ou sur des sites protégés au titre des monuments historiques. Cette mission impose de développer différentes stratégies en matière de conservation-restauration afin de permettre la préservation des matériaux constitutifs des œuvres ou des édifices sur le long terme.

Parmi l'ensemble des éléments patrimoniaux à conserver, les objets et les édifices métalliques posent de nombreux problèmes aux chercheurs impliqués dans leur sauvegarde. En effet, le plus souvent instables dans notre environnement terrestre (excepté l'or et d'autres métaux inaltérables), ils sont le siège de phénomènes de corrosion qui peuvent conduire dans les stades ultimes à leur ruine, voire à leur disparition complète. Il faut par ailleurs souligner que les objets métalliques sont de plus en plus nombreux à entrer dans les collections de musées ou à faire l'objet de protections au titre des monuments historiques : objets sortis de fouilles archéologiques ou éléments relevant du patrimoine industriel ou contemporain par exemple. Dans ce

dernier cas, les problèmes de conservation sont rendus d'autant plus aigus en raison de dimensions souvent très imposantes : chevalements de mine, hauts-fourneaux...

## Les procédés anti-corrosion

Pour conserver ces éléments, il est nécessaire de disposer de traitements permettant la mise en place de politiques de conservation et de maintenance spécifiques. Dans le milieu industriel, de nombreuses solutions anti-corrosion ont été développées et ont fait leur preuve depuis de nombreuses années telles que les revêtements dits de conversion chimique (procédé de phosphatation) ou électrochimique (anodisation), les dépôts métalliques ou les films de polymères organiques (peintures). Cependant, leur utilisation nécessite de nettoyer et de préparer les surfaces avant application, ce qui impose le plus souvent l'élimination des produits de corrosion. De ce fait, ces procédés ont plutôt été employés, dans le domaine du patrimoine, pour la protection d'éléments métalliques conservés en extérieur, des ponts ou des édifices comme la Tour Eiffel. Malheureusement, ces revêtements ne sont pas adaptés pour une très grande partie des éléments du patrimoine métallique pour lesquels il est important de conserver la patine, les couches de peintures anciennes ou les produits de corrosion. Ces derniers peuvent conserver des traces d'inscriptions, des décors susceptibles de fournir des informations sur la technique mise en œuvre ou l'histoire de l'objet.

En raison de toutes ces contraintes, les procédés anti-corrosion à développer doivent répondre au cahier des charges suivant :

- ne pas modifier l'aspect visuel de l'œuvre après application,

## Glossaire

Les termes suivis d'un astérisque\* dans le texte sont définis ci-dessous :

**Courbes intensité-potential** : la courbe intensité-potential est la mesure de la densité de courant  $i$  traversant l'électrode de travail (métal à tester) en fonction du potentiel de cette électrode. Cette courbe permet d'évaluer le comportement électrochimique du métal sur toute la gamme de potentiel. Plus la densité de courant mesuré est importante, plus le métal est corrodé ou dit actif. Si la densité de courant est très faible, le métal est protégé ou dit passif : on parle alors de passivation\*.

**Passivation** : on parle de passivation d'un métal lorsque celui-ci se recouvre d'un film plus ou moins protecteur (généralement constitué d'oxydes ou d'oxyhydroxydes) qui le protège en ralentissant les échanges entre le métal et le milieu corrosif. Ceci a généralement pour effet de ralentir la réaction d'oxydation et de diminuer les densités de courant mesurées sur les courbes intensité-potential\*.

**Résistance de polarisation** : la résistance de polarisation,  $R_p$ , d'une interface électrochimique est l'inverse de la pente de la courbe intensité-potential\* à  $i = 0$ .  $R_p$  a pour unité  $\text{ohm.cm}^2$ . Une réaction de corrosion correspond à un transfert d'électrons entre le métal et l'oxydant présent dans le milieu extérieur à travers l'interface électrochimique métal/milieu extérieur. La  $R_p$  peut être considérée comme la résistance électrique de cette interface. Plus elle est grande, plus la résistance au transfert des électrons est importante, plus la vitesse de corrosion est faible.

