

LA STABILISATION DE LA CORROSION ACTIVE DES OBJETS ARCHÉOLOGIQUES EN ALLIAGE CUIVREUX AVEC *BEAVERIA BASSIANA*

NAÏMA GUTKNECHT, EDITH JOSEPH

Résumé Des études récentes ont révélé la possibilité d'utiliser le champignon *Beauveria bassiana* sur les alliages cuivreux afin de convertir les produits de corrosion chlorés en oxalates de cuivre, qui sont plus stables. Cette étude vise à montrer les modifications engendrées par le traitement biologique sur la corrosion active en se concentrant sur les cas des pustules de corrosion et des surfaces étamées. Les résultats ont démontré que des chlorures de cuivre synthétiques étaient transformés en hydroxychlorures de cuivre, puis en oxalates de cuivre. Un développement d'oxalates de cuivre a été aussi confirmé sur des coupons corrodés artificiellement. De plus, le traitement a prouvé une stabilisation de la corrosion active sur des objets archéologiques de période romaine jusqu'à une certaine profondeur (des chlorures de cuivre étant présents à l'interface avec le cœur métallique des objets traités analysés). Dans le cas des objets étamés, les oxalates de cuivre se sont formés dans les zones lacunaires du revêtement d'étain.

Mots-clés : bronze, surface étamée, corrosion induite par chlorures, conservation durable, traitement de stabilisation.

Introduction

Depuis plusieurs années, il y a un intérêt grandissant pour la conservation « verte » et le développement de méthodes respectueuses de l'opérateur et de l'environnement. De tels exemples sont la biominéralisation produite par une souche du champignon *Beauveria bassiana*, produisant de l'acide oxalique, qui convertit les produits de corrosion réactifs en oxalates de cuivre plus stables. Cette approche écologique a été appliquée aussi bien sur des monuments extérieurs que des objets archéologiques (Joseph, 2011; Joseph, 2013; Domon-Beuret, 2015). Le travail présenté ici évalue les performances du traitement sur des pustules de corrosion et des surfaces étamées d'objets archéologiques en alliage cuivreux présentant une corrosion active. À cet effet, des produits de corrosion synthétiques, des coupons de bronze corrodés artificiellement et des objets archéologiques ont été traités avec la méthode de biominéralisation. Les modifications chimique et physique induites par le traitement ont ensuite été évaluées au moyen d'observations visuelles et de différentes techniques analytiques. Finalement, un essai de reprise de corrosion en atmosphère artificielle a été effectué sur l'ensemble des objets du corpus d'étude afin de confirmer la stabilisation sur le long terme du traitement biologique.

Les résultats présentés sont issus d'un travail de master en Conservation-restauration présenté en 2018 à la Haute École Arc (Neuchâtel, Suisse) par Naïma Gutknecht (Gutknecht, 2018) et effectué sous la supervision de la Prof. Edith Joseph. Il fait aussi l'objet d'une publication pour *Metal 2019*, prochaine conférence triennale du groupe Métal de l'ICOM-CC (Gutknecht et Joseph, 2019).

Matériel et méthodes

Du chlorure de cuivre (I) synthétique a été acquis auprès de Sigma-Aldrich (numéro CAS : 7758-89-6). Huit coupons en bronze (Cu90/Sn10) de format 60 x 60 x 2-3 mm coulés par la fonderie d'art Kunstgiesserei (Saint-Gall, CH) ont été corrodés artificiellement afin de reproduire des revêtements étamés et des systèmes de corrosion typiques d'un environnement archéologique terrestre (fig. 1). Les surfaces étamées étudiées ici arborent une structure métallique différente de celle des zones enrichies en étain présentes sur les monuments extérieurs en bronze testés lors d'études précédentes (Albini, 2017). Des systèmes de corrosion nantokite-cuprite (A), nantokite-cuprite-malachite (B) ont été générés sur les coupons par voies chimiques selon des recettes issues de la littérature (Leysens, 2006). De la nantokite a aussi été produite sous les coupons étamés (C) (étain appliqué par électrolyse) par voie électrochimique (6 heures, OCP/+1V, bain NaCl 1M).



Figure 1 Schéma des systèmes de corrosion nantokite-cuprite (A), nantokite-cuprite-malachite (B), nantokite-étamage (C). © N. Gutknecht, He Arc, 2018.

