

SECTION 1

Preventive conservation

Some recent trends in corrosion science and their application to conservation

I.S. Cole, T.H. Muster, D.Lau, W.D.Ganther

CSIRO Manufacturing & Infrastructure Technology, PO Box 56, Highett, Victoria 3190, Australia

Abstract

Conservators and corrosion scientists face many of the same issues, and thus it is reasonable to assume that recent advances in corrosion science may also be of use in conservation. Of course, there are also significant differences – while quite active interventions are permissible in conserving infrastructure or industrial plant, they may not be permitted for cultural artefacts. Further, while the conservator must deal with a limited number of normally stationary objects, the corrosion scientist may have to deal with distributed infrastructure (pipelines, powerlines) or mobile infrastructure (fleets of aircraft).

In this paper, some recent trends in research (predominately carried out at CSIRO) are highlighted and, where possible, implications for conservation are discussed. Areas covered include meta-methodology, models of degradation and new sensors.

Résumé

Les conservateurs et les spécialistes de la corrosion rencontrent des problèmes identiques. Il est ainsi raisonnable de penser que les avancées récentes dans le cadre des recherches menées sur la corrosion peuvent également être utiles pour la conservation. Il y a bien sur des différences notables. Ainsi des interventions actives sont permises pour les infrastructures conservées ou pour les sites industriels mais elles ne peuvent être autorisées pour les artefacts. De plus, alors que les conservateurs s'intéressent à un nombre d'objets limités normalement stationnaires, les scientifiques du domaine de la corrosion doivent prendre en compte des infrastructures distribuées (canalisations, lignes électriques) ou mobiles (flottes d'avions).

Cet article présente quelques unes des pistes de recherches récentes dans le domaine de la corrosion (et plus particulièrement les recherches menées au CSIRO). Les domaines abordés concernent la méta-méthodologie, les modèles de dégradation et les nouveaux capteurs.

Keywords: corrosion, degradation, sensors , aerosol, deposition , transport

Monitoring of archaeological and experimental iron at Fiskerton, England

Vanessa Fell^a et Jim Williams^b

^a English Heritage, Centre for Archaeology, Fort Cumberland, Eastney, Portsmouth, PO4 9LD, UK

^b English Heritage Regional Office, 44 Derngate, Northampton, NN1 1UH, UK

Abstract

The Iron Age site at Fiskerton is under threat of desiccation. In order to understand the present condition of the wooden structure and the metal and other artefacts, a project has been set up to monitor the ground water levels and quality, and the changes in condition of experimental modern materials placed in the vicinity of the causeway. This paper describes those aspects of the project which relate to the iron samples, including characterization of the corrosion products of three archaeological artefacts from recent excavations using XRD and SEM-EDS.

Keywords: iron, corrosion, monitoring, XRD, SEM

Abstract in French

Surveillance du fer archéologique et expérimental à Fiskerton, Angleterre

Le site de Fiskerton, datant de l'âge du fer, est menacé de dessèchement. Pour comprendre l'état actuel de la structure en bois, des objets métalliques et d'autres découvertes, un projet a été initié pour contrôler les niveaux et la qualité de l'eau souterraine ainsi que les changements de condition de matériaux modernes expérimentaux situés à proximité de la chaussée. Ce document décrit les aspects du projet liés aux échantillons de fer, dont la caractérisation des produits de corrosion de trois objets archéologiques provenant de fouilles récentes à l'aide de la diffraction des rayons X et du SEM-EDS.

Mots clés : fer, corrosion, surveillance, diffraction des rayons X, microscope électronique à balayage (MEB)

Abstract in Spanish

Control de hierro arqueológico y experimental en Fiskerton, Inglaterra

Fiskerton, un yacimiento de la edad del hierro, está en peligro de deshidratación. Para comprender mejor el estado actual de la estructura de madera, de los objetos metálicos y otros hallazgos, se ha iniciado un proyecto para controlar los niveles freáticos, la calidad del agua y unas estructuras realizadas con materiales modernos situadas cerca del yacimiento. Este trabajo se centra en los aspectos relacionados con las muestras de hierro e incluye la caracterización, por medio de XRD y SEM-EDS, de los productos de corrosión de tres objetos arqueológicos recuperados recientemente.

Palabras clave: hierro, corrosión, control, XRD, SEM

Saving archaeological iron using the Revolutionary Preservation System

C. Mathias ^a, K. Ramsdale ^b, D. Nixon ^c

^a Memorial University of Newfoundland, Canada

^b Memorial University of Newfoundland Conservation Laboratory (Intern), Canada

^c Caribou Heritage, contract archaeologist working in Newfoundland and Labrador

Abstract

Over the last few decades much research has been devoted to the removal of chlorides from and the stabilization of iron objects after excavation. Once this treatment is complete, iron artefacts are generally examined briefly by researchers and then passed to the collections manager. These materials represent structural hardware, tools, weaponry and, occasionally, decorative objects. They are sparsely represented in exhibit spaces and therefore usually occupy the “dead storage” areas of a museum or university laboratory. Often forgotten, iron objects generally turn to dust during their years of storage. For the past 12 years, researchers at Memorial University of Newfoundland have been uncovering the archaeological remains of one of Canada’s earliest English settlements. George Calvert, later Lord Baltimore, established the Colony of Avalon in 1621. The site has been occupied almost continuously since then. More than one million artefacts have been excavated with approximately 20% of the assemblage made of iron. Realizing that treated iron in storage was re-corroding, fast intervention was needed to prevent further damage to the objects while preparing a re-treatment strategy. Our solution was to bag all re-corroding iron in RP/ESCAL enclosures. The Revolutionary Preservation (RP) System is an airtight packaging system. It was purchased to store items in an oxygen-free, low relative humidity (RH) environment thus preventing further corrosion until they could be re-treated. This paper outlines the authors’ observations and experiences in bagging hundreds of fragile iron artefacts. In addition, preliminary results of an accompanying research project studying 150 building nails stored under a variety of conditions will be described.

Keywords: Archaeological iron, storage, corrosion prevention, Revolutionary Preservation/ESCAL

Abstract in French

Sauvegarder le fer archéologique à l’aide du Système révolutionnaire de conservation

Au cours des dernières décennies, beaucoup de recherches ont été consacrées à l’enlèvement des chlorures des objets en fer et à leur stabilisation après les fouilles. Une fois ce traitement effectué, les objets en fer sont généralement rapidement examinés par des chercheurs pour ensuite être remis aux responsables des collections. Ces matériaux correspondent à des ferrures de construction, des outils, de l’armement, et, parfois, des éléments de décoration. Ils sont peu représentés dans des espaces d’exposition et, par conséquent, occupent habituellement les zones « d’entreposage mort » d’un musée ou d’un laboratoire universitaire. Souvent délaissés, les objets en fer tombent en poussière durant leurs années de stockage. Au cours de ces douze dernières années, les chercheurs du Memorial University de Newfoundland ont mis à jour les restes archéologiques de l’une des toutes premières colonies anglaises du Canada. George Calvert, et plus tard Lord Baltimore, ont établi la colonie d’Avalon en 1621. Depuis lors, le site a été occupé presque continuellement. Plus d’un million d’objets ont été découverts dont environ 20 % en fer. Le fer traité stocké étant à nouveau corrodé, une intervention rapide s’imposait afin de prévenir tout endommagement supplémentaire des objets pendant l’élaboration d’une stratégie de retraitement. Nous avons décidé d’ensacher tout le fer à nouveau corrodé dans des gaines RP/ESCAL. Le système révolutionnaire de conservation est un système d’emballage étanche. Il a été acquis pour entreposer des articles dans un environnement dépourvu d’oxygène, avec une humidité relative faible permettant donc de prévenir toute corrosion jusqu’à ce qu’ils soient une nouvelle fois traités. Ce document met l’accent sur les observations et les expériences des auteurs après l’ensachage de centaines d’objets en fer fragiles. En outre, il décrit les résultats préliminaires d’un projet de recherche simultanée étudiant 150 clous de construction entreposés dans des conditions diverses.

Mots clés : fer archéologique, stockage, prévention de la corrosion, Conservation révolutionnaire/ESCAL

Abstract in Spanish

Protección de hierro arqueológico mediante sistema de conservación revolucionario

Durante las últimas décadas gran parte de las investigaciones se dedicaron a la eliminación de cloruros de objetos de hierro y a su estabilización después de su excavación. Una vez que se completa este tratamiento, generalmente los investigadores examinan brevemente los artefactos de hierro y posteriormente son enviados al gerente de las colecciones. Estos materiales representan equipos estructurales, herramientas, armas y, ocasionalmente, objetos decorativos. Están escasamente representados en los espacios de exhibición y luego habitualmente ocupan las áreas de “almacenamiento muerto” del laboratorio de un museo o una universidad. A menudo olvidados, generalmente los objetos de hierro se convierten en polvo durante sus años de almacenamiento. Durante los 12 últimos años, los investigadores de la Memorial University de Newfoundland han descubierto los restos arqueológicos de uno de los primeros asentamientos ingleses de Canadá. George Calvert, el último Lord Baltimore, estableció la colonia de Avalon en 1621. El lugar ha estado ocupado casi continuamente desde entonces. Se excavaron más de un millón de artefactos con aproximadamente el 20% de la colección elaborados con hierro. Después de advertir que el hierro tratado durante su depósito estaba volviendo a corroerse, se requirió una rápida intervención para impedir que avanzaran los daños en los objetos mientras se preparaba una estrategia para volver a tratarlos. Nuestra solución fue proteger todo el hierro que estaba volviendo a corroerse en recintos RP/ESCAL. El sistema de conservación revolucionario (RP) es un sistema de embalaje hermético. Consta de un ambiente sin oxígeno y con humedad relativa (HR) baja para evitar el aumento de la corrosión hasta que puedan ser tratados nuevamente. Este documento destaca las observaciones y experiencias de los autores en la protección de cientos de artefactos de hierro frágiles. Además, se describirán los resultados preliminares de un proyecto de investigación que estudia 150 clavos de edificios almacenados en distintas condiciones.

Palabras clave: Hierro arqueológico, almacenamiento, prevención de la corrosión, conservación revolucionaria/ESCAL

Innovative conservation approaches for monitoring and protecting ancient and historic metals collections from the Mediterranean Basin

V. Argyropoulos¹, E. Angelini², and C. Degri³

Abstract

The paper outlines a three-year European funded project, acronym PROMET, under the auspices of Sixth Framework Programme, priority INCO. This will start in October 2004, and sets out to establish and promote a preventive strategy designed for the Mediterranean region by developing an approach to monitor and to protect metal artefact collections using state of the art portable analytical techniques and new corrosion inhibitors and/or coatings safe and effective to use. There are 23 partners involved from 13 different countries in Europe and in the Mediterranean Basin, with a total budget of around 4 million Euros.

In particular, the problems and needs of metal artefacts made of precious metal alloys (including gilded materials), iron and copper alloys from the Mediterranean Basin will be identified. New prototype portable techniques, Laser-induced breakdown spectroscopy and micro X-ray Fluorescence will be developed as complementary analytical tools for metals characterization. Also commonly applied analytical techniques will be used for quickly surveying large metals collections. These analytical tools together with statistical methods will be applied to survey collections in the different countries in the Mediterranean Basin specifically Egypt, Greece, Italy, Jordan, Malta, Morocco, Spain, Syrian Arab Republic, Tunisia, and Turkey, and pilot studies will be carried out to highlight the problems and needs of the collections. In parallel, safe corrosion inhibitors, derived from vegetable oils, mature tobacco, tannins from wood, PVD and PECVD barrier films, synthetic microcrystalline or polyethylene-based waxes will be developed and tested on artificially and naturally aged metal coupons. Finally, the most effective products that meet conservation standards will be tested on a selection of artefacts specifically for the environmental conditions of the Mediterranean Basin.

Keywords: metal artefacts, Mediterranean Basin, Laser-induced breakdown spectroscopy, micro X-ray Fluorescence, corrosion inhibitors, coatings.

Abstract in French

Approches de conservation novatrices pour le contrôle et la protection de collections de métaux anciennes et historiques du Bassin méditerranéen

Le document présente PROMET, un projet européen de trois ans mis sur pied dans le cadre du 6^e programme cadre, priorité INCO. Il sera lancé en octobre 2004 et se propose d'établir ainsi que de promouvoir une stratégie de prévention spécifique à la région méditerranéenne en élaborant une approche permettant de contrôler et protéger les collections d'objets en métal grâce à l'utilisation de techniques analytiques légères et de nouveaux inhibiteurs de corrosion et/ou des revêtements de conservation sûrs et efficaces à utiliser. Il implique 23 partenaires de 13 pays européens et du bassin méditerranéen avec un budget global de près de 4 millions d'euros.

Les problèmes et les besoins des objets métalliques en alliages de métaux précieux (dont les matériaux dorés), et en alliages de fer et de cuivre du Bassin méditerranéen seront identifiés. De nouvelles techniques prototypes légères, la spectroscopie laser à fractionnement et la micro-fluorescence X seront élaborées en guise d'outils d'analyse complémentaires pour la caractérisation des métaux. De même, des techniques analytiques communément appliquées seront employées pour examiner brièvement les importantes collections de métaux. Ces outils d'analyse seront appliqués avec des méthodes statistiques afin d'étudier les collections de différents pays du Bassin méditerranéen, en particulier l'Égypte, la Grèce, l'Italie, la Jordanie, Malte, le Maroc, l'Espagne, la Syrie, la Tunisie et la Turquie. Des études pilotes seront conduites pour mettre en lumière les problèmes et les besoins des collections. Parallèlement, des inhibiteurs de corrosion sûrs, dérivés d'huiles végétales, du tabac mûr, des tannins du bois, des films barrières PVD et PECVD, de cires microcristallines synthétiques ou basées sur le polyéthylène seront mis au point et testés sur des échantillons de métaux vieilliss artificiellement et naturellement. Enfin, les produits les plus efficaces satisfaisant aux normes de conservation seront essayés sur certains objets répondant spécifiquement aux conditions environnementales du Bassin méditerranéen.

Mots clés : objets métalliques, Bassin méditerranéen, spectroscopie laser à fractionnement, micro-fluorescence X, inhibiteurs de corrosion, revêtements.

Abstract in Spanish

Enfoques de conservación innovadores para el control y la protección de colecciones de metales antiguos e históricos de la cuenca mediterránea

El documento da una perspectiva general de un proyecto de tres años financiado por Europa (PROMET), con el auspicio del Sixth Framework Programme, prioridad INCO. Éste comenzará en octubre del año 2004. El proyecto establece y promueve una estrategia preventiva diseñada para la región mediterránea mediante el desarrollo de un enfoque a fin de controlar y proteger colecciones de artefactos metálicos. Para ello se emplean técnicas analíticas portátiles de vanguardia y nuevos inhibidores de la corrosión y revestimientos de uso seguro y eficaz. Hay 23 socios de 13 países de Europa y de la cuenca mediterránea, con un presupuesto total de aproximadamente 4 millones de euros.

En particular, se identificarán los problemas y las necesidades de los artefactos metálicos fabricados con aleaciones de metales preciosos (incluidos los materiales dorados), aleaciones de hierro y cobre de la cuenca mediterránea. Se desarrollarán nuevas técnicas de prototipos portátiles, espectroscopia de descarga inducida por láser y microfluorescencia de rayos x como herramientas de análisis complementarias para la caracterización de los metales. También se usarán técnicas analíticas aplicadas comúnmente para investigar rápidamente grandes colecciones de metales. Se aplicarán estas herramientas analíticas con métodos estadísticos para investigar las colecciones en diferentes países en la cuenca mediterránea, específicamente en Egipto, Grecia, Italia, Jordania, Malta, Marruecos, España, la República Árabe Siria, Túnez y Turquía, y se llevarán a cabo estudios piloto para señalar los problemas y las necesidades de las colecciones. Paralelamente, se desarrollarán y probarán en probetas de metal envejecidas artificial y naturalmente inhibidores de la corrosión seguros, derivados de aceites vegetales, tabaco maduro, tanino de la madera, y películas protectoras de PVD y PECVD, ceras microcristalinas o basadas en polietileno. Por último, se probarán los productos más eficaces que cumplan las normas de conservación en una selección de artefactos especialmente para las condiciones ambientales de la cuenca del mediterráneo.

Palabras clave: artefactos metálicos, cuenca mediterránea, espectroscopia de descarga inducida por láser, microfluorescencia de rayos x, inhibidores de la corrosión, revestimientos

CORROSION MONITORING AND THE ENVIRONMENTAL IMPACT OF DECOMMISSIONED NAVAL VESSELS AS ARTIFICIAL REEFS

Ian MacLeod¹, Peter Morrison², Vicki Richards¹, Nigel West³

Abstract

The former Australian Naval vessels, HMAS *Swan* and HMAS *Perth* were scuttled as artificial reefs off the Western Australian coast in 1997 and 2001, respectively. In addition, the former HMAS *Hobart* was sunk in Gulf St Vincent, South Australia in 2002. During the decommissioning of the ships prior to sinking, significant quantities of metals, such as copper, copper alloys, aluminium, lead and steel, petroleum hydrocarbons and other potential pollutants were removed. However, there remains the possibility that the corrosion of the submerged metallic vessels and the presence of any residual hydrocarbons may impact on the local marine environment. Hence, corrosion monitoring programmes were implemented on each of the three vessels and concentrations of key contaminants, such as heavy metals, total petroleum hydrocarbons and butyl tins in the surrounding sediments were monitored periodically. The results provided important information on the synergistic interactions between modern shipwreck materials, sediments, biota and the marine environment and the long-term stability of the vessels.

Abstract in French

SURVEILLANCE DE LA CORROSION ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL DE NAVIRES DÉCLASSÉS AU RANG DE RÉCIFS ARTICIELS

Les anciens navires australiens, HMAS *Swan* et HMAS *Perth* ont été sabordés afin de créer des récifs artificiels au large de la côte occidentale de l'Australie respectivement en 1997 et en 2001. Par ailleurs, l'ancien HMAS *Hobart* a été coulé dans le Golfe de Saint-Vincent (Australie du Sud) en 2002. Lors du déclassement de ces bateaux avant qu'ils ne soient délibérément coulés, des quantités significatives de métaux ont été prélevées, telles que du cuivre, des alliages de cuivre, de l'aluminium, du plomb et de l'acier, des hydrocarbures de pétrole ainsi que d'autres polluants éventuels. Néanmoins, la corrosion des vaisseaux submergés en métal et la présence d'hydrocarbures résiduels risquent d'avoir des répercussions sur l'environnement marin local. Par conséquent, des programmes de surveillance de la corrosion ont été mis en oeuvre pour chacun des trois navires et les concentrations de polluants essentiels tels que les métaux lourds, les hydrocarbures totaux de pétrole et les butyle-étains dans les sédiments environnants ont été contrôlés périodiquement. Les résultats ont permis de disposer d'informations importantes sur les synergies existant entre les matériaux des navires modernes sabordés, les sédiments, la biote, l'environnement marin ainsi que la stabilité à long terme des bâtiments.

Abstract in Spanish

CONTROL DE LA CORROSIÓN E IMPACTO AMBIENTAL COMO ARRECIFES ARTIFICIALES DE LOS BUQUES DE LA MARINA FUERA DE SERVICIO

Los buques de la Marina Australiana fuera de servicio HMAS *Swan* y HMAS *Perth* fueron hundidos como arrecifes artificiales cerca de la costa australiana occidental en 1997 y en 2001, respectivamente. Además, el buque HMAS *Hobart* fue hundido en el golfo St. Vincent en el sur de Australia en el año 2002. Antes de hundir los buques se les quitó gran cantidad de metales como cobre, aleaciones de cobre, aluminio, plomo, acero, hidrocarburos de petróleo y otros contaminantes potenciales. Sin embargo, existe la posibilidad de que la corrosión de los buques hundidos y la presencia de hidrocarburos residuales puedan tener un impacto en el ambiente marino. Por consiguiente, se implementaron programas de control de la corrosión en los tres buques y se controló periódicamente la concentración de contaminantes clave como metales pesados, hidrocarburos de petróleo totales y latas de butilo en los sedimentos de los alrededores. Los resultados suministraron importante información sobre la interacción sinérgica entre los sedimentos, los materiales, la flora y la fauna y el ambiente marino de los naufragios modernos y la estabilidad a largo plazo de los buques.

¹ Department of Materials Conservation, Western Australian Museum, Western Australian Maritime Museum Building, Cliff Street, FREMANTLE, WA, 6160

² Sinclair Knight Merz Pty Ltd, PO Box H615, PERTH, WA, 6001

³ Geotechnical Services, Locked Bag 27, CANNINGTON, WA, 6987

EFFECT OF CHLORIDE AND PH ON IRON CORROSION RATES: A GUIDE TO THE IMPACT OF *IN-SITU* CONSERVATION OF HISTORIC IRON ARTEFACTS

Ian D. MacLeod, Marianne Heldtberg & Vicki Richards

Abstract

A series of corrosion simulation experiments were conducted on aged mild steel and cast iron under varying conditions of pH and chloride ion concentration. There is an apparent a linear relationship between the corrosion rate of cast iron and the log of chloride ion concentration. It was also found that a shift in pH from 5.5 to 7.76 had little effect on the corrosion rate. Initial results on steel electrodes indicated that the corrosion rate for steel appears to be linearly dependent on the chloride ion concentration i.e. there is a marked difference in the corrosion mechanisms of the two iron alloys. The *James Matthews* wreck was used to model the behaviour of concreted iron artefacts undergoing *in-situ* conservation. The effect of the zinc anodes proved that they had been successful in decreasing the corrosion rate by lowering the corrosion potential towards the immune region of iron in seawater. However, there may be environmental problems associated with high concentrations of zinc corrosion products in the sediments due to the corrosion of the anodes. The use of corrosion simulation data to interpret changes in the corrosion potential of iron artefacts during *in-situ* conservation treatment on the seabed is examined.