**Vitesse de corrosion** : la vitesse de corrosion d'un métal correspond à l'épaisseur de métal oxydé par unité de temps (unité :  $\mu\text{m/an}$ ), et est proportionnelle en appliquant la loi de Faraday à la densité de courant dite de corrosion (en  $\text{A/cm}^2$ ) mesurée par électrochimie. Une réaction de corrosion est la formation d'une pile entre la réaction d'oxydation du métal (réaction anodique) et de réduction de l'oxydant ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}...$ ) (réaction cathodique). Les électrons cédés par le métal lors de son oxydation puis captés par l'oxydant lors de sa réduction constituent le courant dit de corrosion. Le potentiel du métal est un potentiel mixt

- être facilement réversibles,
- ne pas présenter de danger vis-à-vis de l'environnement et être faciles à mettre en œuvre par des restaurateurs en charge de leur application.

Actuellement, peu de solutions sont disponibles. On pourra citer le cas des vernis et des cires, ces dernières étant particulièrement employées pour la protection des statues conservées en extérieur car elles permettent de conserver la patine d'origine [1-2]. Enfin, les objets de petites tailles exposés dans des vitrines de musées sont le plus souvent protégés à l'aide d'un vernis [3-4]. Cependant, leur application n'est pas toujours aisée et les procédures permettant leur élimination nécessitent l'utilisation de solvants organiques lourds, ce qui constitue toujours un facteur limitant pour leur mise en œuvre sur un nombre important d'objets. Aussi le développement de nouvelles solutions de protection est-il largement motivé par les demandes de professionnels souhaitant disposer de moyens plus adaptés au traitement de leurs collections, qu'elles soient exposées ou conservées en réserve.

Parmi les traitements actuellement explorés au sein des institutions de recherche, les inhibiteurs de corrosion constituent une voie intéressante. Par leur capacité à former des films minces qui ne modifient pas l'aspect de surface et permettent de ralentir les processus électrochimiques responsables des phénomènes de corrosion, ils apparaissent comme particulièrement adaptés au traitement d'objets du patrimoine.

Par le passé, des inhibiteurs de corrosion à base de benzotriazole et de 2-mercaptobenzotriazole ont déjà été utilisés pour la protection de matériaux métalliques du patrimoine en alliages base cuivre [5-6]. Cependant, l'emploi de ces inhibiteurs ne s'est pas développé du fait de leur caractère toxique. Pour les autres substrats métalliques, pratiquement aucune solution à base d'inhibiteur n'est actuellement utilisée dans le cadre de la protection du patrimoine.

## Les carboxylates de sodium, inhibiteurs de corrosion

Depuis plusieurs années, le Laboratoire de chimie du solide minéral (LCSM) étudie l'efficacité d'une nouvelle famille d'inhibiteurs de corrosion à base de carboxylates de sodium, extraits d'huiles végétales (colza, tournesol et palme), pour la protection de nombreux substrats métalliques comme le fer, le cuivre, le zinc, le magnésium et le plomb. Ces inhibiteurs entrent actuellement dans la composition de solutions industrielles pour la protection de pièces métalliques au cours de leur stockage et de leur transport. Lors de programmes de recherche financés par le Ministère de la Culture et effectués en partenariat avec le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH), différentes formulations anti-corrosion à base de carboxylate de sodium  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{COO})\text{Na}$  avec  $7 \leq n \leq 11$  noté  $\text{NaC}_n$  ont été développées et adaptées à la protection d'éléments métalliques du patrimoine vis-à-vis de la corrosion atmosphérique. Dans cet article, nous détaillerons l'utilisation de ces inhibiteurs pour la protection d'objets en plomb, et leur application pour protéger des matériaux en alliages cuivreux (Cu-Sn-Zn) (voir encadré 1).