Un corpus de dix objets archéologiques de période romaine présentant des pustules de corrosion et/ou étamés ont été prêtés par deux institutions patrimoniales suisses (fig. 2).

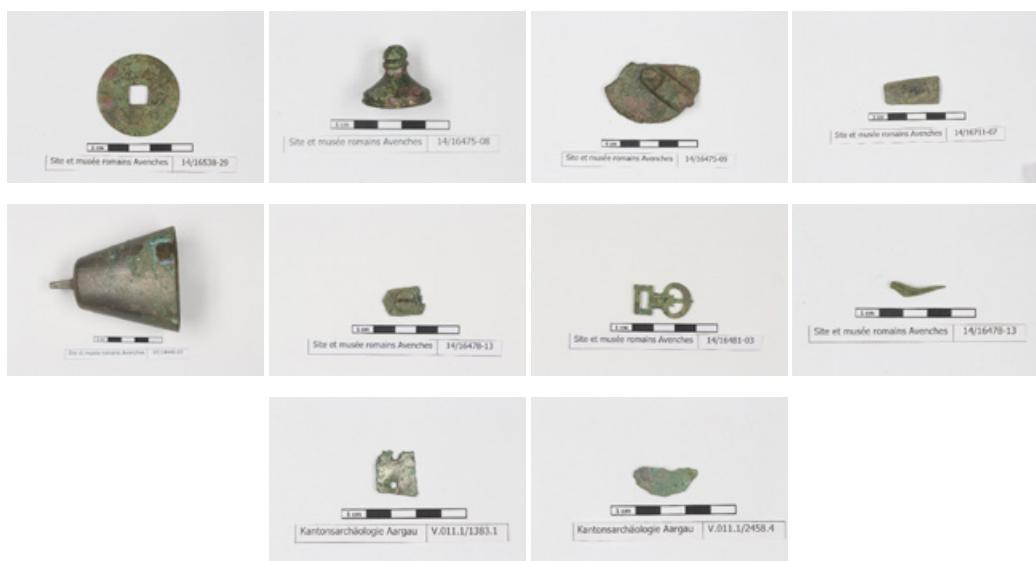


Figure 2 Corpus d'objets archéologiques de l'étude avant traitement. V.011.1/1383.1 et V.011.1/2458.4 sont étamés © N. Gutknecht, He Arc, 2018.

Le chlorure de cuivre (I), les coupons corrodés et les objets ont été traités au moyen d'un gel aqueux contenant *Beauveria bassiana* selon la procédure mise en place à l'université de Neuchâtel (Albini, 2016). La durée de traitement était de 7 jours pour les produits de corrosion synthétiques et les coupons et de 14 jours pour les objets. Le champignon s'est développé sur tous les systèmes et a été retiré en fin de traitement. Les coupons et les objets ont été rincés à l'éthanol (98 %), puis séchés dans une étuve à 40 °C avant d'être documentés et étudiés. Pour évaluer leur comportement à long terme, les objets ont finalement été exposés à une atmosphère artificielle agressive pendant 30 jours (60 cycles de 12 h au cours desquels la température est maintenue constante à 25 °C et l'humidité relative fixée selon le cycle suivant : 95 % pendant 4 heures et un intervalle de 2 h pour passer progressivement à 50 %, puis 50 % pendant 4 heures et un intervalle de 2 heures pour passer progressivement à 95 % (International Organization for standardization, norme 19701, 2003) en omettant l'étape de pulvérisation de solution saline. Un objet (14/16478-13) a été exposé à 100 % d'humidité relative pendant 15 jours.

Avant et après traitement, des échantillons ont été prélevés sur les coupons et certains des objets, puis englobés dans la résine époxy Struers® Specifix 20 et préparés en coupe transversale par polissage avec des tissus Micromesh™ avec une granulométrie progressive allant jusqu'à 6000. Une documentation visuelle a été effectuée au microscope optique (OM) Leica DX20 avec scanner 5MP.

Des mesures en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflectance totale atténuée (ATR-FTIR) ont été opérées au moyen d'un spectromètre IS5 Thermo Scientific (accessoire ATR en diamant iD5™). Pour la cartographie, un microspectromètre Nicolet iN10MX a été utilisé avec un objectif ATR et cristal ATR de germanium. Les spectres acquis avec 16 scans, entre 4000 et 650 cm⁻¹, à une résolution spectrale de 4 cm⁻¹ ont été traités au moyen du logiciel Omnic Picta.