Department of Materials Conservation, Western Australian Museum, Fremantle, Western Australia 6160

Abstract in French

EFFET DU CHLORURE ET DU PH SUR LES TAUX DE CORROSION DU FER. GUIDE POUR L'IMPACT DE LA CONSERVATION IN SITU D'OBJETS HISTORIQUES EN FER

Une série de simulations de la corrosion a été effectuée sur de l'acier doux ancien et de la fonte dans des conditions de pH et de concentration ionique de chlorure variables. Il existe une relation linéaire apparente entre le taux de corrosion de la fonte et le logarithme de la concentration ionique de chlorure. Il a été également constaté qu'une variation du pH de 5,5 à 7,76 avait une faible influence sur le taux de corrosion. Les résultats initiaux sur des électrodes en acier ont révélé que le taux de corrosion de l'acier semble dépendre de manière linéaire de la concentration en ions chlorure, à savoir qu'il existe une différence nette entre les mécanismes de corrosion des deux alliages ferreux. L'épave du *James Matthews* a été utilisée pour modéliser le comportement des objets en fer conservés in situ. L'effet des anodes de zinc a prouvé qu'elles étaient parvenues à diminuer le taux de corrosion en réduisant le risque de corrosion vers la région immunitaire du fer dans l'eau de mer. Cependant, des problèmes environnementaux pourraient être liés aux fortes concentrations de produits de corrosion en zinc dans les sédiments en raison de la corrosion des anodes. L'utilisation des données des simulations de la corrosion en vue d'interpréter la variation de la corrosion potentielle des objets en fer au cours du traitement de conservation in situ sur les fonds marins est à l'étude.

Department of Materials Conservation, Western Australian Museum, Fremantle, Western Australia 6160

Abstract in Spanish

EL EFECTO DEL CLORURO Y EL PH EN LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DEL HIERRO: UNA GUÍA DEL IMPACTO DE LA CONSERVACIÓN *IN SITU* DE ARTEFACTOS DE HIERRO HISTÓRICOS

Se llevaron a cabo una serie de experimentos de simulación de corrosión en acero dulce y hierro fundido viejos en distintas condiciones de pH y concentración del ión cloruro. Hay una relación lineal aparente entre la velocidad de corrosión del hierro fundido y el registro de concentración del ión cloruro. También se determinó que un cambio en el pH de 5,5 a 7,76 tenía escaso efecto en la velocidad de corrosión. Los primeros resultados de los electrodos de acero indicaron que la velocidad de corrosión del acero parece depender linealmente de la concentración del ión cloruro, i.e., hay una marcada diferencia en los mecanismos de corrosión de las dos aleaciones de hierro. El naufragio del *James Matthews* se utilizó como modelo de conducta de los artefactos de hierro con concreto que se están conservando *in situ*. El efecto de los ánodos de cinc demostró que han reducido la velocidad de corrosión al bajar el potencial de corrosión hacia la región inmune del hierro en agua de mar. Sin embargo, puede haber problemas ambientales asociados con altas concentraciones de productos de corrosión de cinc en los sedimentos debido a la

corrosión de los ánodos. Se examinó el uso de datos de simulación de corrosión para interpretar los cambios en el potencial de corrosión de artefactos de hierro durante el tratamiento de conservación *in situ* en el fondo del mar.

Department of Materials Conservation, Western Australian Museum, Fremantle, Western Australia 6160

ss Great Britain iron hull: modelling corrosion to define storage relative humidity

David Watkinson^a and Mark Lewis^b

^a Senior Lecturer, Conservation Section, School of History and Archaeology, PO Box 909, Cardiff University, Cardiff, CF10 3XU, UK.

^b Research Assistant, Conservation Section, School of History and Archaeology, PO Box 909, Cardiff University, Cardiff, CF10 3XU, UK.

Abstract

Brunel's wrought iron ship *ss Great Britain* is corroding in its dry dock in Bristol. Corrosion control will involve sealing and desiccating the dock. The corroding iron hull forms chloride rich βFeOOH and during desiccation ferrous chloride is likely to form. $\beta\text{FeOOH}/\text{iron}$ and $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{iron}$ were subjected to controlled relative humidity ($\pm 1\%$) and corrosion thresholds were experimentally determined. Iron in contact with these compounds corroded above the thresholds but not below them. Iron did not corrode in the presence of $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The stability of this compound to moisture was determined. Corrosion was extremely slow just above corrosion thresholds, but increased significantly as relative humidity values rose to 30%. These results are being used to set an operational relative humidity for the desiccated environment around the *ss Great Britain* and to offer new conservation options for other historic ships.

Keyword: iron, corrosion, ferrous chloride, β -ferric oxyhydroxide, relative humidity, storage.

Abstract in French

La coque de fer du SS Great Britain : modélisation de la corrosion pour définir l'humidité relative de stockage

Le navire en fer forgé *SS Great Britain* de Brunel se corrodé dans sa cale sèche à Bristol. Le contrôle de la corrosion impliquera l'étanchéisation et le dessèchement du bassin. La corrosion de la coque de fer entraîne la formation de βFeOOH riche en chlorure. De plus, au cours de la dessiccation, du chlorure de fer risque de se former. Le $\beta\text{FeOOH}/\text{fer}$ et le $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{fer}$ ont été exposés à une humidité relative contrôlée ($\pm 1\%$) et des seuils de corrosion ont été déterminés de manière expérimentale. Le fer en contact avec ces composés se corrodé lorsque ces seuils sont dépassés mais pas dans le cas contraire. Aucune corrosion du fer n'a été constatée en présence de $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La stabilité du composé par rapport à l'humidité a été mesurée. La corrosion était extrêmement lente juste au-dessus des seuils mais a sensiblement augmenté lorsque les valeurs de l'humidité relative ont atteint 30%. Ces résultats ont permis d'établir l'humidité relative opérationnelle de l'environnement sec autour du *SS Great Britain* et d'offrir de nouvelles options de conservation d'autres navires historiques.

Mots clés : fer, corrosion, chlorure de fer, oxyhydroxyde de fer β , humidité relative, stockage

Abstract in Spanish

Casco de hierro del vapor *Great Britain*: modelado de corrosión para definir la humedad relativa del almacenamiento

El hierro forjado de Brunel del vapor *Great Britain* se corroe en su dique seco en Bristol. El control de la corrosión implica sellar y secar el dique. El casco de hierro corroído forma βFeOOH rico en cloruro y cuando está seco es muy posible que se forme cloruro ferroso. Los compuestos de $\beta\text{FeOOH}/\text{hierro}$ y $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{hierro}$ fueron sometidos a humedad relativa controlada ($\pm 1\%$) y se determinaron experimentalmente umbrales de corrosión. Se comprobó que el hierro en contacto con estos

^a Corresponding Author: TEL: +44 (0) 29 20 874249; FAX: +44 (0) 29 20 874929; email: Watkinson@cf.ac.uk

compuestos se corroe por arriba de los umbrales pero no por debajo de ellos. El hierro en presencia de $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no se corroyó. Se determinó la estabilidad de este compuesto en presencia de humedad. La corrosión fue muy lenta por arriba de los umbrales de corrosión, pero aumentó significativamente cuando los umbrales de humedad relativa subieron al 30%. Estos resultados se utilizan para establecer una humedad relativa operativa para el ambiente seco en torno al vapor *Great Britain* y a fin de brindar nuevas opciones de conservación para otros buques históricos.

Palabras clave: hierro, corrosión, cloruro ferroso, oxihidróxido betaférrico, humedad relativa, almacenamiento.

SECTION 2

Better knowledge of objects

A damage atlas for metal museum objects

Ineke Joosten¹, Hubertus A. Ankersmit², Ilonne de Groot³

Abstract

Within the framework of integrated preventive conservation at the Netherlands Institute for Cultural Heritage it is felt that damage documentation of collections is essential. The knowledge about the kinetic change that objects undergo can be used for weighed preventive conservation decisions. In 2003 a joint project with 10 museums in the Netherlands and the Science department of the Netherlands Institute for Cultural Heritage started assessing damage on metal objects.

Different types of damage on different types of metal objects were documented. The information includes type of material, surface, type of deterioration, general description of the damage and most important information about where, how and at what rate damage was formed. It is believed that these can be used to illustrate the most common types of damages found in museums. The photos combined with different types of information will give a specific material and/or damage description, which can be subsequently used by non-trained museum staff to assess the state of the collection.

Abstract in French

Atlas des dommages occasionnés aux objets métalliques des musées

Dans le cadre de la conservation préventive intégrée du Netherlands Institute for Cultural Heritage, il est jugé essentiel de documenter les dégâts des collections. La connaissance des changements cinétiques que subissent les objets peut être utilisée pour prendre des décisions en connaissance de cause en matière de conservation préventive. En 2003, un projet impliquant dix musées des Pays-Bas et le département scientifique du Netherlands Institute for Cultural Heritage a permis de commencer une évaluation des dégâts subis par les objets métalliques.

Différents types de dommages sur divers objets en métal ont été documentés. Les informations ont trait au type de matériau, à la surface, au type de détérioration, à la description générale des dégâts et, ce qui est plus important, à l'endroit, à la manière et à la fréquence à laquelle ces dommages ont été occasionnés. Il est considéré que ces informations peuvent être utilisées pour illustrer les types de dégâts constatés le plus fréquemment dans les musées. Des photos et diverses informations fourniront une description spécifique du matériau et/ou du dommage, laquelle peut par la suite être utilisée par le personnel des musées non formés à cette matière pour juger de l'état des collections.

Abstract in Spanish

Un atlas de los daños de objetos metálicos de museo

En el marco de la conservación preventiva integrada en el Instituto Holandés para el Patrimonio Cultural se piensa que la documentación de los daños de las colecciones es esencial. El conocimiento sobre el cambio cinético que sufren los objetos se puede utilizar para decisiones de conservación preventiva ponderadas. En el año 2003 un proyecto conjunto con 10 museos de Holanda y el departamento de ciencias del Instituto Holandés para el Patrimonio Cultural comenzó con la evaluación del daño sufrido por los objetos de metal.

Se documentaron diferentes tipos de daño en diferentes tipos de objetos de metal. La información incluye el tipo de material, la superficie, el tipo de deterioro, la descripción general del daño y la información más importante sobre dónde, cómo y qué cantidad de daños se produjo. Se cree que estos datos se pueden utilizar para ilustrar los daños encontrados en los museos. Las fotografías combinadas con diferentes tipos de información darán una descripción de los materiales específicos y los daños, o ambos, que posteriormente puedan ser utilizados por personal no capacitado de los museos para evaluar el estado de las colecciones.

¹ Dr. I. Joosten, Netherlands Institute for Cultural Heritage, Gabriel Metsstraat 8, 1071 EA Amsterdam, the Netherlands, tél. +31(0)20 3054545, fax +31 (0) 20 3054700, ineke.joosten@icn.nl

² Dr. HA Ankersmit, Netherlands Institute for Cultural Heritage, Gabriel Metsstraat 8, 1071 EA Amsterdam, the Netherlands, tél. +31(0)20 3054545, fax +31 (0) 20 3054700, bart.ankersmit@icn.nl

³ I. de Groot, Ilonne de Groot, Metal Conservation, Menadostraat 22, 3532 SM, Utrecht, The Netherlands, tél. +31 (0)613057316, ilonne@metal-conservation.com

Solder on Silver: historical usage and the problem of fretting

M.J.T.M. van Bellegem, H.A. Ankersmit, R. van Langh and W. Wei

Abstract

A preliminary study is being conducted in order to determine the cause of fretting of silver objects by tin-based solders. The microstructures of reproductions of historic solder joints as well as model samples are being examined using optical and scanning electron microscopy (SEM). Thus far, it has been found that soldering, which generally occurs at approximately 200° C, appears to result in the formation of an Ag₃Sn layer as a result of the dissolution of silver by tin. Above a temperature of 221° C, the Ag₃Sn layer goes partially into solution and is in equilibrium with a Sn rich liquid phase. Thus, typical methods to remove solder by reheating to above soldering temperature only partially remove the Ag₃Sn layer and allow free tin to further dissolve silver. This dissolution is slow enough that it is not obvious to the naked eye. During the restoration of a soldered joint by brazing, temperatures go well above 480°C. At these temperatures, the Ag₃Sn layer has completely decomposed. Free tin dissolves silver, but now at a much higher rate, resulting in fretting. In order to avoid fretting, it is thus important to find a method to remove the Ag₃Sn layer before brazing.

Keywords: (soft) solder, braze, silver, tin, lead, fretting, intermetallic compounds

Abstract in French

Brasure sur argent : utilisation historique et problème de la corrosion par frottement

Une étude préliminaire est en cours afin de déterminer les causes de la corrosion-frottement d'objets en argent dues à des brasures à base d'étain. Les microstructures de reproductions de joints à brasure tendre historiques et les échantillons de modèles sont examinés à l'aide de la microscopie photonique et électronique à balayage (MEB). À ce stade, il a été déterminé que le brasage, qui intervient généralement à une température de 200° C, semble donner lieu à la formation d'une couche d'Ag₃Sn résultant de la dissolution de l'argent dans l'étain. À une température supérieure à 221°C, la couche d'Ag₃Sn pénètre partiellement la solution et est en équilibre avec une phase liquide riche en Sn. Aussi, les méthodes habituelles de retrait de la brasure par réchauffement à une température supérieure à celle du brasage suppriment seulement partiellement la couche d'Ag₃Sn et permettent à l'étain libre de dissoudre davantage l'argent. Cette dissolution est assez lente et est difficilement observable à l'œil nu. Pendant la restauration d'un joint soudé par brasage, les températures dépassent largement 480°C. À ces températures, la couche d'Ag₃Sn est complètement décomposée. L'étain libre dissout l'argent mais à un taux désormais beaucoup plus élevé, entraînant une corrosion par frottement. Pour éviter celle-ci, il est donc important de trouver une méthode permettant d'ôter la couche d'Ag₃Sn avant le brasage.

Mots clés: brasure (tendre), brasage, argent, étain, plomb, corrosion par frottement, composés intermétalliques

Abstract in Spanish

Soldadura en plata: uso histórico y el problema del arrastre de metal

Se está llevando a cabo un estudio preliminar a fin de determinar la causa del arrastre de metal de objetos de plata por la soldadura de estaño. Las microestructuras de las reproducciones de las uniones soldadas históricas así como las muestras de modelos se examinan utilizando exploración óptica o microscopía electrónica de barrido (MEB). Hasta ahora, se ha determinado que la soldadura, que generalmente se produce a los 200° C, parece producir la formación de una capa de Ag₃Sn como consecuencia de la disolución de la plata por el estaño. Por arriba de una temperatura de 221° C, la capa de Ag₃Sn se convierte parcialmente en solución y está en equilibrio con un estadio líquido rico en Sn. De este modo, los métodos habituales para eliminar una soldadura mediante el recalentamiento a una temperatura por encima de la de la soldadura sólo elimina parcialmente la capa de Ag₃Sn y permite que el estaño libre siga disolviendo la plata. Esta disolución es lo suficientemente lenta como para que no se pueda ver a simple vista. Durante la restauración de una unión soldada por bronce soldadura, las temperaturas suben muy por arriba de los 480°C. A estas temperaturas, la capa de Ag₃Sn se descompone completamente. El estaño libre disuelve la plata, pero ahora a una velocidad mucho más alta, lo que produce el arrastre del metal. A fin de evitar el arrastre de metal es importante hallar un método para eliminar la capa de Ag₃Sn antes de efectuar la bronce soldadura.

Palabras clave: soldadura (suave), soldar, plata, estaño, plomo, arrastre de metal, compuestos intermetálicos

SILVER CORROSION IN TURBULENT CONDITIONS: THE WRECK OF SAN PEDRO DE ALCANTARA (1786)

Ian D. MacLeod¹, Eric J. Schindelholz¹, Bruce Robinson² & Michael Verall²

Abstract

The San Pedro de Alcantara was a 64 gun Spanish man-of-war that sank 1786 after colliding with a rock off the coast of Portugal. Since the ship was carrying cargo worth approximately eight percent of the total circulating currency in Spain at the time, Charles III, King of Spain, launched a salvage operation that employed forty divers full-time for three years to recover the cargo. The diving operation was at that time the largest ever in European history and was successful in recovering the majority of the ship's cargo (Blot, 2003). Remnants of the original silver cargo are chaotically spread over a large area and located in cavities and crevices (Blot, 2002). Following an *in-situ* corrosion study on the silver coins the corroded and heavily eroded artefacts were recovered from the seabed and sent to Western Australia for surface analysis. The study comprised of non-destructive investigations of the coin surfaces using reflected light microscopy and geological scanning electron microscopy (GeoSEM) (Robinson, 1992) in low-vacuum backscattered mode. Numerous cases of preferential and stress corrosion phenomena were observed, which relate to the microstructure of the coins. What appear to be corroded silver grains have been found on an eroded area of one coin. Copper-rich topographical high points on many coins were noted, which could be related to selective erosion phenomena. Redeposition of primary silver was found on the surfaces, a phenomenon that has been observed on silver coins recovered from Australian wrecks (MacLeod, 1991). Distinct and uniform mineral stratum have been identified on a few coins, which may indicate physical or chemical changes in the site environment or their microenvironments over time (Robbiola *et al*, 1988). Mercury and lead contaminates in the form of minute particles and splotches were found on the surfaces of some coins, suggesting possible geographical relationships with other artefacts on the site. Photo mosaics have been created from SEM images aid the examination of corrosion and composition patterns as well as macroscopic compositional features, such as stress corrosion lines in the metallurgical structure, which may not be recognized by the limited field of view of a single SEM image.

Abstract in French

CORROSION DE L'ARGENT DANS DES CONDITIONS DE TURBULENCE : LE NAUFRAGE DU *San Pedro de Alcantara* (1786)

Le San Pedro de Alcantara était un navire de guerre espagnol comportant 64 canons ayant fait naufrage en 1786 contre un rocher au large des côtes portugaises. Étant donné que le navire transportait une cargaison équivalant à près de 8 % de l'argent en circulation en Espagne à cette époque, le roi d'Espagne, Charles III, a lancé une opération de sauvetage qui a nécessité quarante plongeurs à plein temps pendant trois ans pour récupérer la cargaison. Cette opération de plongée a représenté à l'époque la plus grande de ce genre en Europe et est parvenue à récupérer la majeure partie de la cargaison du bâtiment (Blot, 2003). Des vestiges de la cargaison d'argent d'origine sont éparpillés de manière chaotique dans une vaste zone et sont situés dans des cavités et des crevasses (Blot, 2002). Après avoir étudié sur le site la corrosion des pièces de monnaie en argent, les objets corrodés et fortement érodés ont été récupérés des fonds marins et envoyés au Western Australia afin de procéder à une analyse superficielle. L'étude a impliqué des recherches non destructives sur les surfaces des pièces en utilisant un microscope à lumière indirecte ainsi qu'un microscope électronique à balayage géologique (GeoSEM) (Robinson, 1992) selon un mode rétrodiffusé de prévidage. De nombreux phénomènes de corrosion préférentielle et mécanique liés à la microstructure des pièces ont été observés. Ce qui ressemble à des grains d'argent corrodés a été repéré sur une partie érodée d'une pièce. Des points topographiques riches en cuivre ont été relevés sur de nombreuses pièces de monnaie pouvant résulter du phénomène d'érosion sélective. Une redistribution de l'argent primaire a été observée sur la surface, un phénomène déjà constaté sur des pièces d'argent récupérées dans des épaves australiennes (MacLeod, 1991). Des strates de minéraux distinctes et uniformes ont été identifiées sur quelques pièces, ce qui pourrait indiquer des changements physiques ou chimiques dans l'environnement du site concerné ou ses microenvironnements (Robbiola *et al*, 1988). Du mercure et du plomb sous forme de minuscules particules et d'éclaboussures ont été trouvés à la surface de certaines pièces de monnaie, indiquant d'éventuelles interactions géographiques avec d'autres objets du site. Des photomosaïques élaborées à partir d'images MEB facilitent l'examen de la corrosion et de la composition ainsi que des

caractéristiques compositionnelles macroscopiques telles que les lignes de corrosion mécanique dans la structure métallurgique pouvant ne pas être reconnues par le champ de vision limité d'une seule image MEB.

Abstract in Spanish

CORROSIÓN DE PLATA EN CONDICIONES TURBULENTAS: EL NAUFRAGIO DEL SAN PEDRO DE ALCÁNTARA (1786)

El San Pedro de Alcántara era un buque de guerra español de 64 cañones que se hundió en 1786 después de chocar contra una roca cerca de la costa de Portugal. Como el buque llevaba una carga que representaba aproximadamente el ocho por ciento de toda la moneda circulante en España en esa época, Carlos III, rey de España, lanzó una operación de salvamento para recuperar la carga que empleó a cuarenta buzos de tiempo completo durante tres años. La operación submarina fue en esa época la más importante de la historia europea y logró recuperar la mayor parte de la carga del buque (Blot, 2003). Los restos de la carga original de plata están esparcidos de manera caótica en un área grande entre cavidades y grietas (Blot, 2002). Después de un estudio de corrosión *in situ* de las monedas de plata los artefactos corroídos y muy erosionados recuperados del fondo del mar fueron enviados a Australia occidental para hacerles un análisis de superficie. El estudio comprendió investigaciones no destructivas de la superficie de las monedas mediante microscopía de luz y microscopía electrónica de barrido geológico (GeoSEM) (Robinson, 1992) en modo de dispersión de retorno de bajo vacío. Se observaron numerosos casos de fenómenos de corrosión preferencial e intensa, relacionados con la microestructura de las monedas. ¿Qué era lo que estaba corroído? Se hallaron granos de plata en un área erosionada de una moneda. Se observaron puntos topográficos altos ricos en cobre en muchas monedas, lo que pudo haber estado relacionado con un fenómeno de erosión selectiva. Se halló aglomeración de plata primaria en las superficies, fenómeno que se ha observado en las monedas de plata recuperadas de los naufragios de barcos australianos (MacLeod, 1991). Se han identificado estratos minerales distintos y uniformes en algunas monedas, lo que puede indicar cambios físicos o químicos en el ambiente del lugar o sus microambientes con el transcurso del tiempo (Robbiola y colaboradores, 1988). Se halló contaminación de mercurio y plomo en forma de diminutas partículas y manchas sobre la superficie de algunas monedas, lo que sugiere una posible relación geográfica con otros artefactos hallados en el lugar. Se crearon mosaicos fotográficos a partir de imágenes MEB para examinar los patrones de corrosión y composición así como las características de la composición macroscópica, como líneas de corrosión intensa en la estructura metalúrgica, la que puede no ser reconocida por el campo limitado de visión de una sola imagen MEB.