## La protection d'objets en plomb

Beaucoup d'objets en plomb sont aujourd'hui conservés dans des bâtiments aux conditions atmosphériques peu ou pas contrôlées ou dans des anciens meubles et vitrines en chêne (voir encadré 2). En présence de ces atmosphères humides, le plomb se recouvre naturellement de produits de corrosion blancs, d'aspect pulvérulent, appelés « rouille blanche du plomb » ou « fleur de plomb », principalement composés de cérusite ( $\text{PbCO}_3$ ), hydrocérusite ( $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) et plombonacrite ( $\text{Pb}_{10}(\text{CO}_3)_6\text{O}(\text{OH})_6$ ) [7-8]. La présence de ces produits à la surface du métal conduit à des changements d'aspect de surface généralement peu esthétiques (traînées blanchâtres), observés sur de nombreux objets de musées ainsi que sur des tuyaux d'orgues conservés dans des édifices religieux.

Nos travaux antérieurs réalisés sur le plomb concernaient la protection temporaire contre la corrosion des lingots de plomb en sortie de fonderie pour éviter la dissémination d'ions  $\text{Pb}^{2+}$  lors de leur stockage [9]. Nous nous sommes donc orientés vers la recherche de composés pouvant stabiliser et/ou renforcer la patine naturelle de ce métal. Il a été montré que des solutions contenant des monocarboxylates de sodium à longue chaîne carbonée (avec  $n = 10$  ou  $n = 11$ ) présentent un caractère inhibiteur fort de la corrosion du plomb.

L'évaluation des performances du décanoate de sodium en tant qu'inhibiteur de corrosion a été effectuée à partir de mesures électrochimiques et de tests de corrosion en enceinte climatique en présence de solutions corrosives de référence (ASTM D1384-87 [10]) simulant les conditions de

corrosion atmosphérique. L'ajout de décanoate de sodium à la solution corrosive notée ASTM conduit dès les premiers instants à une augmentation de la résistance de polarisation\*, inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion\*. Pour une concentration de 0,025 mol.L<sup>-1</sup> en NaC<sub>10</sub>, les valeurs mesurées, 9 MΩ.cm<sup>2</sup>, sont de trois ordres de grandeur supérieurs à celles mesurées dans la solution d'eau ASTM sans décanoate. Dans ces conditions,  $\theta$  ( $\theta = (1 -$

$R_p \text{ sans inhibiteur} / R_p \text{ avec inhibiteur}$ )), le coefficient d'inhibition, est de 99,9 % (figure 1).

L'examen des courbes intensité-potential\* obtenues permet d'évaluer la sensibilité à la piqûration du plomb dans des conditions agressives (figure 2). L'addition de décanoate de sodium induit systématiquement une diminution de la densité de courant ainsi que du courant de passivation\* qui atteint une valeur de 10<sup>-7</sup> A.cm<sup>-2</sup> à 0,25 V par exemple. Il est

**Encadré 1**

**Application aux alliages cuivreux**

La collection de lampes de mine du Centre historique minier de Lewarde (Nord-Pas-de-Calais) est constituée de près de sept cents lampes en fer et en alliage base cuivre (voir figure). Dans le contexte de valorisation de la fosse de mine des années 1930 où le musée a été implanté, ces lampes sont conservées et exposées *in situ* dans la lampisterie. Les conditions climatiques dans cet espace ne pouvant être complètement contrôlées, il était nécessaire de proposer au responsable des collections un système de protection qui, compte tenu du nombre important de pièces à traiter, devait pouvoir être facilement et régulièrement mis en œuvre dans le cadre d'une politique de maintenance afin de réduire les coûts d'entretien.

Des expérimentations préliminaires effectuées sur des coupons de bronze ont montré qu'en présence d'une solution de 0,025M de NaC<sub>10</sub>, une diminution importante du courant de passivation\* est observée, ce qui évite le ternissement rapide des pièces, comme le révèle l'aspect de coupons en bronze après trois semaines d'enceinte climatique (voir figure).