Des mesures en spectroscopie Raman ont été réalisées avec un spectromètre Renishaw® InVia équipé d'un laser Nd :YAG 633nm. Les spectres ont été obtenus sous un objectif 100x, avec une ouverture de 1000 µm et une fenêtre de 100 µm, entre 4000 et 100 cm⁻¹, durant 40s (4 × 10s).

L'imagerie en électrons secondaires a été obtenue avec un microscope électronique environnemental Zeiss® Evo MA 10 couplé à un analyseur des rayons X à énergie dispersive (SEM-EDS), avec un voltage d'accélération de 10 à 25 keV et à une distance de travail de 10mm.

Résultats et discussion

La conversion du chlorure de cuivre (I) synthétique en un mélange d'hydroxychlorures de cuivre et d'oxalates de cuivre a été observée après sept jours par spectroscopie ATR-FTIR. Il apparaît que la conversion semble avoir lieu en deux étapes : une première étape d'hydrolyse due à l'application d'un traitement sous forme de gel aqueux et une deuxième étape comprenant la complexation des hydroxychlorures de cuivre par l'acide oxalique sécrété ici par le champignon.

Sur tous les coupons, la formation d'oxalates de cuivre a été confirmée (fig. 3 et 4). Un impact visuel fort à la suite du traitement a été observé par un changement de couleur de la surface des coupons. En effet, même si la composition chimique des coupons produits est représentative de celle présente sur des objets archéologiques, l'apparence d'objets corrodés en milieu archéologique n'a pu être complètement reproduite par les recettes utilisées. Ainsi, les

modifications visuellement amenées par le traitement ne sont pas celles constatées sur les objets du corpus. Les variations de couleurs ont été importantes. De plus, la faible épaisseur des couches de corrosion artificielle ont permis seulement un temps de traitement limité (7 jours) alors que, sur les objets, un temps de traitement plus long a été défini (14 jours) afin de stabiliser la corrosion active. Néanmoins, les analyses FTIR ont permis d'identifier la création d'oxalates de cuivre en surface des coupons (**fig. 4**). Les résultats obtenus ont permis de confirmer la capacité du traitement fongique à biominéraliser des surfaces corrodées et, ce, malgré la présence de chlore toxique pour le champignon qui n'a pu se développer de manière optimale.