¹Department of Materials Conservation, Western Australian Museum, Fremantle, Western Australia 6160

² Electron Beam Laboratory, CSIRO Exploration and Mining Division, Technology Park, Bentley, Western Australia

A local microscopic model for the formation of silver mirroring on black and white photographs

G. Di Pietro^{a, 1}

^a Division of Health, Science and Design, University of Canberra, Canberra ACT 2601 Australia

Abstract

Black and white photographs are made of a gelatine emulsion containing silver grains laid on a support material that can be glass, plastic or paper. Due to the small size of the silver grains, the corrosion of the silver grains is the starting point for a variety of degradation forms appearing visually different like yellowing, silver mirroring and red spots. In this paper we focus our attention on the formation of silver mirroring, a bluish metallic sheen commonly seen on silver gelatine glass negatives. As a result of the analysis of the composition of the silver mirroring particles and of the structure of the silver mirroring layer we suggest a modification of the current model for the formation of silver mirroring. This model enables us to understand what are the characteristics that differentiate the formation of silver mirroring from the formation of other corrosion based photographic degradation forms.

Keywords: black and white photographs, degradation of photographs, silver mirroring

Abstract in French

Modèle microscopique local pour la formation du miroir d'argent sur des photographies en noir et blanc

Les photographies en noir et blanc sont constituées d'une émulsion de gélatine contenant des grains d'argent, étalée sur un support matériel constitué de verre, ou bien de plastique ou encore de papier. Les grains d'argent connaissent un processus de corrosion qui, à cause de la petite taille des grains, aboutit à différentes formes de dégradation se manifestant visuellement de plusieurs façons, comme le jaunissement, le miroir d'argent (*silver mirroring*), et les taches rouges. Cet article porte sur la formation du miroir d'argent, un reflet métallique bleuté communément observé sur les négatifs en verre. Nous proposons une modification du modèle courant de formation du miroir d'argent, basée sur l'analyse de la composition des particules et de la structure de la couche du miroir d'argent. Ce nouveau modèle nous permet d'identifier les caractéristiques qui différencient la formation du miroir d'argent de la formation des autres formes de dégradation des photographies basées sur la corrosion.

Mots-clés : photographies en noir et blanc, dégradation de photographies, miroir d'argent

Abstract in Spanish

Un modelo microscópico local para la formación del espejo de plata en fotografías en blanco y negro

Las fotografías en blanco y negro están compuestas por un emulsión de gelatina que contiene granos de plata en un soporte material que puede ser vidrio, plástico o papel. Debido al pequeño tamaño de los granos de plata, la corrosión de estos granos es el punto de partida de un variedad de formas de degradación que visualmente aparecen de manera diferente (de color amarillo, espejo de plata y puntos rojos). En este documento estudiamos la formación del espejo de plata, un brillo metálico azulado que comúnmente se ve en los negativos en vidrio. Como consecuencia del análisis de la composición de las partículas de espejo de plata y de la estructura de la capa del espejo de plata sugerimos una modificación del modelo actual por la formación del espejo de plata. Este modelo nos permite comprender cuáles son las características que diferencian la formación del espejo de plata de la formación de otras formas de degradación fotográfica basadas en la corrosión.

Palabras clave: fotografías en blanco y negro, degradación de fotografías, espejo de plata

¹ Corresponding author: TEL: +61 2 62012121; FAX: +61 2 6201 2048; email: Giovanna.Di.Pietro@canberra.edu.au

The delamination of silversulphide layers on a 17th C. Schauplatten

R. van Langh ^a, H.A. Ankersmit, ^b, I. Joosten ^c

^a Rijksmuseum Amsterdam, P.O.Box 74888, NL-1070 DN Amsterdam, The Netherlands

^{b,c} Netherlands Institute for Cultural Heritage, P.O.Box 76709, NL-1070 KA Amsterdam, The Netherlands

Abstract

The morphology of a delaminating tarnish film formed on a 17th century Schauplatten (showplate) is examined by SEM-EDS. Three different layers could be observed; *i*) the silver copper alloy, *ii*) a copper sulphide layer and on top of that a *iii*) silver sulphide layer. The original alloy shows elongated copper particles within the silver matrix, indicating a milled metal. The copper sulphide layer consists of conglomerated particles, with islands of metallic silver and possibly some metallic copper. The silver sulphide layer is stratified and contains cracks. Inside this layer several cavities and island of metallic silver are observed. The overall thickness of the stratified Ag₂S layer is typically 14 µm, while the layers that make the stratification varies from 200 – 1250 nm. The maximum silver sulphide thickness will most likely be determined by the thickness of the original fine silver layer on the object, and the alloy composition.

Abstract in French

Décollage des couches de sulfure d'argent sur un C. Schauplatten du XVII^e siècle

La morphologie d'un film de ternissement se décollant formé sur un *Schauplatten* du XVII^e siècle a été examinée un SEM-EDS. Trois couches différentes ont pu être observées : *i*) un alliage cuivre-argent ; *ii*) une couche de sulfure de cuivre et, au-dessus, *iii*) une couche de sulfure d'argent. L'alliage original comporte des particules de cuivre allongées dans la matrice d'argent, typiques d'un métal meulé. La couche de sulfure de cuivre est constituée de particules conglomerées avec des îlots d'argent métallique et éventuellement un peu de cuivre métallique. La couche de sulfure d'argent est stratifiée et contient des craquelures. A l'intérieur de cette couche, plusieurs cavités et des îlots d'argent métallique sont observés. L'épaisseur globale de la couche stratifiée de sulfure d'argent est en général de 14 µm, alors que les couches de stratification varient de 200 à 1250 nm. L'épaisseur maximale de sulfure d'argent sera plus que probablement déterminée par l'épaisseur de la fine couche d'argent originale de l'objet ainsi que la composition de l'alliage.

Abstract in Spanish

La deslaminación de capas de sulfuro de plata en un C. Schauplatten del siglo XVII

Se examina con SEM-EDS la morfología de una película de decoloración superficial por deslaminación formada en un plato de exhibición de Schauplatten del siglo XVII. Se pueden observar tres capas diferentes: *i*) la aleación de plata y cobre, *ii*) una capa de sulfuro de cobre y arriba de ellas *iii*) una capa de sulfuro de plata. La aleación original muestra partículas de cobre de forma alargada dentro de una matriz de plata, lo que indica un metal laminado. La capa de sulfuro de cobre consta de partículas conglomeradas, con islas de plata metálica y posiblemente algo de cobre metálico. La capa de sulfuro de plata está estratificada y contiene grietas. En el interior de esta capa se observan varias cavidades e islas de plata metálica. El grosor total de la capa de Ag₂S estratificada generalmente es de 14 µm, mientras que las capas que se estratifican varían de 200 a 1250 nm. El grosor máximo del sulfuro de plata estará determinado posiblemente por el grosor de la capa de plata original y la composición de la aleación del objeto.

Some News about 'Black Spots'

Gerhard Eggert* ^a, Maja Weichert ^b, Harald Euler ^c, Bruno Barbier ^c

^a Staatl. Akademie der Bildenden Künste, Am Weißenhof 1, D-70191 Stuttgart, Germany

^b Brandenburgisches LA für Denkmalpflege und archäol. Landesmuseum, Wünsdorfer Platz 4-5, D-15838 Wünsdorf, Germany

^c Mineralogisch-Petrologisches Institut und Museum der Universität Bonn, Poppelsdorfer Schloss, D-53115 Bonn, Germany

Abstract

'Black spots', i.e. copper and sulphur containing efflorescences occurring during display or storage, can grow on any material which contains copper when exposed to elemental sulphur or reduced sulphur gases like hydrogen sulphide and carbonyl sulphide. Besides mineral collections, sulphur may occur in finds from anaerobic sites directly or as a pyrite oxidation product (e.g. in wood or marine crusts), gunpowder, ancient gold hollow objects, cements, and some brands of 'plasticine'.

While some of the black spots could be identified by X-ray diffraction as crystalline copper sulphides various (basic) copper sulphates were also found. Other black spots are apparently X-ray amorphous; their nature needs further research with other analytical methods.

Keywords: (air) pollutants, black spots, copper sulphide, copper sulphate, (elemental) sulphur

Abstract in French

Quelques faits nouveaux sur les 'piqûres noires'

Les 'piqûres noires', c'est-à-dire du cuivre et du soufre contenant des efflorescences apparaissant durant l'exposition ou le stockage, peuvent se développer sur n'importe quel matériau contenant du cuivre s'il est exposé à des gaz de soufre élémentaire ou réduit tels que le sulfure d'hydrogène et le sulfure de carbone. Outre les collectes de minéraux, le soufre peut apparaître sur des découvertes provenant directement de sites anaérobiques ou sous forme de produit d'oxydation de la pyrite (ex. : bois ou croûtes marines), dans la poudre noire, les anciens objets creux en or, les ciments et quelques types de 'plasticine'.

Si certaines piqûres noires ont pu être identifiées par diffraction des rayons X comme les sulfures de cuivre cristallins, divers sulfates de cuivre ont également été observés. D'autres piqûres noires sont apparemment amorphes aux rayons X ; leur nature nécessite de plus amples recherches à l'aide d'autres méthodes d'analyse.

Mots clés : polluants (atmosphériques), piqûres noires, sulfate de cuivre, sulfure de cuivre, soufre (élémentaire)

Abstract in Spanish

Algunas noticias sobre los 'puntos negros'

Los 'puntos negros', i.e., el cobre y el azufre que contienen eflorescencias que se producen durante la exhibición o el almacenamiento, pueden crecer en cualquier material que contenga cobre cuando es expuesto a azufre elemental o a los gases de azufre reducidos como el sulfuro de hidrógeno y el sulfuro de carbono. Además de la acumulación mineral, el azufre puede encontrarse directamente en los hallazgos de sitios anaerobios o como un producto de la oxidación de la pirita (por ejemplo en costras de madera o marinas), pólvora, objetos de oro antiguos huecos, cements y en algunas marcas de 'plasticina'.

Aunque los puntos negros se pudieron identificar mediante difracción de rayos x como sulfuros de cobre cristalinos (básicos) también se encontraron sulfatos de cobre. Otros puntos negros aparentemente son amorfos a los rayos x; su naturaleza requiere mayor investigación con otros métodos analíticos.

Palabras clave: (aire) contaminantes, puntos negros, sulfuro de cobre, sulfato de cobre, sulfuro (elemental)

* Auteur-ressource : TEL:+49 711 28440-217; FAX: -225; email: gerhard.eggert@abk-stuttgart.de

Trees, Bunches, Cauliflower – A Closer Look at Sulphurous Corrosion on Copper Alloys (‘Black Spots’)

M. Weichert^a, G. Eggert^b, M. Jones^c, B. Ankersmit^d

^a Brandenburgisches Landesamt für Denkmalpflege und Archäologisches Landesmuseum, Wünsdorfer Platz 4-5 15838 Wünsdorf, Alemania

^b State Academy of Art and Design, Stuttgart, Object Conservation, Am Weißenhof 1, 70191 Stuttgart, Alemania

^c The Mary Rose Trust, College Road, HM Naval Base, Portsmouth PO1 3LX, UK

^d Netherlands Centre for Cultural Heritage (ICN), Gabriël Metsstraat 8, 1070 KA Amsterdam, Holanda

Abstract

‘Black spots’, a sulphurous copper corrosion, is not only occurring on museum objects composed of copper or copper alloys, but also on pewter and copper minerals. Severe damage such as pitting of the surface may result.

The corrosion products are not exclusively sulphidic, as previously expected, but may also contain oxidized phases which are not yet fully investigated.

New forms of ‘black spots’ were discovered, showing various colours and structures, such as dendritic tufts, or a cauliflower-like appearance.

The only successful long-term strategy to avoid the development of ‘black spots’ on museum objects is to take preventive measures.

Keywords: ‘black spots’, copper sulfides, minerals, pewter, preventive conservation, sulphur

Abstract in French

Arbres, bouquets, chou-fleur - Étude plus détaillée de la corrosion du soufre sur les alliages de cuivre (‘piqûres noires’)

Une corrosion sulfureuse, appelée aussi ‘taches noires’, ne se trouve pas seulement sur des objets en cuivre ou alliage à base de cuivre, mais aussi sur des alliages à base d’étain qui contiennent des petites quantités de cuivre, et sur des minéraux. Le résultat, c’est une perte grave de la surface de l’objet. Les polluants responsables de ce processus sont le soufre élémentaire et des liaisons au soufre gazeux. Les produits de corrosion ne sont pas exclusivement des liaisons au soufre, comme on l’a présumé jusqu’ici, mais ils peuvent contenir aussi des phases oxydées. Ces phases ne sont pas encore étudiées entièrement.

La seule méthode couronnée de succès à prévenir la formation des ‘taches noires’ est l’emploi des mesures préventives.

Mots clés : ‘piqûres noires’, sulfures de cuivre, minéraux, potin, conservation préventive, soufre

Abstract in Spanish

Árboles, ramos, coliflor –Un análisis más riguroso de la corrosión sulfurosa de las aleaciones de cobre (‘puntos negros’)

Los ‘puntos negros’, una corrosión de cobre sulfuroso, no sólo se producen en los objetos de museo compuestos de cobre o aleaciones de cobre, sino también en el peltre y los minerales de cobre. Puede producirse un daño intenso como corrosión de la superficie.

Los productos de corrosión no son exclusivamente sulfídicos, como se esperaba anteriormente, sino que también pueden contener fases oxidificadas que todavía no se han investigado completamente.

Se descubrieron nuevas formas de ‘puntos negros’, con distintos colores y estructuras, como crestas dendríticas o con aspecto de coliflor.

La única estrategia a largo plazo que puede tener éxito para impedir el desarrollo de los ‘puntos negros’ en los objetos de museo es tomar medidas preventivas.

Palabras clave: ‘puntos negros’, sulfuros de cobre, minerales, peltre, conservación preventiva, sulfuro

* Corresponding author, TEL: +49 – 30 – 81 79 72 58, e-mail: majaweichert@web.de

Analysis of some copper-alloy items from HMAV *Bounty* wrecked at Pitcairn Island in 1790.

Andrew Viduka¹, and Sharon Ness²

¹Museum of Tropical Queensland, Townsville, QLD, 4810, Australia. Tel (+617) 4726 0616 Fax (+617) 4721 2093 email: andrew@mtq.qld.gov.au

²Advanced Analytical Centre, James Cook University, Townsville, QLD, 4811.

Abstract

The underwater site of HMAV *Bounty* and the area of the mutineer settlement at Adamstown on Pitcairn Island were investigated archaeologically during a four-month expedition in 1998 and 1999. Due to high energy environmental conditions on the maritime site and human activity associated with collecting or recovering material post the vessel's wrecking in 1790, only 147 artefacts and or concretions remained to be recovered during the maritime excavation. These artefacts consequently represent a unique collection of provenanced material from which a chemical and metallurgical investigation can be undertaken. Comparative analysis was conducted between some copper maritime and terrestrial artefacts to reveal the extent of recycling by the mutineer settlement. Further comparative analysis was conducted between copper artefacts from HMAV *Bounty* and HMS *Sirius* (1789), as both vessels were extensively refitted a year apart at Deptford dockyard on the Thames before both departed on voyages to the Pacific. Copper-iron composite objects found on the *Bounty* wreck-site were identified as Bent's pins which have not been found previously in the artefact assemblage of two contemporary RN vessels excavated in the Pacific.

Abstract in French

Analyse d'éléments en alliage de cuivre du HMAV *Bounty* échoué dans les îles Pitcairn en 1790.

Le site sous-marin du HMAV *Bounty* et celui des mutins à Adamstown dans les îles Pitcairn ont fait l'objet de recherches archéologiques lors d'une expédition de quatre mois en 1998 et 1999. En raison de l'intensité des conditions ambiantes sur le site maritime et de l'activité humaine liée à la collecte et à la récupération de pièces du navire après son naufrage en 1790, seuls 147 objets et/ou concrétions devaient encore être récupérés au cours de cette fouille maritime. Ces objets représentent donc une collection unique de matériaux d'origine sur lesquels des recherches chimiques et métallurgiques peuvent être entreprises. Des analyses comparatives ont été effectuées entre certains objets maritimes et terrestres en cuivre pour évaluer dans quelle mesure ils ont été recyclés par le groupe des révoltés. D'autres analyses comparatives ont été réalisées sur des objets en cuivre du HMAV *Bounty* et du HMS *Sirius* (1789), ces deux navires ayant bénéficié d'une remise en état consécutive à un an d'intervalle dans le chantier naval de Deptford sur la Tamise avant de prendre la mer pour rejoindre les eaux du Pacifique. Les objets composés de cuivre et de fer trouvés sur le site du naufrage du *Bounty* ont été identifiés comme des goupilles de Bent qui n'avaient pas été trouvées parmi les objets de deux navires de la Marine royale de la même époque fouillés dans le Pacifique.

Abstract in Spanish

Análisis de algunos elementos de las aleaciones de cobre del buque HMAV *Bounty* que naufragó en la isla de Pitcairn en 1790.

El emplazamiento submarino del buque HMAV *Bounty* y el área de asentamiento de los amotinados en Adamstown en la isla de Pitcairn fueron investigados arqueológicamente durante una expedición de cuatro meses en 1998 y 1999. Debido a las condiciones medioambientales de alta energía en el emplazamiento marítimo y a la actividad humana asociada con la recuperación del material después del naufragio del buque en 1790, sólo restan recuperar 147 artefactos y concretiones durante la excavación marítima. Por consiguiente, estos artefactos representan una colección única de material histórico para emprender una investigación química y metalúrgica. Se llevó a cabo un análisis comparativo entre algunos artefactos de cobre marítimos y terrestres para determinar la magnitud del reciclaje efectuado por la población de amotinados. Se hicieron más análisis comparativos entre los artefactos de cobre del buque HMAV *Bounty* y el HMS *Sirius* (1789), cuando ambos buques fueron refaccionados completamente un año antes en el astillero naval de Deptford en el Támesis antes de partir en dos viajes al Pacífico. Se identificaron objetos compuestos por cobre-hierro encontrados en el sitio del naufragio del *Bounty* como clavijas acodadas que no se habían encontrado antes en el montaje de artefactos de dos buques de la marina real contemporáneos excavados en el Pacífico.

Objects from the ancient site of Qalat Rabah (Calatrava la Vieja): a case study on the characterization and conservation of Islamic gilded bronzes from Spain

J. Barrio ^a, L. Campanella ^b, M. Ferretti ^{c*}, A. I. Pardo ^a, M. Retuerce ^d

^a Departamento de Prehistoria y Arqueología, Universidad Autónoma de Madrid, Spain

^b Dipartimento di Chimica, Università di Roma "La Sapienza", Italy

^c CNR – Istituto per le Tecnologie Applicate ai Beni Culturali, Monterotondo St. (Roma), Italy

^d Facultad de Ciencias Humanas, Universidad SEK de Segovia, Spain

Abstract

The recent archaeological excavations at Qalat Rabah (Calatrava la Vieja, Spain) brought to light a number of gilded pieces – harness and personal ornaments – of very high aesthetic and technological quality; these artefacts are being studied from different points of view, as they unquestionably represented the state of the art in the Mediterranean Europe of the Middle Ages. Selected pieces were investigated, mainly by scanning electron microscopy (SEM-EDXA), with regard to the corrosion structures and the gilding technique. The identification of the corrosion products and their distribution provided information for the conservation treatments, whereas the simultaneous presence of gold leaf and mercury lead to hypothesize a hybrid, little documented, gilding technique in which mercury provides the adhesion of the gold leaf to the substrate.

Keywords: gilded bronzes, gilding techniques, conservation, islamic artefacts, corrosion processes, SEM-EDXA

Abstract in French

Objets provenant de l'ancien site de Qalat Rabah (Calatrava la Vieja) : étude de cas sur la caractérisation et la conservation de bronzes dorés islamiques provenant d'Espagne

Les récentes fouilles archéologiques de Qalat Rabah (Calatrava La Vieja, Espagne) ont mis à jour de nombreuses pièces dorées (ornements de harnais et parures personnelles) d'une grande qualité esthétique et technologique. Ces objets sont étudiés sous différents points de vue car ils illustrent sans conteste l'état des connaissances de l'Europe méditerranéenne au Moyen Âge. Diverses pièces ont été sélectionnées en vue de réaliser une étude de la structure de la corrosion et de la technique utilisée pour la dorure, principalement à l'aide d'un microscope électronique à balayage (SEM-EDXA). L'identification des produits de corrosion et leur répartition offre de précieuses informations pour les traitements de conservation. Par ailleurs, la présence simultanée de feuilles d'or et de mercure laisse deviner une technique de dorure hybride, peu documentée, à savoir l'adhésion de la feuille d'or au substrat grâce au mercure.

Mots clés : bronzes dorés, techniques de dorure, conservation, objets islamiques, processus de corrosion, SEM-EDXA

Abstract in Spanish

Objetos del sitio antiguo de Qalat Rabah (Calatrava la Vieja): estudio de caso sobre la caracterización y conservación de bronzes dorados islámicos de España

Las últimas excavaciones en Qalat Rabah (Calatrava La Vieja, España) han sacado a la luz numerosas piezas sobredoradas (adornos personales, apliques para muebles e indumentaria, etc.) de gran calidad estética y tecnológica. Estos objetos han sido estudiados desde distintos puntos de vista ya que constituyen una incuestionable representación del arte en el Mediterráneo europeo en la Edad Media. Se han seleccionado algunos de ellos para, mediante microscopio electrónico de barrido (SEM-EDXA), realizar un estudio de la estructura de la corrosión y la posible técnica utilizada en el dorado. La identificación de los productos de corrosión y su distribución aporta una valiosa información para la conservación y la restauración de piezas de estas características. Por otra parte la presencia simultánea de oro y mercurio apoya una tesis híbrida, muy poco documentada, la adhesión mediante mercurio de una lámina de oro al sustrato de cobre.