Ces différents résultats confirment l'efficacité du décanoate de sodium pour la protection d'alliages base cuivre. Dans ces conditions, nous avons décidé d'appliquer ces solutions à base de carboxylates de sodium sur les éléments en alliage base cuivre des lampes de mine dans le cadre d'une procédure de maintenance régulière. Ces traitements permettront ainsi de conserver les parties en alliage base cuivre brillantes de manière à évoquer leur apparence lorsqu'elles étaient utilisées.



coupon traité après trois semaines d'enceinte climatique

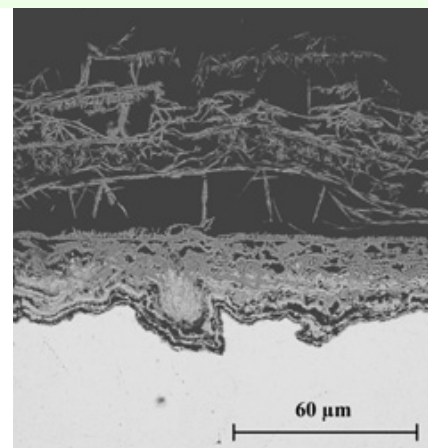
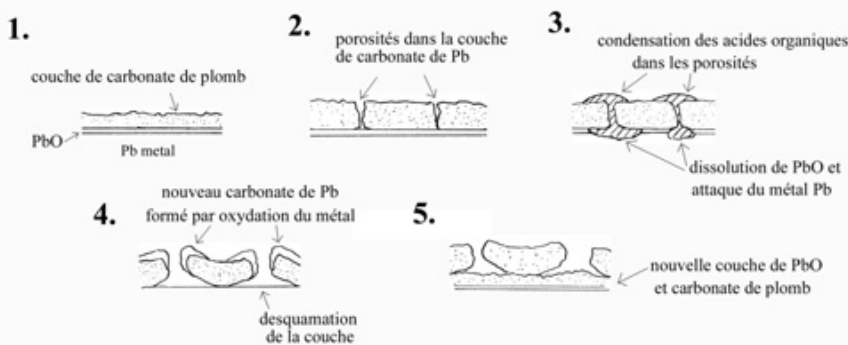


coupon non traité après trois semaines d'enceinte climatique

**Encadré 2**

**Mécanisme de corrosion du plomb par des vapeurs d'acides**

De nombreux objets en plomb du patrimoine sont exposés dans des vitrines en bois ou au contact de papiers comme les sceaux apposés sur les documents d'archive médiévaux. Le bois comme le papier libère constamment des acides organiques légers tels les acides formique, acétique ou propionique par des mécanismes de séchage ou d'hydrolyse de la cellulose, dont les concentrations peuvent s'avérer importantes dans des mobiliers fermés utilisés à des fins de rangement et d'exposition. Ces acides sont à l'origine de phénomènes de corrosion accélérée des plombs, qui conduit à la formation de carbonates de plomb blancs, volumineux et poudreux sur plusieurs années. En effet, les acides organiques se concentrent dans le film d'eau de surface et dans les porosités en fonction du taux d'humidité, et provoquent une rapide dissolution de la couche de PbO naturellement protectrice en acétate de plomb très soluble (étapes 2 et 3). Cela induit une desquamation de la couche de carbonate de plomb (étape 4). Durant les périodes sèches, le carbonate de plomb et PbO se forment à nouveau en raison de la présence d'une plus faible concentration en acide (étape 5). Ce mécanisme de corrosion cyclique observé par Turgoose [14] entraîne la formation de couches de corrosion en feuillets très friables pouvant entraîner la destruction complète du métal, comme nous avons pu le vérifier par des essais en enceinte climatique.



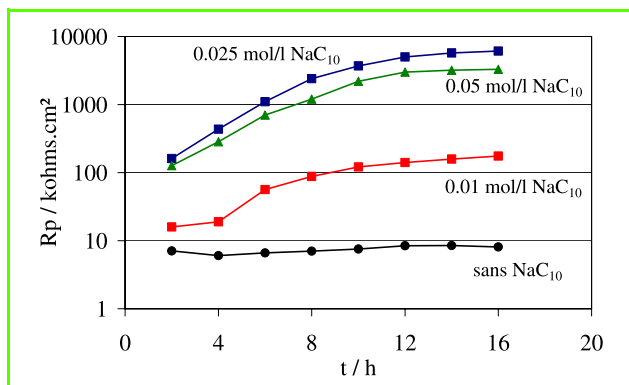


Figure 1 - Évolution de la résistance de polarisation du plomb en fonction de la concentration en décanoate de sodium NaC<sub>10</sub> dans l'eau corrosive ASTM D1384-87 (148 mg.L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 138 mg.L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub>, 165 mg.L<sup>-1</sup> NaCl).