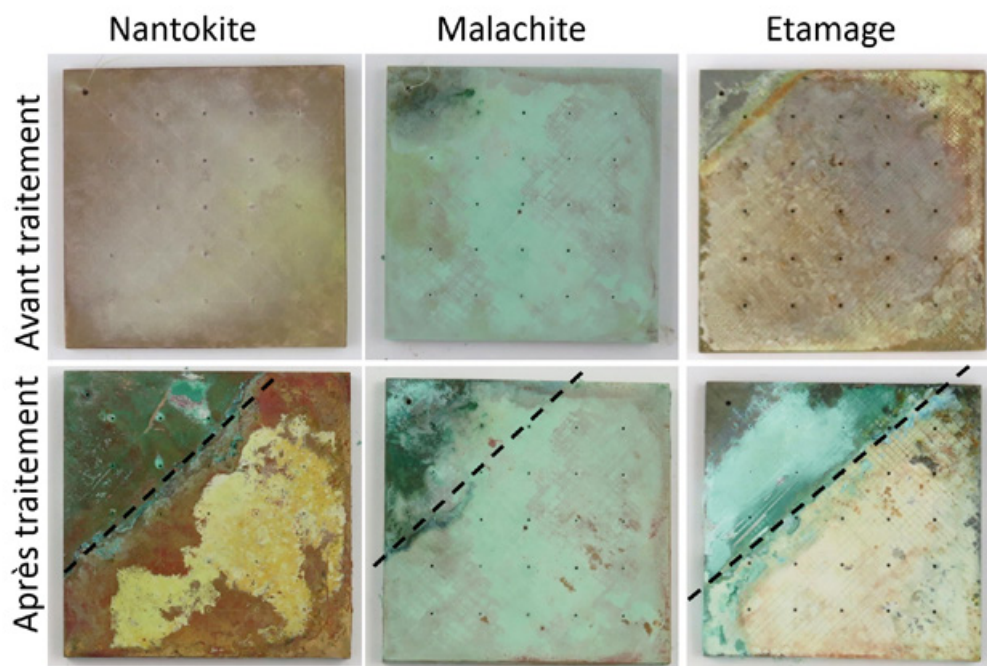


Figure 3 Coupons avec systèmes de corrosion nantokite-cuprite (a), nantokite-cuprite-malachite (b) et nantokite-étamage (c) avant et après traitement. La partie supérieure dans l'angle gauche de chaque coupon n'a pas été traitée pour comparaison. © N. Gutknecht, He Arc, 2018.

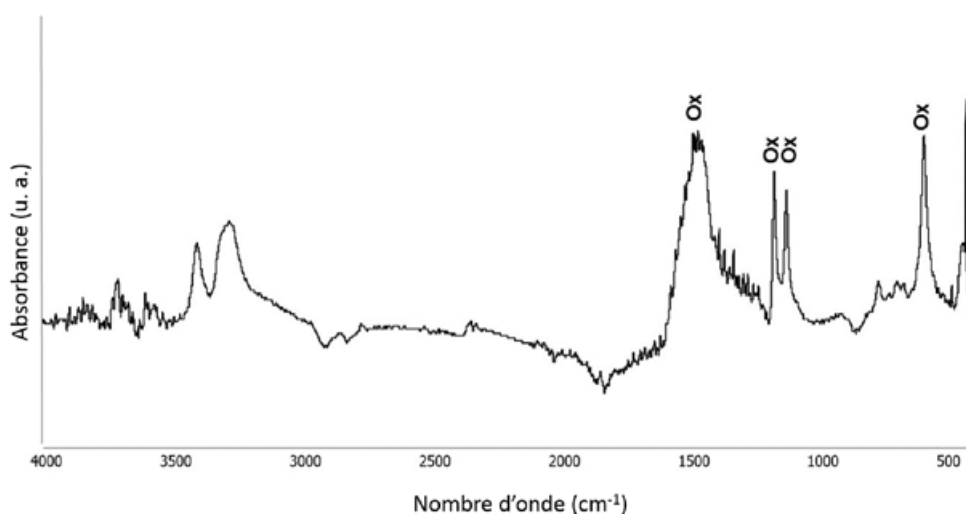


Figure 4 Spectre ATR-FTIR obtenu sur le coupon étamé B9 après traitement. Les bandes vibrationnelles caractéristiques des oxalates de cuivre sont indiquées avec l'abréviation Ox. Les autres pics présents sont attribués à des hydroxychlorures de cuivre. © N. Gutknecht, He Arc, 2018

Après traitement, l'apparence des objets archéologiques a présenté une tonalité verte plus claire suggérant la présence d'oxalates de cuivre, comme confirmé par les analyses ATR-FTIR et illustré par l'objet 14/16538-29 en figure 5.



Figure 5 Objet archéologique romain 14/16538-29. De gauche à droite : avant traitement, après traitement, après vieillissement accéléré. © N. Gutknecht, He Arc, 2018.

Sur les surfaces étamées, des agrégats en forme de rosette, typique des oxalates de cuivre, ont été observés, mais aussi complétant les lacunes du film d'étain (fig. 6 B et C). Néanmoins, dans ce cas, le film d'oxalates de cuivre a résulté en une surface plus mate et plus verte après traitement (fig. 6 A).