Palabras clave: bronzes dorados, técnicas de dorado, conservación, artefactos islámicos, procesos de corrosión, SEM-EDXA

* Corresponding author: tel +39 06 9067 2690; fax +39 06 9067 2373; email: marco.ferretti@itabc.cnr.it

EVALUATION OF INTERVENTION CRITERIA OF OUTDOORS BRONZE SCULPTURES ACCORDING TO THEIR PATINA EVOLUTION

¹Miguel Angel Crespo, ²Gabriela Perla Cicileo and ³Blanca Margarita Rosales

Abstract

The city of Buenos Aires is rich in bronze sculptures. This alloy is present in a high percentage of monuments made by European sculptors. This aesthetic criterion focuses on the visual effect produced by the color transformations of the patinas on the base metal. The La Recoleta cemetery is one of the sites where numerous bronze sculptures, recognized by their aesthetic and historical value, can be found. Three works in this cemetery were selected for this study: the sculptures "El Karma", by Troiano-Troiani, "El Cristo Central", by Zonza Briano and the group of sculptures denominated Mausoleo to Adolfo Alsina, by Margarite Bonnet. The aim of this work was to evaluate the present state of the patinas by means of nondestructive in situ analyses. The Pourbaix's technique of electrochemical potential measurement allowed us to evaluate the protectiveness of the various colored patinas measuring their electrochemical potential evolution in time. The chemical composition of the patinas in the different colored areas was determined through SEM/EDX and x-ray diffraction analyses. The comparative results between the present reading of the work, its conservation state and the aesthetic intention of the sculptor, in a frame of a scientific and historical interdisciplinary study, allowed us to contribute new bases for the elaboration of intervention policies in this valuable cultural heritage.

Key words: patina, electrochemical potential, protectiveness, in situ, bronze, monuments.

Abstract in French

ÉVALUATION DES CRITÈRES D'INTERVENTION DES SCULPTURES EN BRONZE EXPOSÉES À L'EXTÉRIEUR SELON L'ÉVOLUTION DE LEUR PATINE

La ville de Buenos Aires est riche en sculptures de bronze. Cet alliage est présent dans un grand nombre de monuments exécutés par des sculpteurs européens. Ce critère esthétique se concentre sur l'effet visuel produit par les transformations de la couleur des patines sur le métal de base. Le cimetière de La Recoleta est un des sites aux nombreuses sculptures en bronze, reconnues pour leur valeur esthétique et historique. Trois sculptures de ce cimetière ont été sélectionnées pour cette étude : "El Karma" de Troiano-Troiani, "El Cristo Central" de Zonza Briano et le groupe de sculptures dénommé Mausolée à Adolfo Alsina de Margarite Bonnet. Cette étude entendait évaluer l'état actuel des patines grâce à des analyses in situ non destructives. La technique de Pourbaix de mesure du potentiel électrochimique a permis d'évaluer la protection des diverses patines colorées tout en mesurant dans le temps son évolution électrochimique potentielle. La composition chimique des patines dans les diverses zones de couleur a été déterminée par le biais d'analyses par spectrométrie de rayons X à l'aide de microscope électronique à balayage et par diffraction des rayons X. Les résultats comparatifs entre le relevé actuel des travaux, leur état de conservation et le souci esthétique du sculpteur, dans le cadre d'une étude scientifique et historique interdisciplinaire, nous a permis de mettre en place de nouvelles bases pour l'élaboration de politiques d'intervention pour cet important héritage culturel.

Mots clés : patine, potentiel électrochimique, degré de protection, in situ, bronze, monuments.

Abstract in Spanish

EVALUACIÓN DE LOS CRITERIOS DE INTERVENCIÓN DE ESCULTURAS DE BRONCE AL AIRE LIBRE SEGÚN LA EVOLUCIÓN DE SU PÁTINA

La ciudad de Buenos Aires es rica en esculturas de bronce. Esta aleación está presente en un alto porcentaje de monumentos hechos por escultores europeos. Este criterio estético se centra en el efecto visual producido por las transformaciones de color de las pátinas en el metal base. El cementerio de La

¹ Lic Fine Arts. Area de Conservación-Restauración, Secretaría de Cultura G.C.B.A. Av. de Mayo 575 6º Piso, Buenos Aires, Argentina. cloclo@infovia.com.ar

² Lic Chemistry. CITEFA-DEICOR, Juan Bautista de Lasalle 4397, (B1603ALO) Villa Martelli, Argentina. gcicileo@citefa.gov.ar

³ PhD. Chemistry. CIDEPINT, Av.52 entre 121 y 122, (B1900AYB) La Plata, Argentina. brosales@sion.com. TEFAX: 54 11 4782-9921 Researcher of the CONICET

Corrosion rate study of cannon at the Prince of Wales' fort

H.L. Croome

Parks Canada, Western Canada Service Centre, 145 McDermot Avenue, Winnipeg, Manitoba, R3B 0R9, Canada

Parks Canada, Western Canada Service Centre, 145 McDermot Avenue,
Winnipeg, Manitoba, R3B 0R9, Canada
tel: 011-204-984-5814
fax: 011-204-984-3726
e-mail: liz.croome@pc.gc.ca

Abstract

Prince of Wales' Fort near Churchill, Manitoba, Canada, has forty 18th century cast iron cannon set on its ramparts and exposed to the elements. Two hundred and fifty years of corrosion has removed historical detail. Although there is minimal pollution, (the neighbouring ocean has a low saline content and is frozen for much of the year), relative humidity is very high and windborne particles continually expose new material to corrosion processes. With the failure of numerous protective coating regimes, a fundamental re-examination of the problem of "preserving the cannons' fabric for future understanding, appreciation, and study" was initiated in 1996. Since no corrosion data for grey cast iron in a sub-arctic, marine environment was available to provide a scientific basis for resource management decisions, a thirty year corrosion rate study using coupons of like alloy has been instituted. Two questions have been posed in the study: what is the corrosion rate; and how long will it take at that rate to obliterate remaining surface detail? This paper presents the corrosion rate results for the first five years of the study. Also offered for discussion will be the question: what is an "acceptable" rate of material loss for cultural resources in an uncontrolled environment where access is difficult and visitation low?

Abstract in French

Étude du taux de corrosion du canon du Fort du Prince de Galles

Le Fort du Prince de Galles près de Churchill (Manitoba, Canada) comporte quarante pièces de canon en fonte du XVIII^e siècle sur ces remparts, exposés aux éléments. Deux cent cinquante années de corrosion ont effacé tout détail historique. Bien qu'il y ait peu de pollution (l'océan voisin est peu salin et est gelé la majeure partie de l'année), l'humidité relative est très élevée et les particules portées par le vent exposent continuellement de nouveaux matériaux à la corrosion. Suite à l'échec de nombreux régimes de revêtements protecteurs, il a été procédé à un nouvel examen fondamental du problème de la « conservation de la structure des canons à des fins de compréhension, d'appréciation et d'étude » en 1996. Étant donné qu'aucune donnée n'existait sur la corrosion pour la fonte grise dans un environnement marin et subarctique offrant une base scientifique pour la prise de décisions en matière de gestion des ressources, une étude du taux de corrosion sur trente ans utilisant des coupons d'un alliage similaire a été entreprise. Deux questions ont été posées dans le cadre de cette dernière : quel est le taux de corrosion et, à ce régime, combien de temps faudra-t-il pour effacer les derniers détails de la surface ? Ce document dévoile les résultats du taux de corrosion des cinq premières années de l'étude. De même, il propose de débattre de la question suivante : quel est le taux « acceptable » de perte matérielle pour les ressources culturelles dans un environnement non contrôlé, difficile d'accès et peu visité ?

Abstract in Spanish

Estudio de la corrosión de un cañón en el fuerte Prince of Wales H.L. Croome

El fuerte Prince of Wales cerca de Churchill, Manitoba, Canadá, tiene cuarenta cañones de hierro fundido del siglo XVIII en sus murallas expuestos a los elementos. Doscientos cincuenta años de corrosión han eliminado los detalles históricos. Aunque la contaminación es mínima (el océano cercano tiene un contenido salino bajo y está congelado gran parte del año), la humedad relativa es muy alta y las partículas transportadas por el viento exponen de manera continua al proceso de corrosión a nuevos materiales. Debido al fracaso de numerosos sistemas de revestimiento de protección, en 1996 se inició un nuevo análisis del problema de “proteger la estructura de los cañones para su comprensión, reconocimiento y estudio en el futuro”. Debido a que no se cuenta con datos sobre la corrosión del hierro fundido gris en un ambiente marino subártico que brinden una base científica para la toma de decisiones sobre la gestión de recursos, se inició un estudio de treinta años sobre la velocidad de corrosión mediante el uso de probetas de aleaciones similares. En el estudio se plantearon dos preguntas: ¿cuál es la velocidad de corrosión? y ¿cuánto tiempo será necesario a esa velocidad para hacer desaparecer los detalles de la superficie? Este documento presenta los resultados de la velocidad de corrosión de los primeros cinco años del estudio. También se planteó la siguiente pregunta: ¿cuál es una velocidad “aceptable” de pérdida de material de los recursos culturales en un ambiente sin control que son de acceso difícil y muy poco visitados?

Recoleta es uno de los lugares en el que se puede hallar numerosas esculturas de bronce reconocidas por su valor estético e histórico. Se seleccionaron para su estudio tres obras de este cementerio: las esculturas "El Karma" de Troiano-Troiani, "El Cristo Central" de Zonza Briano y el grupo de esculturas denominado Mausoleo a Adolfo Alsina de Margarite Bonnet. El objetivo de este trabajo fue evaluar el estado actual de las pátinas por medio de un análisis in situ no destructivo. La técnica de medición del potencial electroquímico de Pourbaix nos permitió evaluar la protección brindada por varias pátinas de color a través de la medición de la evolución en el tiempo del potencial electroquímico. La composición química de las pátinas en las diferentes áreas de color se determinó a través de análisis con SEM/EDX y difracción de rayos x. Los resultados comparativos entre la lectura actual del trabajo, su estado de conservación y la intención estética del escultor, en un marco de estudio interdisciplinario científico e histórico, nos permitió aportar nuevas bases para la elaboración de políticas de intervención en este valioso patrimonio cultural.

Palabras clave: pátina, potencial electroquímico, protección, in situ, bronce, monumentos.

Analyses of Joe Byrne's armour

D.C. Creagh ^a, G.D. Thorowgood ^b, M. James ^b, D. L. Hallam ^c

^a Division of Health, Design & Science, University of Canberra, CANBERRA ACT 2601 Australia

^b Division of Materials Science & Engineering, Ansto, PMB 1, MENAI NSW 2234, Australia

^c National Museum of Australia, GPO Box 1901, CANBERRA ACT,2601 Australia

Abstract

Ned Kelly was a notorious Australian bushranger (outlaw). His gang was active in Victoria (Australia) in the 1880s. Joe Byrne was a member of his gang. The armour worn by Joe Byrne in the gang's final encounter with the police was made available for analysis prior to its display at the National Museum of Australia. Neutron and x-ray diffraction, gamma x-ray fluorescence, and optical metallography were used to determine the method of manufacture of the armour. This paper extends our earlier investigation of the steel in the armour, and reports on the origin of a round mark found on the breastplate.

Abstract in French

Analyses de l'armure de Joe Byrne

Ned Kelly était un célèbre *bushranger* (hors-la-loi) australien. Sa bande sévissait à Victoria (Australie) dans les années 1880. Joe Byrne était membre de son gang. L'armure utilisée par ce dernier lors de la dernière confrontation entre le gang et la police a pu être analysée avant d'être exposée au Musée national d'Australie. La diffraction des neutrons et des rayons X, la fluorescence à rayons X gamma et la métallographie optique ont été utilisées pour déterminer la méthode de fabrication de l'armure. Ce document développe nos recherches antérieures sur l'acier dans l'armure et rend compte de l'origine de la marque circulaire repérée sur le poitrail.

Abstract in Spanish

Análisis de la armadura de Joe Byrne

Ned Kelly era un famoso forajido australiano. Su banda actuaba en Victoria (Australia) en la década de 1880. Joe Byrne era miembro de su banda. La armadura que usó Joe Byrne en el último enfrentamiento con la policía fue analizada antes de su exhibición en el Museo Nacional de Australia. Para determinar el método de fabricación de la armadura se utilizó difracción de neutrones y rayos x, fluorescencia de rayos x gamma y metalografía óptica. Este documento amplía nuestras primeras investigaciones del acero de la armadura e informa sobre el origen de una marca redonda hallada en el peto.

Metallurgy of armour exhibited at the Palace Armoury Valletta, Malta.

Daniel Vella¹, Christian Degrigny¹, Maurice Grech² and Alan Williams³

¹ Diagnostic Science Laboratories, Malta Centre for Restoration, Bighi, Kalkara, CSP 12, Malta

² Faculty of Engineering, Department of Materials and Metallurgy, University of Malta

³ The Wallace Collection, Conservation Department, Manchester Square, London, W1U 3BN, UK

Abstract

The metallurgy of ten armour pieces from the Palace Armoury Collection in Malta was examined. Since the majority of the armour pieces suffered from corrosion attack, the fragment extraction method was employed to study the microstructure of these objects. Results showed that out of ten artefacts examined, six were produced in low carbon steel, one from a medium carbon steel and three were made from wrought iron. One of the wrought iron armour pieces was fabricated from a phosphoric iron, an unusual material for these artefacts. All the steel artefacts exhibited a ferrite-pearlite microstructure. In their manufacture, no attempts had been made at producing martensite by full or slack quenching. All metal fragments contained slag inclusions. The elongated nature of the latter suggested that these artefacts were forged into shape.

Keywords: Metallurgy, armour piece, inverted metallographic microscope, microstructure phosphoric iron, steel, quench.

Abstract in French

Métallurgie de l'armure exposée au Palace Armoury La Valette, Malte.

La métallurgie de dix pièces d'armure du Palace Armoury Collection de Malte a été examinée. Étant donné que la plupart des pièces de l'armure ont subi une attaque de corrosion, la méthode d'extraction de fragment a été employée pour étudier leur microstructure. Les résultats ont révélé que sur les dix objets observés, six ont été produits en acier à bas carbone, un en acier à moyen carbone et trois en fer forgé. Une des pièces en fer forgé a été fabriquée à partir de fer phosphorique, un matériau inhabituel pour ce type d'éléments. Tous les objets en acier comportaient une microstructure ferritoperlitique. Il n'a nullement été question lors de leur fabrication de tenter de produire de la martensite par trempe complète ou incomplète. Tous les fragments métalliques contenaient des inclusions de scories. La nature allongée de ces derniers suppose que ces objets ont été forgés.

Mots clés : Métallurgie, pièce d'armure, microscope métallographique inversé, fer à microstructure phosphorique, acier, trempe des métaux.

Abstract in Spanish

Metalurgia de armadura exhibida en el Palace Armoury Valletta, Malta.

Se examinó la metalurgia de diez armaduras de la Palace Armoury Collection de Malta. Debido a que la mayoría de las armaduras sufrió un ataque de corrosión, se empleó el método de extracción de fragmentos para estudiar la microestructura de estos objetos. Los resultados demostraron que de los diez artefactos examinados, seis habían sido producidos con acero con pequeño porcentaje de carbono, uno con un acero con porcentaje medio de carbono y tres con hierro forjado. Una de las armaduras de hierro forjado había sido fabricada con hierro fosfórico, un material poco común para estos artefactos. Todos los artefactos de acero exhibieron una microestructura ferrita-perlita. En la fabricación no se intentó producir martensita mediante templado completo o reducido. Todos los fragmentos de metal contenían inclusiones de escoria. La naturaleza alargada de esta última sugirió que estos artefactos fueron forjados para darles forma.

Palabras clave: Metalurgia, armadura, microscopio metalográfico invertido, microestructura de hierro fosfórico, acero, templado

SECTION 3

Better understanding of treatments

- **Plasma-Reduction: Its Potential for Use in the Conservation of Metals**

Katharina Schmidt-Ott¹

Swiss National Museum, Centre for Conservation, Hardturmstr. 185, CH- 8005 Zurich

Abstract

The use of optical emission spectroscopy has led to an optimization of the plasma parameters for the handling of iron artefacts. The effects of plasma reduction have also been investigated through metallographic sampling of iron nails.

It is shown that a pure hydrogen plasma is more effective in reducing corrosion layers than a mixture of hydrogen and argon. As a consequence the temperature of iron artefacts during plasma reduction can be reduced to around 80 °C. Plasma is further applied in the reduction of silver sulphide layers from art historical silver artefacts without altering the surface structures or interfering with the information contained within the historical metalwork.

Keywords: plasma reduction, iron artefacts, silver objects, optical emission spectroscopy, metallographic sampling, scanning electron microscope

Abstract in French

- **Réduction du plasma : son potentiel d'utilisation pour la conservation des métaux**

L'utilisation de la spectroscopie d'émission optique a permis d'optimiser les paramètres du plasma pour le traitement des objets en fer. Les effets de la réduction du plasma ont également été analysés à l'aide d'échantillons métallographiques de clous en fer.

Il est démontré qu'un plasma hydrogène pur est plus efficace pour réduire les couches de corrosion qu'un mélange d'hydrogène et d'argon. Ainsi, la température des objets en fer pendant la réduction du plasma peut être réduite à près de 80°C. Le plasma est encore utilisé pour la réduction des couches de sulfure d'argent des objets d'art historiques en argent sans altérer les structures superficielles ni interférer avec les informations contenues dont recèle ferronnerie historique.

Mots clés : réduction du plasma, objets en fer, objets en argent, spectroscopie d'émission optique, échantillonnage métallographique, microscope électronique à balayage

Abstract in Spanish

- **Reducción de plasma: Su potencial para uso en la conservación de metales**

El uso de la espectroscopia de emisión óptica ha permitido la optimización de los parámetros de plasma para el manejo de artefactos de hierro. Los efectos de la reducción del plasma también han sido investigados a través de muestreo metalográfico de clavos de hierro.

Se demostró que un plasma de hidrógeno puro es más efectivo para reducir las capas de corrosión que una mezcla de hidrógeno y argón. Por consiguiente la temperatura de los artefactos de hierro durante la reducción de plasma se puede reducir a aproximadamente 80 °C. El plasma también se aplica en la reducción de las capas de sulfuro de plata de artefactos de plata históricos sin alterar las estructuras de la superficie o interferir con la información contenida en el trabajo en metal histórico.

Palabras clave: reducción de plasma, artefactos de hierro, objetos de plata, espectroscopia de emisión óptica, muestreo metalográfico, microscopio electrónico de barrido

Tél: ++41- (0)1-2186830

Fax: ++41-(0)1-2186823

[email: katharina.schmidt-ott@slm.admin.ch](mailto:katharina.schmidt-ott@slm.admin.ch)

A study of the analysis and removal of chloride in iron samples from the “*Hunley*”

M. J. Drews¹, P. de Viviés^b, N. G. González^c, P. Mardikian^d

^aSchool of Materials Science and Engineering, Clemson University, Clemson, S. C., 29634, USA
^{b, c, d} Warren Lasch Conservation Center, 1250 Supply Street, Charleston, S. C., 29405, USA

Abstract

Experiments were undertaken designed to measure the chloride content and distribution in the wrought iron rivets and plates of the *H.L. Hunley*, the American Civil War submarine that was successfully recovered from the Atlantic Ocean after nearly 140 years of immersion in salt water. It was found that, in general, there was less severe corrosion in areas where the hull plates overlapped. The relative effectiveness of different approaches to chloride removal were compared including traditional treatments such as immersion in caustic with and without electrolysis, cold hydrogen plasma pre-treatment and a new experimental treatment; sub-critical water extraction.

Keywords: corrosion, chloride, wrought iron, electrolysis, sub-critical, hydrogen plasma

Abstract in French

Étude de l'analyse et de l'élimination du chlorure dans des échantillons de fer du « *Hunley* »

Plusieurs expériences ont été menées dans le but de quantifier la teneur en chlorures et leur répartition dans les rivets et les plaques en fer forgé du *H.L. Hunley*, un sous-marin de la guerre civile américaine récupéré dans l'Océan Atlantique après près de 140 ans d'immersion dans une eau salée. Il en ressort que la corrosion est généralement moins grave aux endroits où les bordés de carène se chevauchent. Il a été procédé à la comparaison de l'efficacité relative de diverses approches à l'égard du retrait des chlorures, y compris des traitements traditionnels comme une immersion dans une substance caustique avec et sans électrolyse, le prétraitement d'hydrogène par plasma froid ainsi qu'un nouveau traitement expérimental : l'extraction d'eau sous-critique.

Mots clés : corrosion, chlorure, fer forgé, électrolyse, sous-critique, plasma hydrogène

Abstract in Spanish

Estudio del análisis y la eliminación de cloruro en muestras de hierro del “*Hunley*”

Varios experimentos fueron diseñados a efectos de cuantificar el contenido y distribución de cloruros en remaches de hierro forjado del *H.L. Hunley*, el submarino de la Guerra Civil estadounidense que fuera recuperado del océano Atlántico luego de aproximadamente 140 años de inmersión. En general, se ha encontrado el menor grado de corrosión en áreas solapadas. Se ha comparado la eficacia relativa de distintas alternativas para la remoción de cloruros, como por ejemplo los tratamientos tradicionales como inmersión en hidróxido de sodio con y sin electrólisis, pre-tratamiento con plasma frío de hidrógeno, y un nuevo tratamiento experimental: extracción en agua en condiciones sub-críticas.

Palabras clave: corrosión, cloruro, hierro forjado, electrólisis, sub-crítico, plasma de hidrógeno

¹ Corresponding author: TEL: +1 843 743 4865; FAX: +1 843 744 1480; email: dmichae@clemson.edu

An approach to the conservation of deeply corroded archaeological silver: the *polos* from Crucinia

A. Archi Olsoufieff^a, O. Colacicchi Alessandri^b, M. Ferretti^{c*}

^a Conservateur-restaurateur, Rome, Italie

^b Laboratorio di Restauro, Museo Nazionale Romano, Soprintendenza Archeologica di Roma, Italy

^c CNR – Istituto per le Tecnologie Applicate ai Beni Culturali, Monterotondo St. (Roma), Italy

Abstract

This work presents a case study on the conservation of highly deteriorated archaeological silver objects; the subject is a *polos* that is, a rich and sophisticated headgear, made of silver laminae, embossed and gilded, belonging to a priestess' burial from Southern Italy, dated around the VI century B.C. The conservation treatment was particularly complex due to a unique concomitance of different problems such as the extreme fragility and distorsion of the pieces, the lack of comparisons, the poor context information.

Scientific investigations concerned both the conservation-related aspects and the fabrication technique: radiographies allowed to locate – before cleaning – cracks and areas of deep corrosion, whereas scanning electron microscopy provided information on the corrosion patterns and the gilding technique.