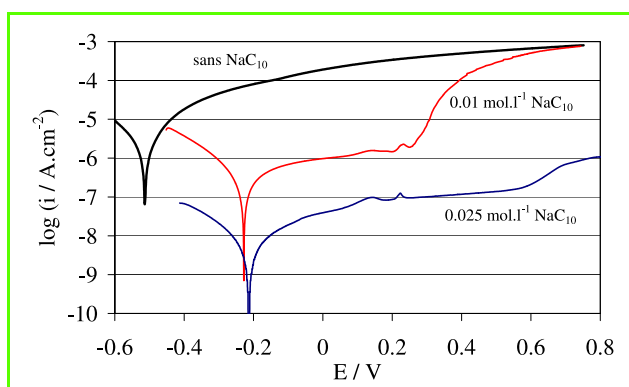


Figure 2 - Courbes potentiodynamiques  $i = f(E)$  du plomb dans l'eau corrosive ASTM D1384-87 contenant 0,01 ou 0,025 mol.L<sup>-1</sup> de NaC<sub>10</sub> après 24 h d'immersion.

important de noter que pour éviter des phénomènes de piqûration ou corrosion localisée à l'origine de la croissance des « fleurs de plomb », la concentration en NaC<sub>10</sub> doit être suffisamment importante et supérieure à 0,01 mol.L<sup>-1</sup> dans ces conditions.

Le mécanisme de protection et le mode d'action de ces produits ont conduit à les classer dans les inhibiteurs de corrosion par précipitation. En effet, le mécanisme de formation des films protecteurs comporte une étape initiale d'oxydation du substrat. Une fois la concentration critique en ions plomb atteinte à l'interface métal/solution, leur combinaison avec le carboxylate provoque la précipitation d'un savon métallique hydrophobe et couvrant, de formule  $Pb(C_n)_2$  où  $C_n = CH_3(CH_2)_{n-2}COO^-$ . Après une simple immersion dans une solution de décanoate de sodium, des couches tridimensionnelles de carboxylates de plomb cristallisés, de formule  $(CH_3-(CH_2)_{n-2}-COO)_2Pb$ , ont ainsi pu être identifiées à la surface du métal et leur structure cristallographique a pu être caractérisée par diffraction des rayons X (figure 3).

Ces composés ont à la fois la particularité d'être très insolubles en raison de fortes liaisons ioniques entre le groupement carboxylique et le cation métallique ( $K_s = 10^{-12}$  pour  $Pb(C_{10})_2$ ) et très hydrophobe en raison de la présence de longues chaînes carbonées aliphatiques (figure 4).

Considérant les problèmes de conservation des éléments en plomb rencontrés dans des atmosphères riches en

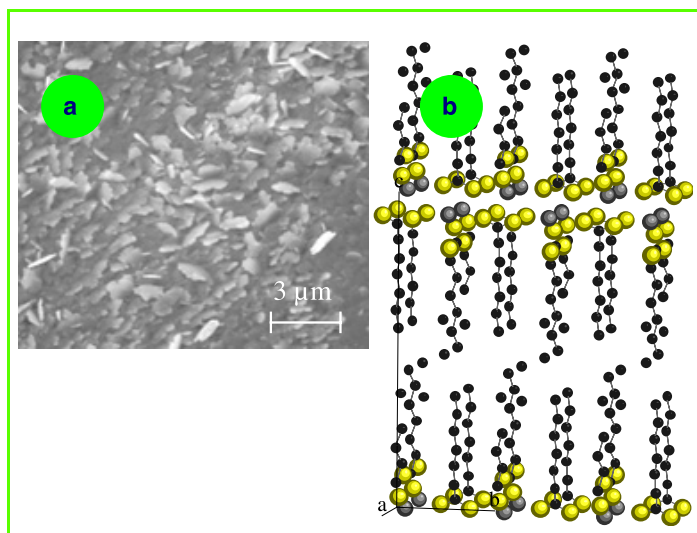


Figure 3 - a) Photos MEB d'une couche de carboxylates de plomb  $Pb(C_n)_{10}$  sur du plomb ; b) Structure cristallographique déterminée sur monocristal de  $Pb(C_7)_2$  (atomes de carbone en noir, oxygène en jaune, plomb en gris) [11].