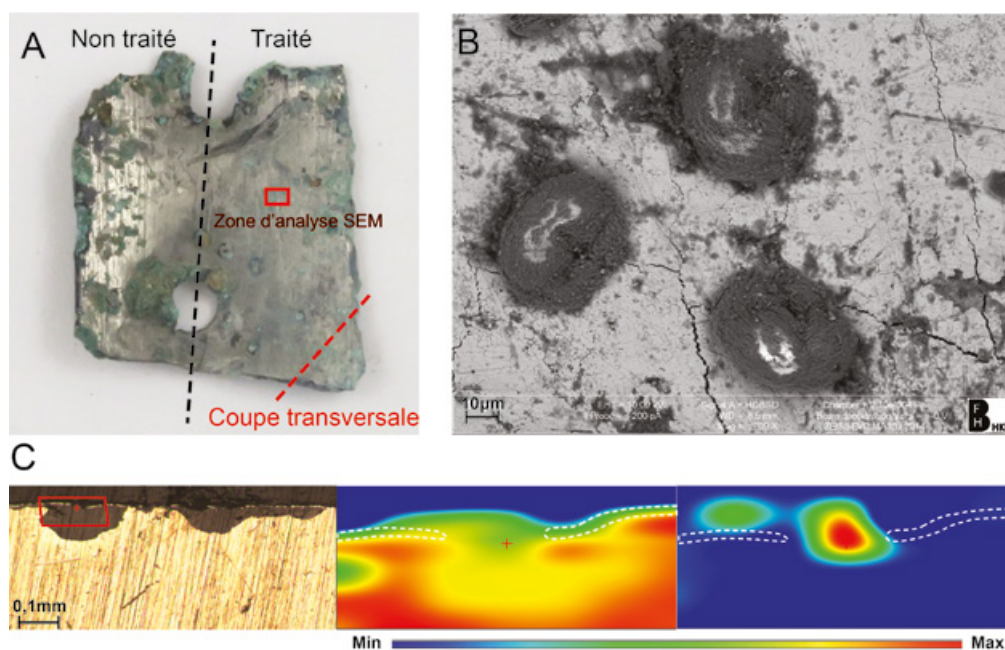


Figure 6 (A) Objet étamé n° V.011.1/1383.1 (Service archéologique du canton d'Argovie) après traitement, (B) image en électrons secondaires (SEM) des agrégats en forme de rosette, (C) de gauche à droite, micrographie indiquant avec un rectangle rouge la zone cartographiée en ATR-FTIR, cartographies de corrélation de la malachite et d'intensité du pic à 1365cm^{-1} (oxalates de cuivre). © N. Gutknecht, He Arc, 2018.

Les analyses Raman effectuées sur l'objet n°07/14448-07 après traitement (fig. 7) ont montré que les chlorures de cuivre étaient toujours présents en profondeur dans les couches de corrosion de l'épaisseur de 2 mm. Néanmoins il est important de mentionner que les couches de corrosion étaient ici très épaisses et seulement partiellement minéralisées. À notre connaissance, aucun système de protection n'aurait pu pénétrer en profondeur ce type de substrat (Albini, M. *et al.* 2018).

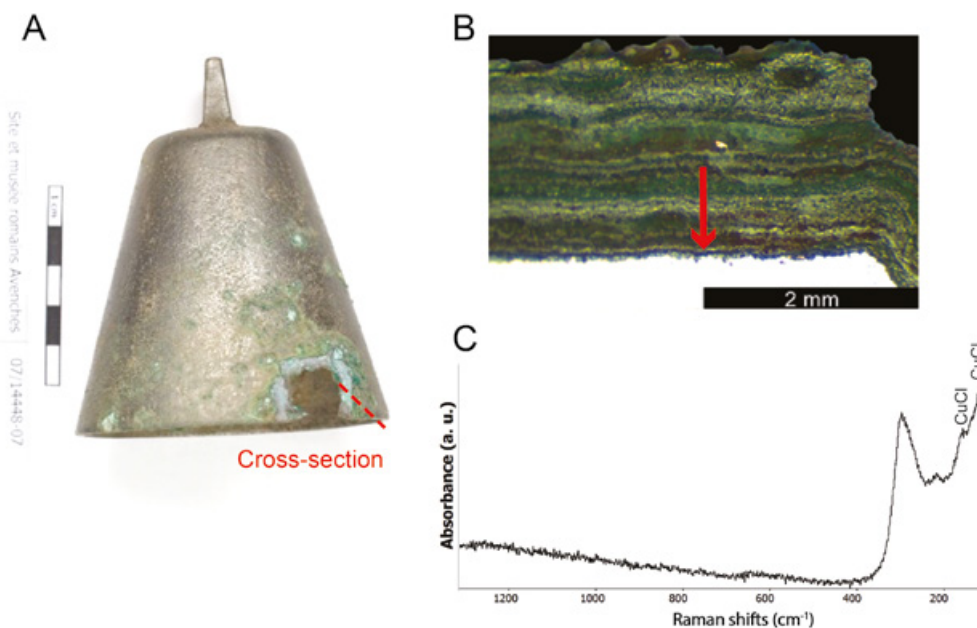


Figure 7 (A) Objet 07/14448-07 (sites et musée romains d’Avenches) après traitement; (B) micrographie indiquant par une flèche rouge la zone analysée par spectroscopie Raman; (C) spectre Raman correspondant montrant des shifts caractéristiques de la présence de CuCl. © N. Gutknecht, He Arc, 2018.