Keywords: polos, archaeological silver, conservation, gilding, corrosion, Crucinia Metaponto

Abstract in French

Approche de la conservation d'objets archéologiques en argent profondément corrodés : le *polos* de Crucinia

Ce travail présente une étude de cas de la conservation d'objets archéologiques en argent profondément corrodés. Le sujet est un *polos*, autrement dit un casque somptueux et sophistiqué, constitué de feuilles d'argent, estampé et doré, provenant de l'enterrement d'une princesse du sud-est de l'Italie et datant du VI^e siècle av. J.C. Le traitement de conservation s'est avéré particulièrement complexe en raison de la concomitance unique de divers problèmes tels que l'extrême fragilité et la distorsion des pièces, l'absence d'éléments de comparaison et les piètres informations sur le contexte.

Les recherches scientifiques ont porté sur les aspects liés à la conservation et les techniques de fabrication : les radiographies ont permis de localiser les craquelures et les zones de corrosion intense avant le nettoyage, alors que la microscopie électronique a fourni des informations sur les formes de corrosion et la technique de dorure.

Mots clés : polos, argent archéologique, conservation, dorure, corrosion, Crucinia Metaponto

Abstract in Spanish

Enfoque a la conservación de plata arqueológica sumamente corroída: el *polos* de Crucinia

Este trabajo presenta el estudio de un caso de conservación de objetos de plata arqueológica sumamente corroídos; se trata de un *polos*, esto es un rico y sofisticado casco hecho de láminas de plata, repujado y dorado, perteneciente al entierro de una princesa del sudeste de Italia, y datado en el siglo VI a.C. aproximadamente. El tratamiento de conservación fue particularmente complejo debido a la concomitancia única de distintos problemas como la extrema fragilidad y distorsión de las piezas, la falta de elementos de comparación y la poca información del contexto.

Las investigaciones científicas trataron tanto los aspectos relacionados con la conservación como las técnicas de fabricación: las radiografías permitieron localizar las fracturas y zonas de corrosión intensa antes de la limpieza, mientras que la microscopía electrónica proporcionó información acerca de las capas de corrosión y de la técnica de dorado.

Palabras clave, plata arqueológica, conservación, dorado, corrosión, Crucinia Metaponto

* Corresponding author: tel +39 06 9067 2690; fax +39 06 9067 2373; email: marco.ferretti@itabc.cnr.it

Atmospheric Corrosion of Historical Organ Pipes: Influence of Acetic and Formic Acid Vapour and Water Leaching on Lead

Annika Niklasson¹, Lars-Gunnar Johansson², and Jan-Erik Svensson³

Abstract

A field campaign and laboratory exposures have been performed. Comparably high concentrations of acetic and formic acid vapour are present in the wind system of heavily corroded baroque organs in Europe. The corrosivity of these gases is investigated in lab exposures of polished samples. Corrosion rate was measured gravimetrically and the corrosion products were analysed qualitatively and quantitatively. The atmospheric corrosion of lead is strongly accelerated by traces of acetic acid (ethanoic acid). The results imply that acetic acid vapour is a very important corrosive agent for lead pipes in historical organs. Formic acid (methanoic acid) is slightly less corrosive than acetic acid. Water leaching has no apparent effect on the corrosion rate of lead in the presence of acetic acid vapour.

Keywords: Atmospheric corrosion, lead, acetic acid, formic acid, water leaching, organ pipe

Abstract in French

La corrosion atmosphérique de tuyaux d'orgues historiques : influence de la vapeur d'acide acétique et formique et de la lixiviation à l'eau sur le plomb

Une étude de terrain a été réalisée au même titre que des expositions en laboratoire. Des concentrations élevées comparables de vapeur d'acide acétique et formique ont été observées dans le système de vent d'orgues baroques fortement corrodés en Europe. La corrosivité de ces gaz est actuellement examinée à partir d'échantillons polis exposés en laboratoire. Le taux de corrosion a été mesuré sur un plan gravimétrique et les produits de corrosion ont été analysés qualitativement et quantitativement. La corrosion atmosphérique du plomb est fortement accélérée par des traces d'acide acétique (acide éthanoïque). Les résultats semblent indiquer que la vapeur d'acide acétique est un agent corrosif très important sur les tuyaux en plomb des orgues historiques. L'acide formique (acide méthanoïque) est légèrement moins corrosif que l'acide acétique. La lixiviation à l'eau n'a pas d'effet apparent sur le taux de corrosion du plomb en présence de vapeur d'acide acétique.

Mots clés : corrosion atmosphérique, plomb, acide acétique, acide formique, lixiviation à l'eau, tuyau d'orgue

Abstract in Spanish

Corrosión atmosférica de tubos de órganos históricos: Influencia del vapor de ácido acético y ácido fórmico y de la acción disolvente del agua en el plomo

Se han llevado a cabo una campaña en el terreno y exposiciones de laboratorio. Se encuentran presentes altas concentraciones de vapor de ácido acético y ácido fórmico similares en el sistema de viento de órganos barrocos muy corroidos en Europa. La corrosividad de estos gases se investiga en exposiciones de muestras pulidas en laboratorio. La corrosión se midió de manera gravimétrica y los productos de corrosión se analizaron cualitativa y cuantitativamente. La corrosión atmosférica del plomo se acelera considerablemente con rastros de ácido acético (ácido etanóico). Los resultados suponen que el vapor de ácido acético es un agente corrosivo muy importante de los tubos de plomo de los órganos históricos. El ácido fórmico (ácido metanóico) es ligeramente menos corrosivo que el ácido acético. La acción disolvente del agua no tiene efecto aparente en la corrosión del plomo en presencia de vapor de ácido acético.

Palabras clave: Corrosión atmosférica, plomo, ácido acético, ácido fórmico, acción disolvente del agua, tubo de órgano.

¹ Department of Environmental Inorganic Chemistry, Chalmers University of Technology, SE-412 96 Göteborg, Suède, E-mail: annikan@chem.chalmers.se, téléphone : +46(0)317722859, fax: +46(0)317722853

² Department of Chemistry, Göteborg University, SE-412 96 Göteborg, Suède, E-mail: lg@chem.gu.se, téléphone : +46(0)317722872, fax: +46(0)317722853

³ Department of Environmental Inorganic Chemistry, Chalmers University of Technology, SE-412 96 Göteborg, Suède, E-mail: jes@chem.chalmers.se, téléphone : +46(0)317722863, fax: +46(0)317722853

Conservation of organ pipes: protective treatments of lead exposed to acetic acid vapours

Cristina Chiavari¹, Carla Martini¹, Giorgio Poli, Daria Prandstraller

Abstract

Indoor atmospheric corrosion of lead pipes is a severe problem for European historical organs. The action of the organic acid vapours emitted by the wood structures is known to be one of the main causes accountable for lead corrosion.

In order to develop a conservation strategy, the protective efficiency of different surface treatments for lead exposed to organic acids has been evaluated. In the present paper, the results of electrochemical measurements and artificial weathering experiments are reported. Lead specimens were treated by different inhibiting solutions: (i) sodium decanoate, (ii) sodium undecanoate, (iii) thiourea, (iv) sulphuric acid and (v) phosphoric acid. Polarisation curves (PC) offered a preliminary screening of the protectiveness of the treatments in acetic acid solutions. The treated surfaces were then exposed to acetic acid atmospheres. The protectiveness of the surface treatments was checked by Optical Microscopy (OM), Stereo Microscopy (SM), X Ray Diffractometry (XRD), Scanning Electronic Microscopy (SEM) with EDS analyses. Gravimetric measurements were performed. On the basis of the results, a comparative evaluation of the protective properties of the treatments was performed.

Keywords: lead, organ pipe, corrosion, protective treatments, weathering tests

Abstract in French

Conservation des tuyaux d'orgues : traitements de protection du plomb exposé aux vapeurs d'acide acétique

La corrosion atmosphérique interne des tuyaux en plomb des orgues pose un grave problème pour les orgues historiques européens. L'action des vapeurs d'acide organique émises par les structures en bois est connue comme l'une des principales causes de la corrosion du plomb.

Pour développer une stratégie de conservation, l'efficacité de la protection des différents traitements de surface pour le plomb exposé aux acides organiques a été évaluée. Ce document décrit les résultats des mesures électromécaniques et des essais de vieillissement accéléré. Des échantillons de plomb ont été traités à l'aide de différentes solutions inhibitrices : (i) décanoate de sodium, (ii) undécanoate de sodium, (iii) thiourée, (iv) acide sulfurique et (v) acide phosphorique. Les courbes de polarisation ont permis un examen préliminaire de la protection des traitements dans des solutions d'acide acétique. Les surfaces traitées ont ensuite été exposées à des atmosphères d'acide acétique. Le degré de protection fournie par les traitements de surface a été contrôlée par un microscope optique, un microscope stéréoscopique, par diffractométrie à rayons X, par microscope électronique à balayage avec des analyses EDS. Des mesures gravimétriques ont été effectuées. Sur base des résultats, une évaluation comparative des propriétés de protection des traitements a été réalisée.

Mots clés : plomb, tuyau d'orgue, corrosion, traitements de protection, essais de détermination de l'altération à l'air

Abstract in Spanish

Conservación de tubos de órganos: tratamientos de protección de plomo expuesto a vapores de ácido acético

La corrosión atmosférica bajo techo de los tubos de plomo es un problema grave para los órganos históricos europeos. Se sabe que la acción de los vapores de ácidos orgánicos emitidos por las estructuras de madera es una de las principales causas de la corrosión del plomo.

A fin de desarrollar una estrategia de conservación, se ha evaluado la eficacia protectora de diferentes tratamientos de las superficies de plomo expuestas a ácidos orgánicos. En el presente documento se informan los resultados de mediciones electroquímicas y experimentos de la acción de los elementos. Las muestras de plomo se trataron con distintas soluciones inhibitorias: (i) decanoato de sodio, (ii) undecanoato de sodio, (iii) tiourea, (iv) ácido sulfúrico y (v) ácido fosfórico. Las curvas de polarización (CP) ofrecen

una investigación preliminar de la protección que brindan los tratamientos en soluciones de ácido acético. Posteriormente las superficies tratadas fueron expuestas a atmósferas de ácido acético. La protección brindada por los tratamientos de las superficies se verificó con microscopía óptica (MO), estereomicroscopía (EM), difracción de rayos x (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) con análisis EDS. Se llevaron a cabo mediciones gravimétricas. Sobre la base de los resultados, se llevó a cabo una evaluación comparativa de las propiedades de protección de los tratamientos.

Palabras clave: plomo, tubo de órgano, corrosión, tratamientos de protección, pruebas de acción de los elementos

Istituto di Metallurgia, Università di Bologna, Italia
Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e dell' Ambiente, Università di Modena, Italia

Overview of archaeological iron: the corrosion problem, key factors affecting treatment, and gaps in current knowledge

Lyndsie Selwyn¹

Abstract

This paper contains a brief overview of iron corrosion, including a summary of what happens to iron during burial and after excavation. Also included is a discussion of the iron oxyhydroxide, akaganéite. Following this, there is a critical review of the key factors that play a role in the effectiveness of various iron treatments used to treat archaeological iron. The information is based on research carried out at the Canadian Conservation Institute and by others worldwide.

Keywords: Iron corrosion, archaeological iron, conservation treatments, akaganéite, chlorides, electrolysis.

Abstract in French

Généralités sur le fer archéologique : le problème de la corrosion, les facteurs clés affectant le traitement et les lacunes des connaissances actuelles

Ce document propose un bref aperçu de la corrosion du fer ainsi qu'un résumé de ce qu'il advient de ce dernier pendant son enfouissement et après les fouilles. Il traite également de l'oxyhydroxide de fer, l'akaganéite. Ce dernier point est suivi d'un examen critique des facteurs clés influençant l'efficacité de divers traitements du fer utilisés pour le fer archéologique. Les informations reposent sur des recherches menées au Canadian Conservation Institute et par d'autres organismes dans le monde.

Mots clés : Corrosion du fer, fer archéologique, traitements de conservation, akaganéite, chlorures, électrolyse.

Abstract in Spanish

Perspectiva general del hierro arqueológico: el problema de la corrosión, factores clave que afectan el tratamiento y lagunas en el conocimiento actual

Este documento contiene una breve perspectiva general de la corrosión del hierro, que incluye un resumen de lo que le ocurre al hierro durante su entierro y después de la excavación. También se incluye una explicación del oxihidróxido de hierro, akaganéite. Después de esto, se presenta un análisis crítico de los factores clave que desempeñan un papel en la eficacia de varios tratamientos del hierro usados para tratar el hierro arqueológico. La información se basa en investigaciones llevadas a cabo en el Instituto Canadiense de Conservación y en otros organismos en el mundo.

Palabras clave: Corrosión de hierro, hierro arqueológico, tratamientos de conservación, akaganéite, cloruros, electrólisis.

¹Lyndsie Selwyn, Senior Conservation Scientist, Canadian Conservation Institute, 1030 Innes Road, Ottawa, Ontario K1A 0M5 Canada, telephone: 613-998-3721, fax: 613-998-4721, email: lyndsie_selwyn@pch.gc.ca

Corrosion layers on historic iron artefacts

Cathodic protection of iron artefacts during cleaning in acid solutions

Ilonne de Groot¹, Hubertus A. Ankersmit², Robert van Langh³, William Wei⁴

Abstract

Cathodic protection has been studied as a method for protecting iron objects during cleaning in acid solutions. The effect of type of acid, potential and distance between the anode and cathode were investigated. Iron sheets, polished and corroded, were immersed in 0.5 M citric, sulphuric, or ortho-phosphoric acid baths while cathodic protection was used. Applying a potential of -650 mV and -850 mV Ag/AgCl to the immersed samples prevented etching from occurring. Some of the samples were only slightly etched and this was related to surface size of the anode. Both the geometry and distance between anode and cathode have a large influence on the cleaning and etching of the original surface. Unprotected iron sheets were strongly etched by the acids after an immersion of three hours. Cathodic protection thus appears to be a good technique for protecting iron objects during acid cleaning. 0.5 M ortho-phosphoric acid baths was considered to be the best electrolyte for practical considerations. However, further research is needed before this treatment can be safely carried out on objects.

Keywords: Historic iron, iron corrosion, electrolytic cleaning, acid, cathodic protection.

Abstract in French

Couches de corrosion sur des objets historiques en fer Protection cathodique des objets en fer en cas de nettoyage dans des solutions acides

La protection cathodique a été envisagée comme une méthode permettant de protéger des objets en fer lorsqu'ils sont nettoyés dans des solutions acides. L'effet de ce type d'acide, la puissance et la distance entre l'anode et la cathode ont fait l'objet de recherches. Des feuilles de fer, polies et corrodées, ont été immergées dans des bains d'acide citrique, sulfurique et orthophosphorique de 0,5 M lors de l'utilisation de la protection cathodique. L'application d'une puissance de -650 mV et -850 mV Ag/AgCl à des échantillons immergés a permis de prévenir tout décapage. Certains échantillons ont seulement été légèrement décapés ; cela était dû à la taille de la surface de l'anode. Tant la géométrie que la distance entre l'anode et la cathode exercent une grande influence sur le nettoyage et le décapage de la surface originale. Des feuilles de fer sans protection ont été fortement décapées par les acides après une immersion de trois heures. La protection cathodique semble ainsi être une bonne technique pour protéger des objets en fer lorsqu'ils sont nettoyés dans des solutions acides. Des bains d'acide orthophosphorique de 0,5 M ont été considérés comme le meilleur électrolyte d'un point de vue pratique. Néanmoins, d'autres recherches sont nécessaires avant de pouvoir appliquer ce traitement sans risque sur des objets.

Mots clés : Fer historique, corrosion du fer, nettoyage électrolytique, acide, protection cathodique.

Abstract in Spanish

Capas de corrosión en artefactos de hierro históricos Protección catódica de artefactos de hierro durante su limpieza en soluciones ácidas

La protección catódica ha sido estudiada como método para proteger objetos de hierro durante su limpieza en soluciones ácidas. Se investigó el efecto del tipo de ácido, el potencial y la distancia entre el ánodo y el cátodo. Se sumergieron chapas de hierro, pulidas y corroidas, en baños de 0,5 M de ácido

¹ I. de groot, Ilonne de Groot, Metal Conservation, Menadostraat 22, 3532 SM, Utrecht, the Netherlands, tél : +31 6.13057.316, ilonne@metal-conservation.com

² dr. H.A. Ankersmit, Netherlands Institute for Cultural heritage, Gabriël Metsustraat 8, 1071 EA, Amsterdam, The Netherlands, tél : +31 20.3054.737, bart.ankersmit@icn.nl

³ R. van Langh, Rijksmuseum Amsterdam, postbus 74888, 1070 DN, Amsterdam, the Netherlands, tél : +3120.6747233, r.van.langh@rijksmuseum.nl, and Netherlands Institute for Cultural heritage, Gabriël Metsustraat 8, 1071 EA, Amsterdam, The Netherlands, tél : +31 20.3054.662, Robert.van.langh@icn.nl

⁴ Prof. dr. W. Wei, Netherlands Institute for Cultural heritage, Gabriël Metsustraat 8, 1071 EA, Amsterdam, The Netherlands, tél : +31 20.3054.741, bill.wei@icn.nl

cítrico, ácido sulfúrico o ácido orto-fosfórico con protección catódica. La aplicación de un potencial de -650 mV y -850 mV de Ag/AgCl a las muestras sumergidas impidió su decapado. Algunas de las muestras sólo se decaparon ligeramente y esto se debió al tamaño de la superficie del ánodo. Tanto la geometría como la distancia entre el ánodo como el cátodo tienen una gran influencia en la limpieza y el decapado de la superficie original. Los ácidos decaparon en gran medida las chapas de hierro sin protección después de una inmersión de tres horas. Por lo tanto, la protección catódica parece ser una buena técnica para proteger los objetos de hierro durante su limpieza con ácidos. Se consideró que los baños de 0,5 M de ácido orto-fosfórico son los mejores por consideraciones prácticas. Sin embargo, se deben llevar a cabo más investigaciones antes de que se pueda aplicar a los objetos este tratamiento de manera segura.

Palabras clave: Hierro histórico, corrosión de hierro, limpieza electrolítica, ácido, protección catódica

¹ I. de groot, Ilonne de Groot, Metal Conservation, Menadostraat 22, 3532 SM, Utrecht, the Netherlands, tél : +31 6.13057.316, ilonne@metal-conservation.com

¹ dr. H.A. Ankersmit, Netherlands Institute for Cultural heritage, Gabriël Metsustraat 8, 1071 EA, Amsterdam, The Netherlands, tél : +31 20.3054.737, bart.ankersmit@icn.nl

¹ R. van Langh, Rijksmuseum Amsterdam, postbus 74888, 1070 DN, Amsterdam, the Netherlands, tél : +3120.6747233, r.van.langh@rijksmuseum.nl, and Netherlands Institute for Cultural heritage, Gabriël Metsustraat 8, 1071 EA, Amsterdam, The Netherlands, tél : +31

Electrochemical monitoring of marine iron artefacts during their storage / stabilisation in alkaline solutions

Christian Degriigny¹ and Lawrence Spiteri²

Abstract

Removing the protective crust that covers marine iron artefacts can lead to accelerated corrosion processes. To prevent this further damage the immediate storage of the artefacts in appropriate solutions is required. The additional analysis of chlorides extracted can even assure the monitoring of the stabilisation process. After a thorough literature survey that presents these different aspects, this paper develops a new approach to monitor the storage / stabilisation of marine iron artefacts in alkaline solutions through the measurement of their corrosion potential, E_{corr} versus time. Preliminary investigations are performed on non-corroded and corroded steel plates in diluted KOH solutions and are followed by experiments in real conditions. Three steps are commonly observed when monitoring E_{corr} : first an abrupt decrease that is followed by a period where E_{corr} remains constant and a final phase where E_{corr} tends to increase again. Possible explanations for these behaviours are given according to the nature of the corrosion layer as well as suggestions to speed up the stabilisation process while monitoring both the amount of chlorides extracted and E_{corr} .

Keywords : Storage / stabilisation; marine iron artefacts; electrochemical monitoring; alkaline solutions

Abstract in French

Surveillance électrochimique d'objets marins en fer pendant leur stockage / stabilisation dans des solutions alcalines

Le retrait de la croûte de protection recouvrant les objets marins en fer peut accélérer les processus de corrosion. Afin de prévenir ces dégâts supplémentaires, le stockage immédiat des objets dans des solutions appropriées est indispensable. L'analyse supplémentaire des chlorures extraits permet même la surveillance du processus de stabilisation.

Après une recherche bibliographique approfondie de ces divers aspects, ce document élabore une nouvelle approche du contrôle du stockage/de la stabilisation des objets marins en fer dans des solutions alcalines grâce à la mesure de leur potentiel de corrosion, E_{corr} par rapport au temps. Des recherches préliminaires sont effectuées sur des plaques en acier corrodées ou non dans des solutions d'hydroxyde de potassium diluées ; elles sont suivies par des expériences en condition réelle. Trois phases sont généralement observées lors du contrôle de E_{corr} : tout commence par une réduction brutale suivie d'une période pendant laquelle E_{corr} reste constant et se termine par une phase où E_{corr} tend à augmenter à nouveau. Des explications possibles de ces comportements sont proposées en fonction de la nature de la couche de corrosion ; en outre, des suggestions sont formulées pour accélérer le processus de stabilisation pendant le contrôle de la quantité de chlorure extrait et de E_{corr} .

Mots clés : Stockage / stabilisation ; objets marins en fer ; surveillance électrochimique ; solutions alcalines

Abstract in Spanish

Control electrolítico de artefactos marinos de hierro durante su almacenamiento / estabilización en soluciones alcalinas

La eliminación de la capa de protección que cubre los artefactos marinos de hierro puede llevar a procesos de corrosión acelerados. Para prevenir este daño adicional es necesario el almacenamiento inmediato de los

¹ C. Degriigny, Diagnostic Science Laboratories, Malta Centre for Restoration, Bighi, CSP 12, Kalkara, tel +356.21.80.76.75 ext 265, fax: +356.2167.44.57, cdegriigny@mcr.edu.mt

² L. Spiteri, Diagnostic Science Laboratories, Malta Centre for Restoration, Bighi, CSP 12, Kalkara, tel +356.21.80.76.75 ext 245, fax: +356.2167.44.57, lspiteri@mcr.edu.mt

artefactos en soluciones apropiadas. El análisis adicional de los cloruros extraídos incluso puede asegurar el control del proceso de estabilización.

