

# SOMMAIRE

---

|  |    |
|--|----|
| <b>Remerciements</b> .....   | 1  |
| <b>Résumé</b> .....  | 8  |
| <b>Abstract</b> .....  | 11 |
| <b>Zusammenfassung</b> .....   | 13 |
| <b>Introduction</b> .....  | 16 |
| <b>Partie I. Etat de l'art</b> .....   | 18 |
| 1. Le plomb et l'étain .....   | 18 |
| 1.1. Caractéristiques physiques et chimiques.....  | 18 |
| 1.2. Mise en forme et utilisation .....  | 19 |
| 1.2.1. Le plomb .....  | 19 |
| 1.2.2. Alliage plomb-étain.....  | 21 |
| 1.3. Microstructure des alliages PbSn.....   | 21 |
| 1.4. Corrosion du plomb et des alliages PbSn .....   | 24 |
| 1.4.1. Corrosion du plomb .....  | 24 |
| 1.4.2. Corrosion active du plomb.....  | 25 |
| 1.4.3. Corrosion de l'étain.....   | 26 |
| 1.4.4. Corrosion de l'alliage PbSn .....   | 27 |
| 2. Principes électrochimiques .....  | 28 |
| 2.1. Montage électrochimique.....  | 28 |
| 2.2. Suivi du potentiel de corrosion (ou d'abandon) en fonction du temps.....                                | 29 |
| 2.3. Voltammétrie correspondant à la densité de courant en fonction du potentiel.....                        | 30 |
| 2.4. Chronoampérométrie à un potentiel donné correspondant à la densité de courant en fonction du temps..... | 31 |
| 3. Les traitements des objets en plomb présentant de la corrosion active .....                               | 32 |
| 3.1. Traitements électrochimiques et électrolytiques .....   | 32 |
| 3.1.1. Traitement en immersion .....   | 32 |
| 3.1.2. Traitement en immersion spécifique pour les bulles en plomb rattachés à des lacs .....                | 36 |
| 3.1.3. Traitement localisé sans immersion .....  | 37 |
| 3.2. Traitement mécanique.....   | 38 |
| 3.3. Traitements chimiques.....  | 38 |
| <b>Partie II. Une nouvelle technique de réduction localisée, le Pleco</b> .....                              | 40 |
| 1. Présentation du pinceau électrolytique, le Pleco.....   | 40 |
| 1.1. Développement du Pleco .....  | 40 |
| 1.2. Description du Pleco.....   | 41 |

|        |  |           |
|--------|--|-----------|
| 1.2.1. | Description technique .....  | 41        |
| 1.2.2. | Principe de fonctionnement .....   | 43        |
| 2.     | Fabrication d'un Pleco à Nantes.....   | 44        |
| 2.1.   | Fabrication des pièces .....   | 44        |
| 2.1.1. | Découpe laser .....  | 44        |
| 2.1.2. | Impression 3D.....   | 45        |
| 2.2.   | Montage.....   | 45        |
| 2.3.   | Coût de fabrication.....   | 46        |
| 2.4.   | Modification et optimisation .....   | 46        |
|        | <b>Partie III. Recherche sur les possibilités de traitement à l'aide du Pleco .....</b>                            | <b>48</b> |
| 1.     | Problématiques de recherche .....  | 48        |
| 2.     | Réalisation des échantillons .....   | 49        |
| 2.1.   | Choix des matériaux utilisés .....   | 49        |
| 2.2.   | Définition des différents types d'échantillons.....  | 49        |
| 2.2.1. | Echantillons de type 1 : Coupons de métal permettant la définition des paramètres de traitement.....               | 49        |
| 2.2.2. | Echantillons de type 2 : Composites plomb/fibres textiles simulation de bulles toujours attachés à leurs lacs..... | 50        |
| 2.2.3. | Echantillon de type 3 : Eléments peints .....  | 50        |
| 2.3.   | Corrosion accélérée.....   | 51        |
| 3.     | Etude des échantillons corrodés artificiellement .....   | 53        |
| 3.1.   | Méthodologie.....  | 53        |
| 3.2.   | Plomb .....  | 54        |
| 3.3.   | PbSn5 .....  | 55        |
| 3.4.   | PbSn50 .....   | 56        |
| 3.5.   | Remarques.....   | 58        |
| 4.     | Définition des paramètres de traitements.....  | 58        |
| 4.1.   | Conditions opératoires.....  | 58        |
| 4.1.1. | Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps .....   | 58        |
| 4.1.2. | Voltammétrie .....   | 58        |
| 4.1.3. | Chronoampérométrie .....   | 59        |
| 4.2.   | Etude de la réactivité électrochimique de l'électrolyte .....  | 59        |
| 4.3.   | Comportement électrochimique des alliages dans le sulfate de sodium.....   | 60        |
| 4.3.1. | Potentiel de corrosion des alliages.....   | 60        |
| 4.3.2. | Comportement électrochimique des alliages polis dans le Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....                      | 61        |
| a.     | Méthodologie .....   | 61        |
| b.     | Résultats .....  | 62        |