Néanmoins, aucun nouveau développement de corrosion n’a été constaté sur ce même objet après l’exposition au cycle d’atmosphère artificielle. Ceci suggère que le film d’oxalates de cuivre formé dans les parties supérieures des couches de corrosion a permis d’isoler les composés potentiellement réactifs et ainsi protéger l’objet d’une éventuelle corrosion future. La mise en chambre climatique des coupons et objets traités a permis de montrer que l’inhibition de la corrosion a été effective sur neuf des dix objets (**fig. 8**). Seul 14/16481-03 présentait une reprise de corrosion localisée, probablement due à un temps de traitement de 14 jours trop court (**fig. 9**). On devrait répéter l’application dans ce cas-là.

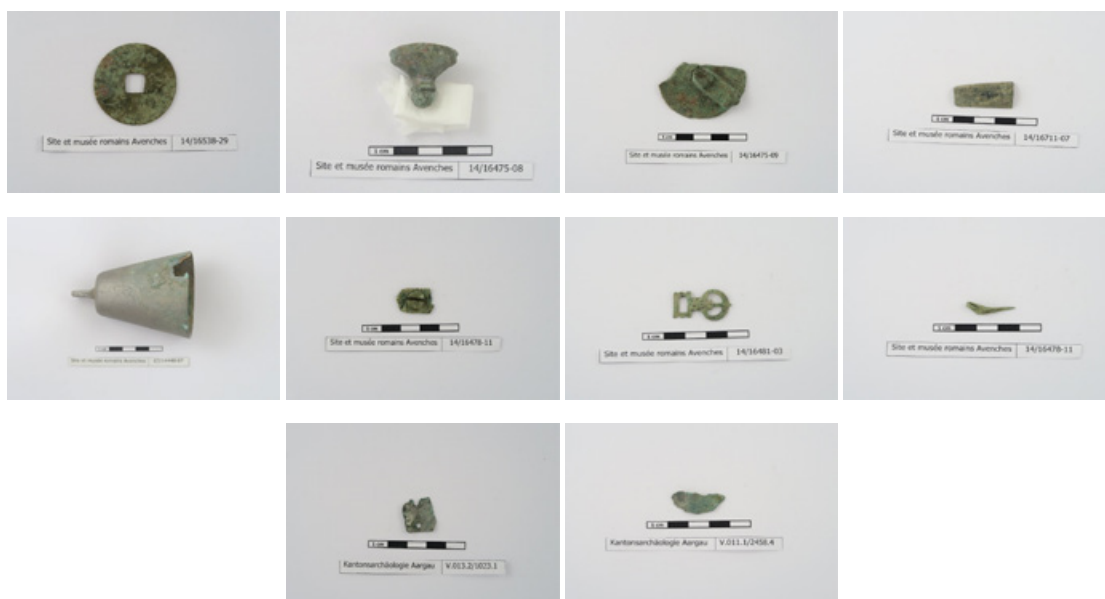


Figure 8 Corpus d’objets archéologiques de l’étude après traitement et vieillissement accéléré. © N. Gutknecht, He Arc, 2018.



De plus, une campagne d'observation menée sur des objets archéologiques provenant du musée et parc archéologique Laténium (Hauterive-Neuchâtel) et traités cinq ans auparavant a été réalisée. Aucun des objets du corpus ne présentait de reprise de corrosion.

Figure 9 Objet archéologique 14/16481-03. Détails de la reprise de corrosion constatée indiquée par une flèche. © N. Gutknecht, He Arc, 2018.

Conclusion

Au travers de cette étude, nous avons acquis une meilleure compréhension du processus de conversion des composés cuivreux réactifs pendant le traitement fongique. La protection est vraisemblablement obtenue par la conversion des composés en une forme plus stable d'oxalates de cuivre. Les coupons générés pour cette étude pourraient être améliorés par l'utilisation de méthodes de corrosion plus longues mais contrôlées afin d'avoir des coupons représentatifs et de permettre ainsi une appréciation aussi bien visuelle qu'au moyen d'outils analytiques des effets du traitement.