Después de un estudio completo de la literatura que presenta estos diferentes aspectos, este documento desarrolla un nuevo enfoque para controlar el almacenamiento / estabilización de artefactos marinos de hierro en soluciones alcalinas a través de la medida de su potencial de corrosión E_{corr} en el tiempo. Se realizan investigaciones preliminares en chapas de acero corroídas y no corroídas en soluciones diluidas de KOH y se continúa con experimentos en condiciones reales. Normalmente se observan tres pasos al controlar el E_{corr} : primero una disminución abrupta que es seguida por un período donde el E_{corr} permanece constante y una etapa final donde el E_{corr} tiende a aumentar nuevamente. Se dan posibles explicaciones para estos comportamientos según la naturaleza de la capa de corrosión así como sugerencias para acelerar los procesos de estabilización mientras se controla tanto la cantidad de cloruros extraída como el E_{corr} .

Palabras clave: Almacenamiento / estabilización; artefactos marinos de hierro; control electroquímica; soluciones alcalinas

Study of corrosion potential as a means to monitor the storage or stabilisation processes of archaeological copper artefacts

K. Leysens^a, A. Adriaens^b, E. Pantos^c and C. Degryny^d

^a Ghent University, Department of Analytical Chemistry, Krijgslaan 281 – S12, B-9000 Ghent, Belgium

^b Ghent University, Department of Analytical Chemistry, Krijgslaan 281 – S12, B-9000 Ghent, Belgium

^c CCLRC, Synchrotron Radiation Department, Daresbury Laboratory, Warrington, UK WA4 4AD

^d Malta Centre for Restoration, East Wing, Royal Naval Hospital, Bighi, Kalkara, Malta

Abstract

Archaeological copper artefacts recovered from wet saline environments are often stored in tap water and stabilised in sodium sesquicarbonate solutions. Modification of the natural patina and development of active corrosion can occur during these processes. This implies that monitoring of storage/stabilisation processes is necessary. The focus of the study consists of examining how corrosion potential (E_{corr}) measurements can contribute in providing information on the effectiveness of storage and stabilisation treatments. Particular attention is given to side effects such as the transformation of the corrosion layers and the risk of re-pitting due to the release of chlorides.

Keywords: corrosion potential measurements, copper, saline environments, storage, stabilisation, sodium sesquicarbonate, tap water

Abstract in French

Étude du risque de corrosion en vue de superviser les processus de stockage ou de stabilisation des objets archéologiques en cuivre

Les objets archéologiques en cuivre récupérés dans les environnements humides salins sont souvent entreposés dans de l'eau du robinet et stabilisés dans des solutions de sesquicarbonate de sodium. L'altération de la patine naturelle et le développement d'une corrosion active peuvent intervenir au cours de ces processus. Cela implique la nécessité de contrôler les processus d'entreposage/stabilisation. L'étude s'attache à examiner comment les mesures du risque de corrosion (E_{corr}) peuvent fournir des informations sur l'efficacité des traitements de stockage et de stabilisation. Une attention particulière est accordée aux effets secondaires tels que la transformation des couches de corrosion et le risque de repiquûre à la libération des chlorures.

Mots clés : mesures du risque de corrosion, cuivre, environnements salins, stockage, stabilisation, sesquicarbonate de sodium, eau du robinet

Abstract in Spanish

Estudio de la corrosión potencial como medio de controlar los procesos de almacenamiento o estabilización de artefactos arqueológicos de cobre

Los artefactos de cobre arqueológicos recuperados de ambientes salinos húmedos a menudo se almacenan en agua corriente y se estabilizan en soluciones de sesquicarbonato de sodio. Durante estos procesos se puede producir la modificación de la pátina natural y el desarrollo de una corrosión activa. Esto implica que es necesario controlar los procesos de almacenamiento/estabilización. El objetivo del estudio consiste en examinar como pueden contribuir las mediciones de la corrosión potencial (E_{corr}) a suministrar información sobre la eficacia del almacenamiento y los tratamientos de estabilización. Se da particular atención a los efectos secundarios como la transformación de las capas de corrosión y el riesgo de una nueva corrosión debido a la liberación de cloruros.

Palabras clave: mediciones de corrosión potencial, cobre, ambientes salinos, almacenamiento, estabilización, sesquicarbonato de sodio, agua corriente

Synergistic effects of corrosion inhibitors for copper and copper alloy archaeological artefacts

Stavroula Golfomitsou and John F. Merkel

Abstract

Benzotriazole (BTA) is one of the most widespread treatments used at present for the stabilisation of bronze disease. Unfortunately, BTA does not always work effectively when applied to heavily corroded copper and copper alloy archaeological artefacts.

Combinations of corrosion inhibitors are extensively used in industry to retard copper corrosion. When two or more corrosion inhibitors are used, the inhibition efficiency of the mixture may be improved.

This paper presents data that indicate the mixture of BTA with other inhibitors for chloride-containing corrosion products improve corrosion prevention under accelerated testing conditions. The six selected compounds. 5-Amino-2 Mercapto-1, 3, 4-Thiadiazole (AMT), Benzylamine (BZA), Ethanolamine (ETH), 1-Phenyl-5-Mercapto-Tetrazole (PMT), Potassium Ethyl Xanthate (KEX) and Potassium Iodide (KI) were tested individually and in combination with BTA. Factors such as concentration of the solution, time of immersion and solvent used (de-ionised water, and ethanol) were examined. The inhibitors were applied initially on artificially corroded copper coupons and accelerated corrosion tests were assessed. The treated coupons were analysed using Scanning Electron Microscope (SEM-EDS) to examine the effects of such combinations. The results indicate that the combination of BTA with AMT improves the inhibitive efficiency at lower concentrations with ethanol or deionised water as a solvent.

Finally, the combinations of BTA with AMT and BTA with PMT were applied on archaeological objects from the excavations of Kaman Kalehöyük in Turkey and Mochlos in Crete, Greece. Treated objects have been monitored on an annual basis to investigate their long-term performance.

Abstract in French

Effets synergiques des inhibiteurs de corrosion pour les objets archéologiques en cuivre et en alliages de cuivre

Le benzotriazole (BTA) est l'un des traitements actuellement le plus répandu pour stabiliser la maladie du bronze. Malheureusement, le BTA ne se révèle pas toujours efficace lorsqu'il est appliqué à des objets archéologiques fortement corrodés en cuivre et en alliage de cuivre.

Des combinaisons d'inhibiteurs de corrosion sont largement utilisés dans l'industrie pour retarder la corrosion du cuivre. Si deux inhibiteurs de corrosion (ou plus) sont employés, il est possible d'améliorer l'efficacité de l'inhibition du mélange. Ce document présente des données qui indiquent que le mélange de BTA avec d'autres inhibiteurs pour les produits de corrosion contenant des chlorures renforce la prévention dans des conditions d'essai accélérées. Les six composés sélectionnés (5-amino-2 mercapto-1, 3, 4-thiadiazole (AMT), benzylamine (BZA), éthanolamine (ETH), 1-phényl-5-mercapto-tetrazole (PMT), éthylxanthate de potassium (KEX) et l'iodure de potassium (KI) ont été testés séparément et en association avec le BTA. Des facteurs tels que la concentration de la solution, le temps d'immersion et le solvant utilisé (eau déionisée et éthanol) ont été étudiés. Les inhibiteurs ont été d'abord appliqués sur des coupons en cuivre artificiellement corrodés et des tests de corrosion accélérée ont été évalués. Les coupons traités ont été analysés à l'aide du microscope électronique à balayage (SEM-EDS) afin d'étudier les effets de ces combinaisons. Les résultats indiquent que la combinaison BTA-AMT avec des concentrations moindres d'éthanol ou d'eau déionisée comme solvant améliore l'efficacité inhibitrice.

Enfin, les combinaisons BTA-AMT et BTA-PMT ont été appliquées sur des objets archéologiques provenant des fouilles de Kaman Kalehöyük en Turquie et de Mochlos en Crète (Grèce). Les objets traités ont été contrôlés sur une base annuelle en vue d'étudier leurs performances à long terme.

Abstract in Spanish

Efectos sinérgicos de los inhibidores de la corrosión para artefactos arqueológicos de cobre y aleaciones de cobre

El benzotriazol (BTA) es uno de los tratamientos más utilizados actualmente para la estabilización de la enfermedad del bronce. Lamentablemente, el BTA no siempre actúa de manera eficaz cuando se aplica a artefactos arqueológicos de cobre y aleaciones de cobre muy corroídos.

El uso de la combinación de inhibidores de la corrosión está muy extendido en la industria para retardar la corrosión del cobre. Cuando se utilizan dos o más inhibidores de la corrosión puede mejorar la eficacia de la inhibición de la mezcla. Este documento presenta datos que indican que la mezcla de

BTA con otros inhibidores para productos de corrosión que contienen cloruro mejora la prevención de la corrosión en condiciones de prueba aceleradas. Los seis compuestos elegidos: 5-amino-2 mercapto-1, 3, 4-tiadiazol (AMT), bencilamina (BZA), etanolamina (ETH), 1-fenil-5-mercapto-tetrazol (PMT), xanato etil potasio (KEX) y yoduro de potasio (KI) se probaron individualmente y combinados con el BTA. Se examinaron factores como la concentración de la solución, el tiempo de inmersión y el solvente utilizado (agua desionizada y etanol). Los inhibidores se aplicaron inicialmente en probetas de cobre corroídas artificialmente y se evaluaron pruebas de corrosión acelerada. Las probetas tratadas se analizaron utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM-EDS) para examinar el efecto de las combinaciones. Los resultados indican que la combinación de BTA con AMT mejora la eficacia inhibidora en concentraciones bajas con etanol o agua desionizada como solvente.

Por último, la combinación de BTA con AMT y BTA con PMT se aplicó en objetos arqueológicos de excavaciones de Kaman Kalehöyük en Turquía y Mochlos en Creta, Grecia. Los objetos tratados han sido controlados anualmente para investigar su rendimiento a largo plazo.

Performance of copper corrosion inhibitors in a museum environment - a comparative study using FTIR spectroscopy

Wafaa A. Mohamed ^a, Nora M. Rateb ^b & Allia A. Shakour ^c

^a Conservation Department, Faculty of Archaeology, Cairo University, Giza, Egypt.

^b Chemistry department, Faculty of Science, Cairo University, Giza, Egypt.

^c Air Pollution Department, National Research Center, Dokki, Giza, Egypt.

Abstract

The study aims to evaluate the ability of corrosion inhibitors to protect archaeological copper from corrosion in a museum environment. This test required a five years test period. For this test coupons were prepared and treated with the inhibitors and placed in the display cabinet together with the exhibited metal objects in the Old Egyptian Department of the museum of the Faculty of Archaeology in Cairo University.

Indoor air quality was evaluated; the concentrations of pollutants such as sulfur dioxide, nitrogen dioxide, ammonium, hydrogen sulfide, formaldehyde and suspended particulates and their water soluble constituents were measured. During the test period temperature and relative humidity were recorded. The concentrations of the measured pollutants were generally higher than those recommended by air quality standards. Corrosion rates of the copper coupons with and without inhibitors after five years exposure to museum environment were estimated by weight gain measurements. Inhibitors complexes formed on the surfaces of the test coupons were studied with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The spectra of such complexes were taken before and after five years exposure to the museum environment and then they were compared.

Keywords: copper, corrosion inhibitors, museum, environment, FTIR.

Abstract in French

Efficacité des inhibiteurs de corrosion du cuivre dans un environnement de musée – une étude comparative utilisant la spectroscopie IRTF

L'étude entend évaluer la capacité des inhibiteurs de corrosion à protéger le cuivre archéologique contre la corrosion dans un musée. Ce test a duré cinq ans. À cet égard, des coupons ont été préparés et traités avec des inhibiteurs pour ensuite être placés dans la vitrine avec les objets en métal exposés dans le Old Egyptian Department du musée de la faculté d'archéologie de l'Université du Caire.

La qualité de l'air intérieur a été mesurée ; les concentrations de polluants tels que le dioxyde de soufre, le dioxyde de nitrogène, l'ammonium, le sulfure d'hydrogène, le formaldéhyde et les particules en suspension ainsi que leurs constituants solubles dans l'eau ont été analysées. La température et l'humidité relative ont été enregistrées au cours de la période d'essai. Les concentrations des polluants analysés étaient en général plus élevées que ne le recommandent les normes relatives à la qualité de l'air. Les taux de corrosion des coupons de cuivre avec et sans inhibiteurs après cinq ans d'exposition dans le musée ont été déterminés sur base du gain de poids enregistré. Les complexes d'inhibiteurs formés à la surface des coupons d'essai ont été examinés en recourant à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Le spectre de ces complexes a été prélevé et comparé avant et après cinq ans d'exposition dans le musée.

Mots clés : cuivre, inhibiteurs de corrosion, musée, environnement, IRTF.

Abstract in Spanish

Rendimiento de inhibidores de la corrosión de cobre en un ambiente de museo - estudio comparativo mediante el uso de espectroscopia FTIR

El estudio tiene como objetivo evaluar la capacidad de los inhibidores de la corrosión para proteger cobre arqueológico de la corrosión en un ambiente de museo. Esta prueba requirió un período de prueba de cinco años. Para esta prueba se prepararon probetas tratadas con inhibidores que se colocaron en un gabinete de exhibición junto con los objetos de metal exhibidos en el Departamento del Antiguo Egipto del museo de la Facultad de Arqueología de la universidad de El Cairo.

Se evaluó la calidad del aire interior; la concentración de contaminantes como anhídrido sulfuroso, dióxido nitroso, amonio, ácido sulfhídrico, formaldehído y partículas suspendidas y se midieron sus constituyentes solubles en agua. Durante este período de prueba se registró la temperatura y la humedad relativa. La concentración de los contaminantes medida generalmente era más alta que la recomendada por las normas de calidad del aire. La velocidad de corrosión de las probetas de cobre con o sin inhibidores después de cinco años de exposición al ambiente del museo se estimó a través de mediciones del aumento de peso. Los complejos de los inhibidores que se formaron sobre la superficie de las probetas de prueba se estudiaron con espectroscopia infrarroja de conversión de Fourier (FTIR). Se tomaron los espectros de esos complejos antes y después de cinco años de exposición al ambiente del museo y luego se los comparó.

Palabras clave: cobre, inhibidores de la corrosión, museo, ambiente, FTIR.

Laboratory and field tests on patinas and protective coating systems for outdoor bronze monuments

P. Letardi¹

CNR – Istituto di Scienze Marine, I-16149 Genova, Italy

Abstract

Six protective coating systems, commonly used in conservation practice, have been tested both on polished bronze coupons and on selected areas of a bronze statue in similar exposure conditions. Patinas have been characterised both on outdoor exposure on the monument and as developed on the polished bronze coupons. Electrochemical Impedance Spectroscopy measurements, using a specially designed contact probe, have been conducted on coupons and in situ on the bronze statue. Data for the first two years of weathering in a marine environment are reported. The coating performance on the polished coupons and on the corroded bronze monument is discussed.

Keywords: EIS, bronze, in situ characterisation, coatings, patinas, Atmospheric Corrosion

Abstract in French

Essais de terrain et en laboratoire sur des patines et systèmes de revêtement de protection pour des monuments en bronze à l'extérieur

Six systèmes de couches de protection, communément utilisés pour la conservation, ont été testés sur des coupons de bronze polis et sur certaines parties d'une statue en bronze dans des conditions d'exposition similaires. Des patines ont été constatées à la fois sur le monument (exposition à l'extérieur) et telles que développées sur les coupons en bronze polis. Des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique ont été prélevées à l'aide d'une sonde de contact spécialement conçue sur des coupons et in situ sur la statue en bronze. Les données recueillies au cours des deux premières années de vieillissement climatique dans un environnement marin sont présentées. L'efficacité des revêtements des coupons polis et du monument en bronze corrodé est analysée.

Mots clés : spectroscopie d'impédance électrochimique, bronze, caractérisation in situ, revêtements, patines, corrosion atmosphérique

Abstract in Spanish

Pruebas de laboratorio y en el terreno de patinas y sistemas de revestimiento de protección para monumentos de bronce al aire libre

Se han probado seis sistemas de revestimiento de protección, comúnmente utilizados en las prácticas de conservación, tanto en probetas de bronce pulidas como en áreas seleccionadas de una estatua de bronce en condiciones de exposición similares. Se han caracterizado patinas tanto en exposición al aire libre en el monumento como su desarrollo en probetas de bronce pulidas. Se llevaron a cabo mediciones con espectroscopía de impedancia electroquímica, utilizando una sonda de contacto especialmente diseñada, en probetas y en la estatua de bronce. Se informaron los datos de los dos primeros años de la acción de los elementos en un ambiente marino. Se explica el rendimiento del revestimiento en las probetas pulidas y el monumento de bronce corroído.

Palabras clave: EIE, bronce, caracterización in situ, revestimientos, patinas, corrosión atmosférica

An EIS Method for assessing thin oil films used in museums

¹ *David Hallam, ¹*D. Thurrowgood, ²V. Otieno-Alego, ³D. Creagh,

¹ National Museum of Australia, Canberra ACT 2601 Australia

² ²Division of Science and Design, University of Canberra, CANBERRA ACT 2601 Australia:

³ ³Division of Management and Technology, University of Canberra, CANBERRA ACT 2601 Australia:

* Authors for correspondence

Abstract

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is a well established technique for evaluating the corrosion preventive properties of protective coatings. National Museum of Australia (NMA) staff have used this technique in the past to evaluate and rank the corrosion performance of a number of commercial waxy coatings in routine conservation use. This testing procedure is relatively simple and gives quantitative *snapshot* data about the performance of protective coatings, allowing them to be ranked objectively. The EIS test cell presently available is suitable for testing relatively hard, thick coatings. It cannot be used in the investigation of thin, delicate and easy-to-break films such as those formed by engine oil. The objective of this investigation was to fabricate an electrode suitable for testing thin oily films using conventional EIS test cells. We desired an EIS method that could be used for rapidly testing commercial engine oils and ranking their performance. Such a test protocol is particularly crucial to the NMA who aim to identify the best engine oils for use in their functional collection of technological objects and for developing a “just noticeable wear” criteria for use in museums.

Key words: corrosion, corrosion protection, metals, petrochemical oils, functional objects, corrosion inhibitors, engine oils.

Abstract in French

Méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique pour l'évaluation des films huileux minces utilisés dans les musées

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique bien établie pour l'évaluation des propriétés préventives de la corrosion des couches de protection. Le Musée national d'Australie (NMA) a jadis utilisé cette technique pour déterminer et classer l'efficacité de la corrosion de certaines couches de cire commerciales utilisées couramment pour la conservation. Cette procédure d'essai est relativement simple et donne des renseignements quantitatifs instantanés sur l'efficacité des couches de protection, permettant ainsi un classement objectif. La cellule d'essai du spectroscope d'impédance électrochimique actuellement disponible convient pour le test des couches relativement dures et épaisses. Le spectroscope ne peut être utilisé pour l'analyse de films minces et délicats susceptibles de se casser aisément, comme ceux formés par les huiles pour moteur. Ces recherches entendaient fabriquer une électrode adaptée aux essais sur de minces films huileux recourant à des cellules d'essai conventionnelles de spectroscopes d'impédance électrochimique. Nous avons souhaité une méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique pouvant être utilisée pour tester rapidement des huiles pour moteur commerciales et pour classer leur efficacité. Ce protocole d'essai est particulièrement crucial pour le NMA qui cherche à identifier les meilleures huiles pour moteur destinées à sa collection fonctionnelle d'objets technologiques ainsi que pour développer des critères « d'usure à peine perceptible » devant être utilisés dans les musées.

Mots clés : corrosion, protection de la corrosion, métaux, huiles pétrochimiques, objets fonctionnels, inhibiteurs de corrosion, huiles pour moteur.

Abstract in Spanish

Un método EIE para evaluar películas de aceite delgadas utilizadas en museos

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) es una técnica muy conocida para evaluar las propiedades preventivas de la corrosión de los revestimientos de protección. El personal del Museo Nacional de Australia (MNA) ha utilizado esta técnica en el pasado para evaluar y clasificar la corrosión de una serie de revestimientos cerosos comerciales empleados para los procesos de conservación de rutina. Esta prueba es relativamente simple y proporciona una foto instantánea de los datos cuantitativos acerca del rendimiento de los revestimientos de protección, lo que permite clasificarlos de manera objetiva. La celda de prueba EIE actualmente en uso es adecuada para probar revestimientos relativamente gruesos y duros. No se puede utilizar en la investigación de películas delgadas, delicadas y que se rompen fácilmente como las que tienen aceite de motor. El objetivo de esta investigación era fabricar un electrodo adecuado para probar películas aceitosas delgadas utilizando celdas de prueba EIE convencionales.

Deseábamos un método EIE que se pudiera utilizar para la prueba rápida de aceites para motores comerciales y clasificar su rendimiento. Ese tipo de protocolo de prueba es particularmente fundamental para el Museo Nacional de Australia cuyo objetivo es identificar los mejores aceites de motor para usarlos en su colección funcional de objetos tecnológicos y para desarrollar criterios de “desgaste evidente” para usarlos en museos.

Palabras clave: corrosión, protección contra la corrosión, metales, aceites petroquímicos, objetos funcionales, inhibidores de la corrosión, aceites de motores.

Development And Evaluation Of Removable Protective Coatings On Bronze

Tara J. Shedlosky¹, Andrew Huovinen², Dean Webster³, Gordon Bierwagen⁴
North Dakota State University, Department of Polymers and Coatings
1735 NDSU Research Park Drive, Fargo, ND 58105 USA

REMOVABLE COATINGS

Abstract

Coatings are often used to help protect bronzes from destructive erosion caused by outdoor weathering. Experiments looking at improved coating systems for bronze have been a focus of research at North Dakota State University. Previous research has shown that the most protective coatings tend to be impervious to conventional solvent removal techniques and standard mechanical removal methods may damage bronzes and their patinas. This research has focused on viable coatings that afford protection to the underlying bronze surface while remaining removable under specific conditions not typically found in the outdoor environment. The preparation and evaluation of various unconventional coatings for bronze has been accomplished through synthesis and combinatorial methods. The results of the initial testing of the new coating will be discussed.