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 4.4.   | Détermination du potentiel de réduction des produits de corrosion .....                   | 65 |
| 4.4.1. | Stabilité de l'électrode de Carbone Vitreux (CV).....                                     | 65 |
| 4.4.2. | Définition des paramètres de traitement en immersion .....                                | 66 |
| a.     | Plomb.....  | 67 |
| b.     | PbSn5.....  | 68 |
| c.     | PbSn50.....   | 69 |
| 4.4.3. | Définition des paramètres de traitement avec le Pleco .....                               | 69 |
| a.     | Plomb.....  | 72 |
| b.     | PbSn5.....  | 73 |
| c.     | PbSn50.....   | 74 |
| 4.5.   | Bilan .....   | 74 |
| 4.5.1. | Plomb.....  | 75 |
| 4.5.2. | PbSn5.....  | 75 |
| 4.5.3. | PbSn50.....   | 75 |
| 5.     | Essais de réduction .....   | 76 |
| 5.1.   | Essais de réduction en immersion .....  | 76 |
| 5.2.   | Essais de réduction avec le Pleco.....  | 77 |
| 5.2.1. | Vérification des paramètres de traitements .....  | 77 |
| a.     | Essai sur le plomb .....  | 78 |
| b.     | Essai sur le PbSn5 .....  | 79 |
| c.     | Essai sur le PbSn50.....  | 79 |
| 5.2.2. | Comparaison de la vitesse de réduction entre le Pleco et un traitement en immersion ..... | 80 |
| 5.2.3. | Vérification de l'évolution de la réduction depuis l'interface jusqu'à la surface. ....   | 80 |
| 5.3.   | Bilan .....   | 82 |
| 5.4.   | Remarques.....  | 82 |
| 6.     | Tests de réduction sur les échantillons de type 2 : Simulation de bulles avec lacs .....  | 83 |
| 6.1.   | Préparation des échantillons pour le traitement : Protection des lacs .....               | 83 |
| 6.2.   | Essai de réduction.....   | 84 |
| 6.2.1. | Conditions opératoires .....  | 84 |
| 6.2.2. | Résultats .....   | 85 |
| 6.3.   | Réduction sous le cyclododécane.....  | 86 |
| 7.     | Tests de réduction sur les échantillons de type 3 : Simulation d'objets peints .....      | 87 |
| 7.1.   | Préparation des échantillons.....   | 87 |
| 7.2.   | Essais en présence de peinture acrylique.....   | 87 |
| 7.2.1. | Conditions opératoires .....  | 87 |
| 7.2.2. | Résultats .....   | 87 |

|   |   |            |
|---|---|------------|
| 7.3.  | Essais en présence de peinture à l'huile .....  | 89         |
| 7.3.1.                                      | Résultats .....   | 89         |
| <b>Partie IV. Cas pratiques</b>             | .....   | <b>92</b>  |
| 1.  | Traitement de conservation-restauration de la bulle de recommandation du pape Nicolas V . | 92         |
| 1.1.  | Examen diagnostique .....   | 93         |
| 1.2.  | Propositions de traitement .....  | 97         |
| 1.2.1                                       | Objectif .....  | 97         |
| 1.2.2.                                      | Propositions .....  | 97         |
| a.  | Traitement électrolytique localisé .....  | 97         |
| b.  | Traitement électrolytique en immersion .....  | 97         |
| 1.3.  | Traitement .....  | 97         |
| 1.4.  | Résultats .....   | 98         |
| 2.  | Traitement de conservation-restauration d'un élément de câble Rattier-Ménier.....         | 100        |
| 2.1.  | Examen diagnostique .....   | 100        |
| 2.2.  | Propositions de traitement .....  | 104        |
| 2.2.1.                                      | Objectifs .....   | 104        |
| 2.2.2.                                      | Propositions .....  | 104        |
| 2.3.  | Traitement .....  | 104        |
| 2.4.  | Résultats .....   | 106        |
| <b>Synthèse et discussion</b>               | .....   | <b>107</b> |
| <b>Conclusion</b>                           | .....   | <b>109</b> |
| <b>Références bibliographiques</b>          | .....   | <b>111</b> |
| <b>Liste des figures</b>                    | .....   | <b>119</b> |
| <b>Liste des photographies</b>              | .....   | <b>121</b> |
| <b>Liste des tableaux</b>                   | .....   | <b>125</b> |
| <b>Liste des abréviations et des sigles</b> | .....   | <b>126</b> |
| <b>Lexique/glossaire</b>                    | .....   | <b>127</b> |