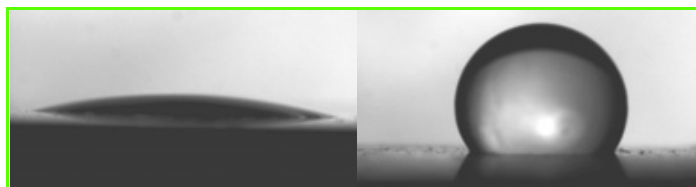


Figure 4 - Formes d'une goutte d'eau ( $V_{goutte}=50 \mu l$ ) posée sur une surface de plomb corrodée traitée au décanoate de sodium (b) et non traitée (a) après 24 heures de corrosion dans l'eau ASTM D1384-87.

acides organiques, des tests électrochimiques ont également été menés pour les meilleures concentrations en NaC<sub>10</sub> dans des mélanges acide acétique/acétate de sodium (composition : 0,01 mol.L<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>COOH + CH<sub>3</sub>COONa à pH = 7). L'étude du comportement électrochimique du plomb dans ce milieu très corrosif a montré que l'ajout de décanoate conduisait également à la formation du savon de plomb, décanoate de plomb, très stable dans ces conditions. La couche formée permet de diviser la vitesse de corrosion par un facteur 1 000 et rend le métal passif sur un large domaine potentiel. Comme dans le milieu corrosif ASTM D1384-87, l'augmentation du potentiel de corrosion et la diminution des courants anodiques montrent que la couche de décanoate de plomb affecte principalement la réaction anodique du processus de corrosion [12].

Des mesures de résistances de polarisation réalisées sur plusieurs fragments de sarcophage gallo-romain en plomb ont montré également que la protection contre la corrosion était très efficace sur des objets du patrimoine inhomogènes, très rugueux et présentant parfois des porosités ou fissures (figure 5).

En parallèle des essais électrochimiques, des tests en enceinte climatique ont également été mis en place pour évaluer l'efficacité de nos traitements dans des conditions plus réalistes. En effet, une des caractéristiques majeures de la corrosion dite atmosphérique est l'alternance de périodes de condensation dites « mouillées » et de périodes sèches pendant lesquelles le film d'eau à la surface des pièces est très réduit. Après traitement, c'est-à-dire immersion dans

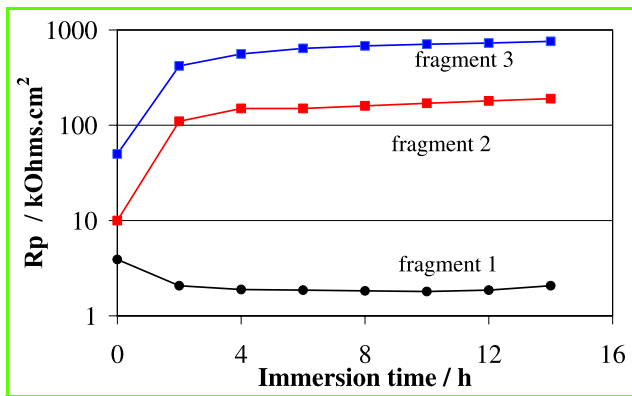
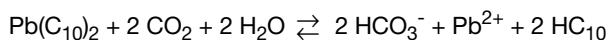
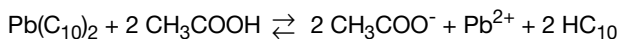


Figure 5 - Évolution de la résistance de polarisation mesurée sur différents fragments de sarcophage gallo-romain en plomb dans l'eau ASTM D1384-87 (fragment 1) et l'eau ASTM D1384-87 contenant 0,05 mol/L de NaC<sub>10</sub> (fragments 2 et 3).

des solutions de carboxylate de sodium, des plaques de plomb ont été placées dans une enceinte climatique pour subir pendant trois semaines des cycles comprenant 8 heures à 100 % d'humidité relative, en présence d'eau distillée chauffée à 40 °C, puis 16 heures dans les conditions normales du laboratoire.