Key words : removable, coating, reversible, film, paint, bronze, polyurethane

Abstract in French

Développement et évaluation de revêtements protecteurs amovibles sur le bronze

Des revêtements sont souvent utilisés afin de protéger les bronzes de l'érosion destructive causée par les agents atmosphériques. Des expériences visant à développer des systèmes de revêtements améliorés pour les bronzes ont été menées à North Dakota State University. Des recherches antérieures avaient démontré que les enduits protecteurs les plus efficaces sont souvent imperméables aux solvants par les techniques conventionnelles d'enlèvement, et que les techniques classiques mécaniques d'enlèvement peuvent endommager les bronzes et leur patine. Notre recherche a été de développer des revêtements viables qui permettent de protéger la surface sous-jacente du bronze tout en demeurant faciles à enlever dans des conditions spécifiques atypiques d'un environnement extérieur. C'est par la synthèse et les méthodes combinatoires que la préparation et l'évaluation de plusieurs revêtements non conventionnels pour le bronze ont été accomplies. Les résultats des essais préliminaires sur le nouveau revêtement seront discutés.

Mots clés : amovible, revêtement, réversible, film, peinture, bronze, polyuréthane

¹ Research Assistant, North Dakota State University, Department of Polymers and Coatings, 1735 NDSU Research Park Drive, Fargo, ND 58105-5376, USA. Phone: 701-231-8042, Fax: 701-231-8439, Tara.Shedlosky@ndsu.nodak.edu

² Research Assistant, North Dakota State University, Department of Polymers and Coatings, 1735 NDSU Research Park Drive, Fargo, ND 58105-5376, USA. Phone: 701-231-8042, Fax: 701-231-8439, Andrew.Huovinen@ndsu.nodak.edu

³ Professor, North Dakota State University, Department of Polymers and Coatings, 1735 NDSU Research Park Drive, Fargo, ND 58105-5376, USA. Phone: 701-231-8709, Fax: 701-231-8439, Dean.Webster@ndsu.nodak.edu

⁴ Professor and Chair, North Dakota State University, Department of Polymers and Coatings, 1735 NDSU Research Park Drive, Fargo, ND 58105-5376, USA. Phone: 701-231-8296, Fax: 701-231-8439, Gordon.Bierwagen@ndsu.nodak.edu

Abstract in Spanish

Desarrollo y evaluación de la eliminación de revestimientos de protección del bronce

A menudo se aplican recubrimientos para proteger los bronce de la erosión destructiva causada por los agentes atmosféricos. Ensayos a fin de desarrollar sistemas de revestimientos protectivos eficaces han sido un tema de investigación privilegiado en la North Dakota State University. Experimentos llevados a cabo anteriormente probaron que los revestimientos que brindan mejor protección tienden a volverse impermeables a los medios convencionales de eliminación con disolventes y que los métodos mecánicos de extracción pueden ser perjudiciales para los bronce y sus pátinas. Este trabajo de investigación se ha focalizado en desarrollar recubrimientos viables que protegen la superficie subyacente del bronce y que se pueden quitar en condiciones específicas atípicas de un ambiente exterior. La elaboración y evaluación de varios revestimientos no convencionales para bronce se han establecido por medio de síntesis y métodos combinados. Se explicarán los resultados de la fase inicial de pruebas sobre el nuevo revestimiento.

Palabras clave : desmontable, revestimiento, reversible, película, pintura, bronce, poliuretano

¹ Research Assistant, North Dakota State University, Department of Polymers and Coatings, 1735 NDSU Research Park Drive, Fargo, ND 58105-5376, USA. Phone: 701-231-8042, Fax: 701-231-8439, Tara.Shedlosky@ndsu.nodak.edu

¹ Research Assistant, North Dakota State University, Department of Polymers and Coatings, 1735 NDSU Research Park Drive, Fargo, ND 58105-5376, USA. Phone:701-231-8042, Fax: 701-231-8439, Andrew.Huovinen@ndsu.nodak.edu

¹ Professor, North Dakota State University, Department of Polymers and Coatings, 1735 NDSU Research Park Drive, Fargo, ND 58105-5376, USA. Phone: 701-231-8709, Fax: 701-231-8439, Dean.Webster@ndsu.nodak.edu

¹ Professor and Chair, North Dakota State University, Department of Polymers and Coatings, 1735 NDSU Research Park Drive, Fargo, ND 58105-5376, USA. Phone:701-231-8296, Fax: 701-231-8439, Gordon.Dickson@ndsu.nodak.edu

SECTION 4

Composite artifacts

Characterisation of metal threads in Renaissance tapestries

A.-M. Hacke^a, Prof. C.M. Carr^a, Dr A. Brown^b

^a Department of Textiles and Paper, University of Manchester Institute of Science and Technology, PO Box 88, Manchester, M60 1QD, United Kingdom

^b CSMA Ltd, Queens Road, Penkhull, Stoke-on-Trent, Staffordshire ST4 7LQ, United Kingdom

Abstract

The MODHT (Monitoring of Damage in Historic Tapestries) project investigated the history, composition and deterioration of metal threads with a textile core.

Metal thread manufacture has been investigated by Scanning Electron Microscopy (SEM) and characteristic deformations established on historic and “model” metal threads. Rare examples of triple wrapped silver gilt threads were observed in some 16th century tapestries of the Royal Spanish collection.

SEM, Energy Dispersive X-ray analysis (EDX), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and depth profiling Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) were utilized for chemical compositional analysis of the metal layers and alloys and the corrosion products of original metal thread samples.

Accelerated tarnishing tests on silver and copper were performed to determine the influence of the degradation of the dyed wool and silk fibres on the formation and composition of corrosion products. Metal threads and aged metal foils were analysed by SEM in order to establish the morphology of corrosion growth due to natural and accelerated ageing.

Keywords: metal thread, gold layer, tapestry, corrosion, XPS, SIMS

Abstract in French

Caractérisation des fils métalliques dans des tapisseries de la Renaissance

Le projet MODHT (Monitoring of Damage in Historic Tapestries) s'est penché sur l'histoire, la composition et la détérioration des fils métalliques dotés d'une armature textile.

La fabrication des fils métalliques a été étudiée à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB) et les déformations caractéristiques ont été établies sur des fils métalliques « modèles » et historiques. De rares exemples de triples fils enveloppés recouverts d'argent ont été relevés dans quelques tapis du XVI^e siècle de la collection royale espagnole.

Le MEB, l'analyse par rayons X à dispersion d'énergie, la spectroscopie ESCA et la microanalyse ionique du profil de concentration ont été utilisés pour l'analyse de la composition chimique des couches de métaux et des alliages ainsi que des produits de corrosion des échantillons de fils métalliques originaux.

Des essais de ternissement accélérés sur l'argent et le cuivre ont été effectués pour déterminer l'influence de la dégradation de la laine colorée et des fibres de soie sur la formation et la composition des produits de corrosion.

Les fils métalliques et les feuilles de métal vieilles ont été analysées par un MEB afin d'établir la morphologie de la croissance de la corrosion due au vieillissement naturel et accéléré.

Mots clés : fil métallique, couche dorée, tapisserie, corrosion, ESCA, microanalyse ionique

Abstract in Spanish

Caracterización de hilos de metal en tapices renacentistas

El proyecto Control de Daños en Tapices Históricos (*Monitoring of Damage in Historic Tapestries*, MODHT) investigó la historia, la composición y el deterioro de hilos metálicos con un núcleo textil.

La fabricación de los hilos metálicos se ha investigado con Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y se han establecido las deformaciones características de hilos metálicos históricos y el “modelo”. Se observaron raros hilos dorados y plateados con tres envolturas en algunos tapices del siglo XVI en la colección de la casa real española.

Se utilizó MEB, análisis de rayos X dispersivos de energía (DEX), espectroscopía de fotoelectrones de rayos x (EFX) y espectrometría de masa iónica secundaria de perfiles en profundidad (SIMS) para realizar un análisis de la composición química de las capas de metal y las aleaciones y los productos de corrosión de las muestras de los hilos metálicos originales.

Se llevaron a cabo pruebas de decoloración acelerada en la plata y el cobre para determinar la influencia de la degradación del algodón teñido y las fibras de plata sobre la formación y composición de los productos de corrosión.

Los hilos metálicos y las hojas metálicas envejecidos fueron analizados con MEB a fin de establecer la morfología del crecimiento de la corrosión debido al envejecimiento natural y acelerado.

Palabras clave: hilo de metal, capa de oro, tapiz, corrosión, XPS, SIMS

Stabilisation électrolytique du sabord composite marin et son armature

Ilonne de Groot¹ and Christian Degriigny²

Abstract

Often the treatment of a composite metal artefact that cannot be dismantled requires a compromise as regards the conservation of all the materials involved. While treating one material it is difficult to assure that the others are not affected. With this paper we aim to propose a methodology for the safe electrolytic stabilisation of a marine composite metal artefact (a porthole and its framework) constituted mainly of graphitized grey cast iron elements associated to other materials such as copper, glass, rubber and even paint. The methodology comprises the determination of the parameters of treatment with coupons simulating the behaviour of real artefacts together with the use of basic electrolytic equipments that are normally available in a conservation laboratory.

After the description and condition survey of the artefact, the coupons are used to determine the ranges of electrolytic parameters that are suitable for the stabilisation of the artefact in a non buffered 1% (w/v) NaNO₃ solution. Much emphasis is put on the stability of the pH during the stabilisation process to assure the protection of all the materials.

Keywords : Composite metal artefacts, electrolytic techniques, stabilisation in neutral solution, monitoring of parameters, transfer of knowledge

Abstract in French

Stabilisation électrolytique du sabord composite marin et son armature

Le traitement d'un objet métallique composite qui n'a pu être démonté passe souvent par des compromis pour conserver tous les matériaux impliqués. Lors du traitement d'un matériau, il est difficile de veiller à ce que les autres ne soient pas affectés. Nous proposons dans ce document une méthodologie permettant d'assurer la stabilisation électrolytique sécurisée d'un objet composite marin en métal (un sabord et son armature) principalement constitué d'éléments en fonte grise graphitisés associés à d'autres matériaux tels que le cuivre, le verre, le caoutchouc et même la peinture. La méthodologie nécessite une définition des paramètres de traitement à l'aide de coupons simulant le comportement d'objets réels ainsi que par l'utilisation de matériel électrolytique de base généralement présent dans un laboratoire de conservation.

Une fois la description et le relevé des conditions existantes de l'objet terminés, les éprouvettes sont utilisées pour définir les fourchettes de paramètres électrolytiques adaptées à la stabilisation de l'objet dans une solution NaNO₃ 1% (p/v) non tamponnée. L'accent est particulièrement mis sur la stabilité du pH pendant le processus de stabilisation afin de garantir la protection de tous les matériaux.

Mots clés: Objets métalliques composites, techniques électrolytiques, stabilisation dans une solution neutre, contrôle des paramètres, transfert des connaissances

Abstract in Spanish

Estabilización electrolítica de un ojo de bucy y su armazón de metal compuesto

A menudo el tratamiento de un artefacto de metal compuesto que no se puede desmontar requiere un compromiso en cuanto a la conservación de todos los materiales involucrados. Mientras se trata un material es difícil asegurar que otros materiales no serán afectados. El objetivo de este documento es proponer una metodología para la estabilización electrolítica segura de un artefacto marino de metal compuesto (un ojo de bucy y su armazón) constituido principalmente por elementos grafitizados de hierro fundido gris asociados con otros materiales como cobre, vidrio, caucho e incluso pintura. La metodología comprende la determinación de los parámetros de tratamiento con probetas que simulan el

¹ Ilonne de Groot, Metal Conservation, Menadostraat 22, 3532 SM, Utrecht, Pays-Bas, tél. : +316.13057.316, ilonne@metal-conservation.com

² Dr Christian Degriigny, Diagnostics Science Laboratories, Malta Centre for Restoration, Bighi CSP 12, Kalkara, Malte, tél. : +356.2180.7675 ext. 265, fax : +356.2167.4457, cdegrigny@mcr.edu.mt

comportamiento real de los artefactos junto con el uso de equipos electrolíticos básicos que normalmente se usan en un laboratorio de conservación.

Después del estudio de la descripción y la condición del artefacto, las probetas se usan para determinar el rango de los parámetros electrolíticos adecuados para la estabilización del artefacto en una solución al 1% (w/v) de NaNO_3 sin amortiguador. Se pone mucho énfasis en la estabilidad del pH durante el proceso de estabilización para asegurar la protección de todos los materiales.

Palabras clave: Artefactos de metal compuesto, técnicas electrolíticas, estabilización en solución neutra, control de parámetros, transferencia de conocimientos

¹ Ilonne de Groot, Metal Conservation, Menadostraat 22, 3532 SM, Utrecht, Pays-Bas, tél. : +316.13057.316, ilonne@metal-conservation.com

¹ Dr Christian Degrigny, Diagnostics Science Laboratories, Malta Centre for Restoration, Bighi CSP 12, Kalkara, Malte, tél. : +356.2180.7675 ext. 265, fax : +356.2167.4457, cdegrigny@mcr.edu.mt

Theophilus and the shrine of Vitus- A goldsmith's technique in the mirror of ancient references

Heiner Grieb

Kunstsammlungen der Veste Coburg, 96450 Coburg, Germany

Abstract

This investigation of a Romanesque reliquary dating about 1200, is a comparative study of Theophilus' treatise *On divers arts* and other treatises, and the methods used for manufacturing this shrine. Scientific analysis of the shrine's enamel and niello work reveal quantities of boron in the enamel, which are absent in the niello. A bibliographical survey documents acquaintance and use of borax in Greece, in the Arabic and European middle ages until today. The possible use of borax in niello and solder work in the time of the manufacturing of the shrine is presumed. According to present knowledge, two enamel sheets of the shrine can thereby dated to modern times.

Keywords: borax, flux, enamel, niello, medieval goldsmith technique, Theophilus

Abstract in French

Theophilus et la relique de Vitus - Technique d'orfèvre au miroir de références anciennes

Cette étude d'une relique romane datée d'environ 1200 cherche à montrer le rapport entre les méthodes de production de l'orfèvrerie et les formules des sources techniques de la même époque, comme *De diversis artibus* de Theophilus Presbyter. Les analyses scientifiques de l'émail et de la nielle détectent des quantités marquées de bore dans l'émail, mais pas dans la nielle. Une étude des sources documente sur l'usage et sur la connaissance historique du bore. Le résultat est la datation de deux plaques émaillées aux temps modernes. Cette recherche démontre la possibilité de la datation par la détermination des quantités de bore, en cas échéant.

Mots clés : borax, flux, email, nielle, technique d'orfèvre médiévale, Theophilus

Abstract in Spanish

Teófilo y el santuario de Vitus - La técnica de un orfebre en el espejo de de referencias antiguas

Esta investigación de un relicario románico del año 1200, es un estudio comparativo del tratado de Teófilo *Artes submarinas* y otros tratados, y los métodos utilizados para la fabricación de este relicario. El análisis del esmalte y las aleaciones del trabajo del relicario revela cantidades de boro en el esmalte que la aleación no tiene. Un estudio bibliográfico documenta el conocimiento y uso de bórax en Grecia, Arabia y Europa desde la Edad Media hasta la actualidad. Se presume el posible uso de bórax en el trabajo de la aleación y la soldadura en la época de fabricación del relicario. Según el conocimiento actual, de ese modo se puede afirmar que dos láminas de esmalte del relicario datan de la edad moderna.

Palabras clave: bórax, flujo, esmalte, aleación, técnicas de orfebres medievales, Teófilo

STABILIZATION OF A WRECKED AND CORRODED ALUMINIUM AIRCRAFT

G.T. Bailey

Treloar Centre for Conservation, Australian War Memorial.

Abstract

In 1984 the Australian War Memorial, Royal Australian Air Force and Royal Australian Navy recovered a crashed Japanese Army Air Force Nakajima Ki 43 II "Oscar" fighter aircraft from Papua New Guinea. The aircraft had crashed at the end of an airfield and had been sitting in swampy ground since 1944, and had subsequently corroded and suffered extensive deterioration. In 1996 electrolytic treatment development for corroded composite metal artefacts had reached the stage where it was feasible to electrochemically treat "Oscar" without needing to breakdown the aircraft into small separate components. An above ground swimming pool was erected and filled with a solution of citric acid, sodium hydroxide and water. An electrolytic cell was formed by using expanded stainless steel mesh as anodes and making the aircraft the cathode. An applied potential of approximately 1.15 volts, (with respect to a mercury sulphate electrode) was administered for one month. Electrolysis was followed by a further polarization in fresh water for one week to remove the chemicals. Upon removal from the pool the aircraft was cosmetically treated to remove flash rust and finally coated with wax. During the treatment samples were taken from the pool to monitor pH and concentrations of dissolved chloride, iron, copper and aluminium.

Abstract in French

STABILISATION D'UNE ÉPAVE D'AVION EN ALUMINIUM CORRODÉ

En 1984, le Australian War Memorial, la Royal Australian Air Force et la Royal Australian Navy ont récupéré un avion de combat de l'armée de l'air japonaise Nakajima Ki 43 II « Oscar » en Papouasie-Nouvelle-Guinée. Cet avion s'était écrasé au bout d'un champ d'aviation et était resté dans un terrain marécageux depuis 1944. Par la suite, il a été attaqué par la corrosion et a subi d'importants dégâts. En 1996, le traitement électrolytique pour les objets métalliques composites corrodés était parvenu à une phase de développement permettant de traiter « Oscar » par électrochimie sans devoir découper l'avion en petits éléments. Une piscine à ciel ouvert remplie d'une solution d'acide citrique, d'hydroxyde de sodium et d'eau a donc été construite. Une cellule d'électrolyse a été formée en utilisant une maille en acier inoxydable déployé en guise d'anodes, l'avion faisant office de cathode. Une puissance appliquée d'environ 1,15 volts (pour une électrode au sulfate mercureux) a été administrée pendant un mois. Cette électrolyse a été suivie par une polarisation en eau douce pendant une semaine afin d'éliminer les produits chimiques. Une fois retiré de la piscine, l'avion a bénéficié d'un rajeunissement pour supprimer tout enrouillement instantané et a finalement été recouvert de cire. Pendant le traitement, des échantillons ont été prélevés de la piscine pour contrôler le pH et les concentrations de chlorure, de fer, de cuivre et d'aluminium dissous.

Abstract in Spanish

ESTABILIZACIÓN DE UNA AERONAVE DE ALUMINIO SINIESTRADA Y CORROÍDA

En 1984 el Australian War Memorial, la Real Fuerza Aérea Australiana y la Marina Real Australiana recuperaron un caza Nakajima Ki 43 II "Oscar" de la Fuerza Aérea Japonesa que se había estrellado en Papua Nueva Guinea. La nave se estrelló al final de un aeródromo y ha estado en un terreno pantanoso desde 1944. Con el paso del tiempo sufrió un gran deterioro por corrosión. En 1996 el desarrollo del tratamiento electrolítico para artefactos de metales compuestos corroidos había llegado a una etapa en la que era posible tratar a "Oscar" sin necesidad de desarmar la nave en pequeños componentes. Se construyó una piscina de superficie y se la llenó con una solución de ácido cítrico, hidróxido sódico y agua. Se formó una cuba electrolítica mediante el uso de una malla de acero inoxidable expandido como ánodos y la nave como cátodo. Se aplicó un potencial de aproximadamente 1.15 voltios, (a un electrodo de sulfato de mercurio). A la electrólisis le siguió otra polarización en agua dulce durante una semana para eliminar las sustancias químicas. Después de retirarla de la piscina se trató la superficie de la nave para eliminar el óxido y finalmente se la recubrió con cera. Durante el tratamiento se tomaron muestras de la piscina para controlar el pH y la concentración de cloruro, hierro cobre y aluminio disuelto.

ESPACE VIRTUELS: JAUNE ET BLANC OF J. R. SOTO

The treatment of corrosion on and in a historic paint

Hubertus A. Ankersmit¹ en Rebecca Timmermans²

The work presented in this paper is a result of the co-operation between the Stichting Restauratie Atelier Limburg, in co-operation with the Netherlands Institute for Culture Heritage and the Stedelijk Museum in Amsterdam. The aim of the work was the conservation of *Espace Virtuels: Jaune et Blanc* (1965) by J. R. Soto (1923 →). This work consists of painted metal rods, which are hanging on nylon threads in front of a horizontally striped background. The horizontal lines on the backboard interfere with the hanging rods, resulting in an optical vibration. Thus making it hard to focus and get a clear image. This effect is even increased when the onlooker moves, or when the rods move in the air current. This concept can be recognised in many of Soto's works from the 1950s to the present day. By looking at and participating in his work the viewer can be carried along to another level of consciousness.

In spite of the local discolouring of the paint layer caused by corrosion products, this illusionistic effect is still evident in *Espace Virtuels: jaune et blanc*. However, closer examination reveals that the stains on the rods are visibly interrupting the horizontal lines.

Corrosion in and on painted metal is a notorious problem in the conservation of (modern) art objects. Unfortunately, most of the conventional treatments practised by metal conservators are often unsuitable for the treatment of modern works of art. The starting point for this work was that a treatment should be chosen that leaves the paint layer in tact. Chelating reagents seemed the only option for the selective removal of corrosion with interfering with the paint.

Before *Espace Virtuels: jaune et blanc* could be treated, the conservation studio of Soto was visited, model plates were made and different chelating reagents were investigated for their removal of iron corrosion products and the way this removal made the paint layer susceptible for further degradation after treatment.

Valuable information about Soto's working methods and philosophy was gathered during a visit at the studio of Soto in Paris. In the case of *Espace Virtuels: jaune et blanc* Soto advised to strip the paint layer and to apply a new one.

After analysis of cross sections of the original paint layers it could be shown that corrosion arrived at the paint surface via two mechanisms: transport through pores in the polymer layer and through migration of corrosion into the polymer matrix.

These results were used to prepare model plates. Fluctuating relative humidity and temperature artificially aged painted iron strips, so that corrosion phenomena were obtained that resembled the corrosion spots found on the object. The corroded strips were subsequently treated with different chelating reagents such as EDTA. It was found that extracting ions from the polymer matrix gave extended paint disruption after ageing. However, blocking an excess of iron ions inside the polymer layer by phytate showed no corrosion increase upon ageing. The transformation of the brown corrosion spots into a white iron-phytate product makes them less visible in the white and yellow paint matrix.