En formant un film isolant, les biominéraux empêchent la réactivation des chlorures de cuivre éventuellement restants dans l'objet. Dans le cas des objets étamés, le traitement permet de compléter les zones lacunaires du film d'étain malgré une matification de surface qu'il conviendrait de discuter avant intervention selon les objectifs du traitement. Finalement, la stabilisation des objets après traitement a été validée par des essais en atmosphère agressive et s'est relevée effective pour 9 des 10 objets traités.

Remerciements

Un remerciement particulier au Dr. Luc Robbiola pour le mentorat apporté pendant la réalisation de ce travail de master et son aide à la réalisation des éprouvettes. Les auteurs remercient le parc et musée archéologique Laténium (Hauterive-Neuchâtel), les sites et musée romains d'Avenches et le service archéologique du canton d'Argovie pour leur support, par le prêt des objets archéologiques traités dans cette étude. Merci à Nadim Scherrer, Haute École spécialisée de Berne, pour les analyses SEM-EDS et Raman.

Références bibliographiques

- Albini M. et al.** (2017), « Evaluation of the performances of a biological treatment on tin-enriched bronze », *Environmental Science and Pollution Research*, N° 24 (3), p. 2150-2159.
- Albini M. et al.** (2018), « Comparison of a bio-based corrosion inhibitor versus benzotriazole on corroded copper surfaces », *Corrosion science*, N° 143, p. 89-92.
- Albini M. et al.** (2016), « Innovative biological approaches for metal conservation », *Materials and Corrosion*, N° 67, p. 200-206.
- Domon-Beuret et al.** (2015), « Biopatines : des champignons au service des alliages cuivreux », dans *Restaurer l'ordinaire, exposer l'extraordinaire : du site au musée*, actes des XXVIII^{es} Journées des restaurateurs en archéologie, (Arles, 16 et 17 octobre 2014), Paris, ARAAFU, (coll. CRBC- Cahiers techniques, 22), p. 45-48.
- Gutknecht N.** (2018), *La corrosion active sur les alliages cuivreux archéologiques - Evaluation de la stabilisation par biopassivation fongique*, mémoire pour l'obtention du Master of Arts HES-SO en Conservation-restauration, orientation objets archéologiques et ethnographiques, Haute École Arc, Conservation-restauration, non publié.
- Gutknecht N., Joseph, E.** (2019), « Stabilisation of archaeological copper alloy objects from chlorides-induced active corrosion with *Beauveria bassiana* », dans ICOM-CC (éd.), *Metals working group interim meeting, Neuchâtel, 2-6 September 2018*, International Council of museums, (submitted).
- International Organization for standardization,** (2003), *Norme 16701 - Corrosion of metals and alloys-corrosion in artificial atmosphere*, Genève, 2003.
- Joseph E. et al.** (2011), « Development of an analytical procedure for evaluation of the protective behaviour of innovative fungal patinas on archaeological and artistic metal artefacts ». *Analytical and Bioanalytical Chemistry* N° 399, p. 2899-2907.
- Joseph E. et al.** (2013), « Assessment of a biological approach for the protection of copper alloys artefacts », dans Hyslop E., Gonzalez V., Troalen L., Wilson L. (éd) *ICOM-CC Metals working group interim meeting, Edinburgh, 16-20 September 2013*, Edinburgh, International Council of Museums, p. 203-208.
- Leyssens K.** (2006), « Evaluation of corrosion potential measurements as a means to monitor the storage and stabilization processes of archaeological copper-based artifacts », *Analytical Chemistry*, N° 78 (8), p. 2794-2801.

Les auteurs

Naïma Gutknecht Masterante, Haute École Arc Conservation-restauration, HES-SO Haute École spécialisée de Suisse occidentale, Espace de L'Europe 11, 2000 Neuchatel, Suisse, naima.gutknecht@gmail.com

Edith Joseph Professeure chargée d'enseignement HES, Haute École Arc Conservation-restauration et professeure assistante, Laboratoire des technologies pour les matériaux du patrimoine (LATHEMA), institut de Chimie, université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, 2000 Neuchatel, Suisse, edith.joseph@unine.ch