L'examen métallographique d'une section transverse d'un échantillon non traité après trois semaines en enceinte climatique montre que sans traitement de protection une couche très épaisse de carbonates de plomb se développe à la surface du métal. *A contrario*, pour les échantillons traités avec des solutions de concentrations supérieures à 0,01 mol.L<sup>-1</sup>, la surface du plomb reste inchangée après trois semaines en enceinte et l'examen métallographique montre le développement d'une couche compacte riche en décanoate et carbonates et de faible épaisseur (figure 6).

Des résultats similaires ont été obtenus sur des échantillons de plomb testés en enceinte climatique en présence de vapeurs organiques. En fait, la présence de cette couche de carboxylate de plomb ralentit l'acidification de la surface due à la condensation de l'acide acétique ou du CO<sub>2</sub> dans le film d'eau superficiel en atmosphère corrosive selon les réactions suivantes :



La dissolution du métal est donc fortement limitée par l'équilibre Pb(C<sub>10</sub>)<sub>2</sub>/HC<sub>10</sub>, ce qui permet la croissance d'une

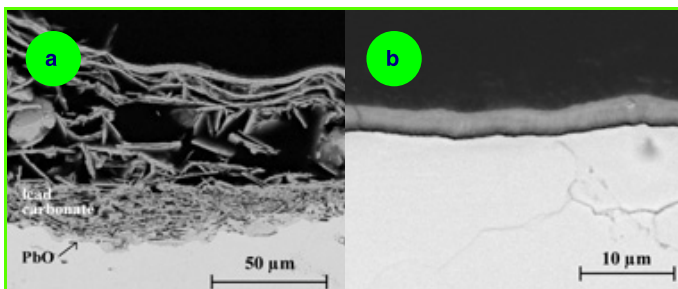


Figure 6 - Coupe métallographique de plomb corrodé après trois semaines d'enceinte climatique : a) échantillon non traité ; b) échantillon traité dans une solution contenant 0,05 mol.L<sup>-1</sup> NaC<sub>10</sub> pendant 24 heures.



Figure 7 - Sarcophage gallo-romain en plomb appartenant au Musée de la civilisation gallo-romaine de Lyon, restauré par le Laboratoire d'archéologie des métaux (Jarville, Meurthe-et-Moselle).

couche compacte de carbonate de plomb et évite la croissance pulvérulente des carbonates de plomb de type « fleurs de plomb ». Ces couches, dites de conversion chimique micrométrique, permettent de stabiliser la patine naturelle des objets métalliques, donc leur aspect, tout en ralentissant fortement leur dégradation.

Ce procédé de conversion chimique du plomb en savon de plomb a également été évalué sur des parties d'un sarcophage gallo-romain en plomb appartenant aux collections du musée de la civilisation gallo-romaine de la ville de Lyon, et testé avec succès pour la protection de tuyaux d'orgues en plomb (Église St Jacobi, Lübeck (Allemagne) – Projet européen COLLAPSE [13]) (figure 7).

## Conclusion et perspectives

Aujourd'hui, les traitements de conservation disponibles sur le marché restent très limités car la plupart des systèmes mis au point dans le domaine industriel ne remplissent pas les conditions d'emploi spécifiques aux matériaux du patrimoine, à savoir : ne pas modifier l'aspect visuel de l'œuvre après application et être facilement réversibles. Contrairement à la stratégie de conservation souvent très hasardeuse et très coûteuse consistant à rechercher des systèmes de protection capables de protéger les matériaux métalliques sur des échelles de temps de l'ordre de dix à trente ans, la collaboration entre le LSCM et le LRMH a permis de développer des solutions dites de « maintenance », facilement applicables sur des collections métalliques comprenant un grand nombre d'éléments ou sur des pièces de grandes dimensions.