Since artificial ageing tests indicated that phytate treatment of iron corrosion in paint caused the least damage, it was decided to treat one rod of the object. The condition of this rod will be evaluated after one year of natural ageing.

¹ Netherlands Institute for Cultural Heritage, Postbox 76709, 1070 EA Amsterdam, The Netherlands.

² SRAL, Daemslunet 1c, 6221 KZ Maastricht, The Netherlands

Abstract in French

ESPACE VIRTUELS : JAUNE ET BLANC DE J. R. SOTO

Le traitement de la corrosion sur et dans une peinture historique

Les travaux présentés dans ce document résultent de la coopération entre le Stichting Restauratie Atelier Limburg, le Netherlands Institute for Culture Heritage et le Stedelijk Museum d'Amsterdam. Ils visaient à

conservar *Espace Virtuels : Jaune et Blanc* (1965) de J. R. Soto (1923 →). Cette oeuvre comporte des barres de métal peintes accrochées à des fils en nylon en face d'un arrière-plan à rayures horizontales. Les lignes horizontales du panneau interfèrent avec les barres suspendues, ce qui engendre une vibration optique. Il est donc difficile de se concentrer et de contempler une image nette. Cet effet est même renforcé lorsque le spectateur se déplace ou lorsque les barres bougent en raison du courant d'air. Bon nombre d'oeuvres de Soto de 1950 à nos jours reposent sur ce concept. En contemplant et en s'immergeant dans son travail, le spectateur peut être entraîné vers un autre niveau de conscience.

Malgré la décoloration locale de la couche de peinture causée par les produits de corrosion, cet effet d'optique est encore présent dans *Espace Virtuels : jaune et blanc*. Néanmoins, un examen plus minutieux révèle que les taches sur les barres interrompent visiblement les lignes horizontales.

La corrosion à l'intérieur et sur le métal peint est un problème notoire dans le domaine de la conservation d'objets d'art (moderne). Malheureusement, la plupart des traitements conventionnels appliqués par des conservateurs s'avèrent souvent inadaptés au traitement des œuvres d'art moderne. Ce travail est parti du principe qu'il fallait adopter un traitement préservant la couche de peinture. Des réactifs chélateurs ont semblé la seule option permettant de procéder à un retrait sélectif de la corrosion sans interférer avec la peinture.

Afin de pouvoir traiter *Espace Virtuels : jaune et blanc*, l'atelier de conservation de Soto a été visité, des plaques modèles ont été réalisées et divers réactifs chélateurs ont été analysés afin de déterminer dans quelle mesure ils enlevaient les produits de corrosion du fer et dans quelle mesure la couche de peinture était susceptible de se dégrader davantage après le traitement.

De précieuses informations sur les méthodes de travail et la philosophie de Soto ont été recueillies dans le cadre de la visite de son studio à Paris. Dans le cas d'*Espace Virtuels : jaune et blanc*, Soto a recommandé d'enlever la couche de peinture et d'en appliquer une nouvelle.

Après analyse des sections transversales des couches de peinture originales, il a pu être démontré que la corrosion atteignait la surface peinte grâce à deux mécanismes : la traversée des pores de la couche de polymère et le déplacement de la corrosion dans la matrice polymérique.

Ces résultats ont été utilisés pour préparer des modèles de plaque. Les bandes de fer peintes ont été vieillies artificiellement en variant l'humidité relative et la température, ce qui a engendré un phénomène de corrosion semblable aux taches de corrosion observées sur l'objet. Les bandes corrodées ont été traitées par la suite à l'aide de divers réactifs chélateurs tels que l'EDTA. Il s'est avéré que l'extraction d'ions de la matrice polymérique renforçait la décomposition de la peinture après le vieillissement. Néanmoins, le blocage d'ions de fer excédentaires dans la couche polymérique à l'aide de phytate n'a pas donné lieu à une corrosion plus importante lors du vieillissement. En transformant les taches de corrosion marron en un résidu de fer-phytate blanc, elles sont moins apparentes sur la matrice de peinture jaune et blanc.

Étant donné que les essais de vieillissement artificiel ont attesté que le traitement de la corrosion du fer dans la peinture à base de phytate a causé le moins de dégâts, il a été décidé de traiter une barre de l'objet. L'état de cette barre sera évalué après une année de vieillissement naturel.

Abstract in Spanish

ESPACE VIRTUELS: JAUNE ET BLANC DE J. R. SOTO

El tratamiento de la corrosión en una pintura histórica

El trabajo presentado en este documento es resultado de la cooperación entre el Stichting Restauratie Atelier Limburg, el Instituto Holandés para el Patrimonio Cultural y el museo Stedelijk de Amsterdam. El objetivo del trabajo fue la conservación de *Espace Virtuels: Jaune et Blanc* (1965) de J. R. Soto (1923 →). Este trabajo consta de barras de metal pintadas que cuelgan de hilos de nylon frente a un fondo con franjas horizontales. Las líneas horizontales sobre el fondo interfieren con las barras colgantes, lo que produce una vibración óptica. Esto dificulta enfocar la obra y ver una imagen clara. Este efecto aumenta aún más cuando el espectador se mueve o cuando el aire mueve las barras. Este concepto se puede reconocer en muchas obras de Soto de los años cincuenta hasta la actualidad. Al observar y participar en su obra el espectador puede ser llevado a otro nivel de consciencia.

A pesar de la decoloración de la capa de pintura causada por productos de corrosión, este efecto ilusorio todavía es evidente en *Espace Virtuels: jaune et blanc*. Sin embargo, un examen más a fondo revela que las manchas presentes en las barras interrumpen visiblemente las líneas horizontales.

La corrosión del metal pintado es un problema notorio en la conservación de objetos de arte (moderno). Lamentablemente, la mayoría de los tratamientos convencionales aplicados por los curadores de metales a menudo no son adecuados para el tratamiento de las obras de arte moderno. El punto de partida para este

trabajo fue que el tratamiento seleccionado debe dejar intacta la capa de pintura. Los reactivos quelantes fueron la única opción para la eliminación selectiva de la corrosión que interfería con la pintura.

Antes de que *Espace Virtuels: jaune et blanc* pudiera ser tratada, se visitó el estudio de conservación de Soto, se hicieron modelos de placas y se investigaron diferentes reactivos quelantes para eliminar los productos de corrosión de hierro y la forma en que esta eliminación hizo que la pintura fuera susceptible de mayor degradación después del tratamiento.

Se recopiló información valiosa sobre los métodos y la filosofía de trabajo de Soto durante una visita a su estudio en París. En el caso de *Espace Virtuels: jaune et blanc* Soto aconsejó quitar la capa de pintura y aplicar una nueva.

Después de analizar cortes transversales de las capas de pintura original se pudo determinar que la corrosión había llegado a la superficie de la pintura a través de dos mecanismos: el transporte a través de poros en la capa de polímero y a través de la migración de la corrosión en la matriz del polímero.

Los resultados se utilizaron para preparar placas modelo. Mediante la fluctuación artificial de la humedad relativa y la temperatura se envejecieron las bandas de hierro pintadas. De esa manera, el fenómeno de corrosión obtenido se asemejó a los puntos de corrosión descubiertos en el objeto. Posteriormente las bandas corroídas fueron tratadas con diferentes reactivos quelantes como EDTA. Se determinó que si se extraían iones de la matriz del polímero se producía una interrupción importante de la pintura después del envejecimiento. Sin embargo, el bloqueo de un exceso de iones de hierro en el interior de la capa de polímero con fitato no produjo un aumento de la corrosión después del envejecimiento. La transformación de los puntos de corrosión de color castaño en producto de hierro blanco-pitato los hace menos visibles en la matriz de pintura blanca y amarilla. Debido a que las pruebas de envejecimiento artificial indicaron que el tratamiento de la corrosión del hierro en la pintura con pitato causaba menos daño, se decidió tratar una barra del objeto. La condición de esta barra se evaluará después de un año de envejecimiento natural.

¹ Instituto Holandés para el Patrimonio Cultural, Postbox 76709, 1070 EA Amsterdam, Holanda.

² SRAL, Daemslunet 1c, 6221 KZ Maastricht, Holanda

On again, Off again - Cathodic protection of a lead and ceramic water closet during desalination.

Jennifer Dickens¹, Nicola Smith² and Wilhelmus J Gerritsen³

A passenger ship, *The SS City of Launceston*, sank in Port Phillip Bay, near Queenscliff in Victoria, Australia in 1865. Two earthenware and lead "Hopper" style water closets - toilets were raised from the wreck in 1996 and one in 1999.

One toilet had a large copper flush pump welded to the lead. The toilet was immersed in tap water for desalination but after a short time active corrosion was visible on the lead. Presumably this corrosion was driven by the coupling of the two metals producing an electrolytic cell. Corrosion of the lead continued even after the flush pump became detached from the toilet, probably due to differences in alloy composition across the lead.

Impressed current cathodic protection was applied to the lead using anodes of platinum coated titanium. Australian Standards for cathodic protection were followed but corrosion continued. The final system applied an impressed current to shift the on-potential 150mV in the negative direction from the depolarised potential, with current as low as possible. This, combined with a water mixer to increase diffusion, halted the majority of the corrosion.

Desalination of the ceramic and conservation of the toilet was completed successfully after 6 years of treatment.

Key words: lead corrosion, ceramic desalination, cathodic protection, maritime conservation

Abstract in French

Positif, négatif - Protection cathodique d'une toilette en plomb et en céramique pendant la désalinisation.

Un navire à passagers, *The SS City of Launceston*, a sombré en 1865 dans la Port Phillip Bay, à proximité de Queenscliff (Victoria, Australie). Deux toilettes en terre cuite et en plomb de style « Hopper » ont été extraites de l'épave, l'une en 1996 et l'autre en 1999.

L'une des toilettes comportait une grande pompe en cuivre soudée au plomb. Elle a été immergée dans de l'eau du robinet pour sa désalinisation mais après quelque temps, la présence d'une corrosion active a été observée sur le plomb. Cette corrosion est probablement due au couplage des deux métaux produisant une cellule électrolytique. La corrosion du plomb s'est poursuivie même après que la pompe ait été détachée de la toilette, sans doute en raison des différences au niveau de l'alliage dans le plomb. La protection cathodique par courant imposé a été appliquée au plomb à l'aide d'anodes de titane recouvertes de platine. Les normes australiennes relatives à la protection cathodique ont été respectées mais la corrosion a continué. Le système final a appliqué un courant imposé pour passer d'un potentiel dépolarié à un potentiel actif de 150mV dans le sens négatif avec un courant aussi faible que possible. Combiné à un barboteur pour accroître la diffusion, ce procédé a interrompu la corrosion en grande partie.

La désalinisation de la céramique et la conservation de la toilette ont été possibles après six années de traitement.

Mots clés : corrosion du plomb, désalinisation de la céramique, protection cathodique, conservation maritime

¹ Senior Conservator, Heritage Victoria, GPO Box 500, East Melbourne VIC 3006, tél.: (03) 9415 4401 fax (03) 9415 4433
jenny.dickens@dse.vic.gov.au

² Senior Conservator, Objects and Preventive, National Museum of Australia, P.O. Box 1901, Canberra, 2601. Tél.: (02) 6208 5253, fax: (02) 6208 5299, n.smith@nma.gov.au

³ Australasian Corrosion Consultants, 65 Corowa Crescent, Greensborough VIC 3088. tél.: (03) 9432 5177, fax (03) 9432 5177, bill.gerritsen@bigpond.com [Formerly of Remedial Engineering]

Abstract in Spanish

Activar, desactivar: protección catódica de un inodoro de plomo y cerámica durante su desalinización.

En 1865 se hundió un barco de pasajeros, el *SS City of Launceston*, en Port Phillip Bay, cerca de Queenscliff en Victoria, Australia. Dos inodoros "Hopper" de barro cocido y plomo fueron recuperados del naufragio en 1996 y 1999 respectivamente.

Uno de los inodoros tenía una bomba de agua grande de cobre soldada al plomo. El inodoro se sumergió en agua potable para su desalinización pero después de un breve tiempo era visible la corrosión activa en el plomo. Probablemente esta corrosión se produjo por el acoplamiento de los dos metales que produjo una celda electrolítica. La corrosión del plomo continuó aún después de que se extrajera la bomba de agua del inodoro, probablemente debido a las diferencias en la composición de la aleación del plomo.

Se aplicó protección catódica corriente al plomo utilizando ánodos de titanio revestido con platino. Se cumplieron las normas australianas para la protección catódica pero la corrosión continuó. El último sistema aplicó corriente para cambiar el potencial de activación 150mV en dirección negativa del potencial despolarizado, con una corriente tan baja como fue posible. Esto, combinado con un mezcladora de agua para aumentar la difusión, detuvo casi toda de la corrosión.

La desalinización de la cerámica y la conservación del inodoro se completó con éxito después de 6 años de tratamiento.

Palabras clave: corrosión de plomo, desalinización de cerámica, protección catódica, conservación marítima

Antarctic Observations: On metal corrosion at three historic huts on Ross Island

Peter Maxwell¹ and Andrew Viduka²

¹ Maxim Consulting Services, Pty Ltd, Adelaide, SA.

² Museum of Tropical Queensland, Townsville, QLD, 4810

Abstract

A range of commercial and standard conservation inhibitors and coating systems were applied on site or off site onto a variety of metal artefacts and coupons and exposed to ambient conditions in three historic huts: Discovery Hut, Cape Evans and Cape Royds on Ross Island in Antarctica. Qualitative observations regarding the efficacy of these treatments has been made over a seven year period of exposure trials and these observations are compared with environmental data collected in the huts during that same period. The aim of this research was to significantly improve our qualitative understanding of the local corrosion phenomena and to answer the question “Is it feasible in the Antarctic summer period, to develop a tailored and effective on site metals conservation program for artefacts in these historic huts?”

Keywords : Corrosion, on site treatment, observations, Antarctica

Abstract in French

Observations dans l’antarctique : la corrosion métallique de trois cabanes historiques de Ross Island

Des inhibiteurs de conservation commerciaux et standards ainsi que des systèmes de revêtement ont été appliqués sur et en dehors du site à toute une série d’objets et de coupons métalliques, lesquels ont été exposés dans des conditions ambiantes à l’intérieur de trois cabanes historiques de Ross Island dans l’Antarctique : Discovery Hut, Cape Evans et Cape Royds. Des observations qualitatives de l’efficacité de ces traitements ont été effectuées sur une période d’essais d’exposition de sept ans. Ces observations ont été comparées aux données environnementales recueillies dans les cabanes au cours de la même période. Cette recherche visait à améliorer de manière significative notre compréhension qualitative du phénomène de corrosion locale et à répondre à la question : “Est-il réalisable durant l’été antarctique d’élaborer sur place un programme de conservation des métaux efficace adapté spécifiquement aux objets de ces cabanes historiques ?”

Mots clés : Corrosion, traitement sur place, observations, Antarctique

Abstract in Spanish

Observaciones antárticas: Corrosión de metal en tres cabañas históricas en la isla de Ross

Se aplicó una variedad de inhibidores y sistemas de revestimiento estándar comerciales en el lugar o fuera de él en una variedad de artefactos y probetas de metal expuestos a las condiciones del ambiente en tres cabañas históricas: Discovery Hut, Cape Evans y Cape Royds en la isla de Ross en la Antártida. Se llevaron a cabo observaciones cualitativas respecto a la eficacia de estos tratamientos durante un período de siete años de pruebas de exposición y estas observaciones se compararon con los datos ambientales recopilados en las cabañas durante el mismo período. El objetivo de esta investigación fue mejorar significativamente nuestra comprensión cualitativa de los fenómenos de corrosión locales y responder la pregunta “¿Es posible en el verano de la Antártida desarrollar un programa de conservación de metales adaptado y eficaz para los artefactos presentes en estas cabañas históricas?”

Palabras clave: Corrosión, tratamiento en el lugar, observaciones, Antártida

Analyse, conservation et restauration des fils métalliques des robes des saints en Amérique latine à l'époque coloniale

J. M. Theile^a, S.O.S. G. Guarda^b, E. Croquevielle^c

^a Facultad de Artes, Directora Postítulo de Restauración de Bienes Muebles, Universidad de Chile, Las Encinas 3370, Santiago, Chile

^b Abad, Monasterio de los Benedictinos, Casilla 27021 Las Condes 27, Santiago, Chile.

^c Facultad de Artes, Profesor del Postítulo de Restauración, Universidad de Chile, Las Encinas 3370, Santiago, Chile

Abstract

In this work we have analysed the silver and gold threads used for the decoration on the costumes of important religious sculpture from the colonial period and also one 19th C. statue of the Virgin Mary. Latin America had plenty of silver and gold mines not only during the colonial period but also in the 18th and 19th C. Silver and gold threads were frequently used in the embroidered decoration of the costumes adorning the most important, miraculous religious sculptures. The people of Latin America were very religious during that time.

This work presents the analyses and restoration on objects representative of three famous colonial sculpture schools in Latin America and the important school of Cataluña in Spain. The objects selected were:

Angel (school of Quito, Ecuador), *Saint Magdalena* and *Saint Frederick* (school of Cuzco, Peru) all from El Huique church, a *Christ Child* and a *Textail (Pluvial)* (both from a school in Chile) from the Cathedral of Valdivia; and a *Virgen del Carmen* from the patron of Santiago 19th C. Spanish school, Cataluña.

After the analysis, the restoration of the "gold and silver" threads was completed as they were separated from the costumes. We have to say that after the analysis we found out that the silver and gold threads were not so pure a silver and gold as the History of Art says. It is the second time that I have worked with colonial objects and discovered that the quality of the metal is not good. So it appears that the Spanish people in Latin America sent the best gold and silver home, and sold a misrepresentation to the Indian people.

Damage to the objects in the country church of El Huique was caused by the attacks of mice. In the Cathedral of Santiago and the Cathedral of Valdivia the damage is because the people use the sculptures in different religious ceremonies, so the sculptures reveal damage because of overuse.

Keywords: Silver and gold thread, religious statuary, couching, over-use, rodent damage.

Abstract in French

Analyse, conservation et restauration des fils métalliques des robes des saints en Amérique latine à l'époque coloniale

Dans ce travail, nous avons analysé les fils d'argent et d'or utilisés pour la décoration des costumes d'importantes sculptures religieuses de la période coloniale et sur une statue de la Vierge Marie datant du XIX^e siècle. L'Amérique latine disposait de nombreuses mines d'or et d'argent, non seulement pendant la période coloniale mais également aux 18^e et 19^{ème} siècles. Ces fils étaient fréquemment employés pour les décorations brodées des costumes parant les sculptures religieuses miraculeuses les plus importantes. Les habitants d'Amérique latine étaient très religieux à cette époque.

Ce travail présente les analyses et la restauration d'objets représentatifs de trois écoles coloniales réputées d'Amérique latine et de la plus importante école de Catalogne en Espagne. Les objets sélectionnés étaient les suivants :

Angel (école de Quito, Équateur), *Santa Magdalena* et *San Fedérico* (école de Cuzco, Pérou) de l'église de El Huique, un *Christ Enfant* et un *Textail (Pluvial)* tous deux de l'école du Chili) de la cathédrale de Valdivia ; et une *Virgen del Carmen* du patron de Santiago du XIX^e siècle de l'école espagnole (Catalogne).

Après analyse, la restauration des fils « d'argent et d'or » a été réalisée après les avoir séparés des costumes. Nous devons souligner que nous avons constaté que l'or et l'argent n'étaient pas aussi purs que l'indique l'Histoire de l'Art. C'est la deuxième fois que nous avons travaillé sur des objets coloniaux et découvert que la qualité du métal n'est pas satisfaisante. Cela laisse à penser que les Espagnols en Amérique latine envoyaient le meilleur or et le meilleur argent chez eux et vendaient ceux de moindre qualité aux Indiens.

Les dégâts occasionnés aux objets des églises locales de El Huique ont été causés par des souris. Dans les cathédrales de Santiago et de Valdivia, les dommages constatés sont dus à l'utilisation des sculptures par les habitants dans diverses cérémonies religieuses. Dès lors, les sculptures révèlent des dégâts résultant d'une utilisation abusive.

Mots clés : fil d'argent et d'or, statue religieuse, broderie sur fils couchés, utilisation abusive, dégâts dus aux rongeurs.

Abstract in Spanish

Análisis, conservación y restauración de hilos de metal utilizados en las vestiduras de santos coloniales en América latina

En este trabajo analizamos los hilos de plata y oro utilizados para la decoración de las vestiduras de una importante escultura religiosa del período colonial y también una estatua del siglo XIX de la virgen María. América latina tenía muchas minas de plata y oro no sólo durante el período colonial sino también en los siglos XVIII y XIX. Los hilos de plata y oro con frecuencia se utilizaban en la decoración bordada de la ropa que adornaba las esculturas religiosas milagrosas más importantes. La gente de América latina era muy religiosa en esa época.

Este trabajo presenta el análisis y la restauración de objetos representativos de tres escuelas de escultura coloniales famosas de América latina y la importante escuela de Cataluña en España. Los objetos seleccionados fueron:

Ángel (escuela de Quito, Ecuador), *Santa Magdalena* y *San Federico* (escuela de Cuzco, Perú) todas de la iglesia El Huique, un *Niño Jesús* y un *Textail (Pluvial)* (ambos de una escuela de Chile) de la Catedral de Valdivia; y una *Virgen del Carmen* del patrono de Santiago del siglo XIX de la escuela española de Cataluña.

Después del análisis, se completó la restauración de los hilos de "oro y plata" porque fueron separados de las vestiduras. Debemos decir que después del análisis descubrimos que los hilos de plata y oro no eran tan puros como dice la Historia del Arte. Es la segunda vez que trabajo con objetos coloniales y descubro que la calidad del metal no es buena. Por lo tanto, parece ser que los españoles que estaban en América latina enviaban el mejor oro y la mejor plata a España, y le vendían los metales de calidad inferior a los indígenas.

Los daños sufridos en la iglesia El Huique fueron causados por el ataque de ratones. En la catedral de Santiago y en la catedral de Valdivia el daño se debe a que la gente utiliza las esculturas en diferentes ceremonias religiosas y están desgastadas por el uso excesivo.

Palabras clave: Hilos de plata y oro, estatuas religiosas, encastrado, uso excesivo, daños por roedores.

Corresponding author: Johanna María Theile jtheile@abello.dic.uchile.cl