Ainsi l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion comme les carboxylates permet de former facilement, par simple immersion ou par pulvérisation, des structures hybrides

organiques-inorganiques permettant à la fois de bloquer la réactivité du métal sous-jacent et de stabiliser une patine compacte et protectrice à la surface des pièces. Ces traitements à base de carboxylates de sodium extraits d'huiles végétales qui répondent aux contraintes d'emploi du domaine de la conservation peuvent être mis en œuvre très facilement et de manière régulière. Ces systèmes hybrides permettent aujourd'hui de répondre aux problèmes posés par la conservation *in situ* d'éléments du patrimoine comme les lampes de mines du Centre historique minier de Lewarde ou les tuyaux d'orgues en plomb de l'église de Lübeck.

L'un des enjeux futurs pour le patrimoine métallique concerne le traitement des objets présentant des couches de corrosion très épaisses (de 100 µm à quelques mm). En effet, ces couches très complexes sont le siège de mécanismes cycliques de corrosion dus à l'alternance de périodes « sèches » et « mouillées » et à la présence de différentes phases dans ces oxydes. L'emploi de matériaux dits hybrides organiques-inorganiques est très prometteur pour bloquer les phénomènes de diffusion ou la réactivité de ces couches en surface. Cependant, malgré une bibliographie abondante concernant leur synthèse, les relations procédé/propriété d'usage de ces matériaux restent encore à étudier et à imaginer.

### Références

- [1] Weil P., *ICOM-CC 4<sup>th</sup> Triennial Meeting*, Venise, **1975**, p. 21.
- [2] Ellingson L.A., Shedlosky T.J., Bierwagen G.P., de la Rie E.R., Brostoff L.B., *Studies in Conservation*, **2004**, 49, p. 53.
- [3] Mourey W., Czerwinski E., *ICOM-CC 10<sup>th</sup> Triennial Meeting*, Washington D.C., **1993**, p. 779.

- [4] Brostoff L.B., de la Rie E.R., *Metals*, James and James Ltd., **1998**, 98, p. 320.
- [5] Merck L.E., *Studies in Conservation*, **1981**, 26, p. 73.
- [6] Faltermeier R.B., *Studies in Conservation*, **1998**, 43, p. 121.
- [7] Graedel T.E., *J. Electrochem. Soc.*, **1984**, 141, p. 922.
- [8] Joerg E.A., Devreux O.F., *Corrosion*, **1996**, 52, p. 953.
- [9] Rocca E., Steinmetz J., *Corrosion Science*, **2001**, 43, p. 891.
- [10] ASTM standard D1384-87, **1988**.
- [11] Lacouture F., François M., Didierjean C., Rivera J.P., Rocca E., Steinmetz J., *Acta Crystallographica C*, **2001**, C57, p. 530.
- [12] Rocca E., Rapin C., Mirambet F., *Corrosion Science*, **2004**, 46, p. 653.
- [13] Projet européen COLLAPSE FP5 ([www.goart.gu.se/collapse](http://www.goart.gu.se/collapse)).
- [14] Turgoose S., Lead and Tin, *Studies in Conservation and Technology*, C.E. Miles, S.C. Pollard (eds), UKIC Occasional Papers n° 3, Londres, **1985**, p. 15.



E. Rocca

### Emmanuel Rocca

est maître de conférence au Laboratoire de chimie du solide minéral de Nancy\*.

### François Mirambet

est ingénieur de recherche au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques\*\*.



F. Mirambet

- \* LCSM, UMR CNRS 7555, BP 239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy.  
 Courriel : [emmanuel.rocca@lcsm.uhp-nancy.fr](mailto:emmanuel.rocca@lcsm.uhp-nancy.fr)
- \*\* LRMH, 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne.  
 Courriel : [francois.mirambet@culture.gouv.fr](mailto:francois.mirambet@culture.gouv.fr)



Depuis 1988

Les Editions D'Île de France

Expérience,  
la différence

102, avenue Georges Clemenceau  
 94700 Maisons-Alfort  
 Tél. : 01 43 53 64 00 • Fax : 01 43 53 48 00  
 e-mail : [edition@edif.fr](mailto:edition@edif.fr)

Votre contact : André BERDAH

Régisseur exclusif  
de la revue *Actualité Chimique*

Web : [www.edif.fr](http://www.edif.fr)