|  |
|--|
| Sauf indication contraire, toutes les photographies et figures portent la mention ©HE-Arc CR |
|--|

## RESUME

---

Au sein des collections de musées et d'archives, sont parfois présents des objets en plomb ou en alliage plomb-étain (PbSn). Conservés dans des milieux contenant des vapeurs d'acide acétique, ces pièces peuvent développer une corrosion active se manifestant par la formation de produits de corrosion blancs et pulvérulents composés de carbonates et d'hydroxycarbonates de plomb. Par le passé, divers traitements chimiques ont pu être employés afin de les éliminer. A partir des années 1960, les traitements électrochimiques puis électrolytiques en immersion visant la consolidation des produits de corrosion par réduction ont été développés et améliorés au cours du temps. Bien que ces derniers aient fait leurs preuves, ils présentaient néanmoins certaines limites. En effet, les objets composites ne pouvaient être immergés sans risque de dégradation des autres matériaux. Un projet de recherche a néanmoins rendu possible le traitement de réduction de manière localisée. Mené durant deux ans (2012-2014), le projet Saint-Maurice, dirigé par le docteur Christian Degrygné et assisté par Romain Jeanneret, faisant partis de la division Recherche appliquée & Développement de la Haute Ecole Arc de conservation-restauration de Neuchâtel, a permis le développement d'un pinceau électrolytique, le Pleco. Les pièces en argent et argent-doré composites comportant des parties en bois ou encore des gemmes et constituant une partie du trésor de l'abbaye de Saint-Maurice d'Agaune (Valais) ont ainsi été restaurées pour le jubilé de ses mille cinq cents ans d'existence.

Le Pleco ayant fait ses preuves pour le traitement de réduction du ternissement des objets en argent, le Laboratoire Arc'Antique de recherche et de conservation-restauration (Nantes) a souhaité l'éprouver pour réduire les produits de corrosion présents sur le plomb et deux alliages plomb-étain PbSn5 et PbSn50.

L'étude en immersion du comportement des trois alliages polis dans la solution de sulfate de sodium, utilisée au Laboratoire Arc'Antique comme électrolyte pour la réduction des produits de corrosion du plomb, a tout d'abord montré que se forment au potentiel d'environ -0.8V/Électrode au sulfate mercurique saturée au  $K_2SO_4$  (ESS) des sulfates de plomb, puis à environ -0.7V/ESS des sulfates d'étain pour les alliages PbSn et enfin à +1.1V/ESS des oxydes de plomb. En cas de rupture de courant lors d'un traitement de réduction, les alliages peuvent former des sulfates de plomb dans la mesure où leur potentiel de corrosion se situent entre environ -0.9V/ESS et -0.8V/ESS.

Par la suite, les paramètres de traitement de réduction des produits de corrosion du plomb avec le Pleco ont été déterminés en réalisant des voltammétries cathodiques sur des échantillons corrodés artificiellement en présence de vapeurs d'acide acétique. Les produits de corrosion du plomb formant une strate externe blanche et pulvérulente sont réduits au potentiel de  $E = -1.5V$ /carbone vitreux (CV) (électrode indicatrice utilisée pour le Pleco), les oxydes d'étain situés à l'interface avec le

métal et mélangés avec les oxydes de plomb, le sont quant à eux à  $E=-1.9V/CV$ . Des essais ont permis de confirmer que ces paramètres assuraient la réduction des produits de corrosion du plomb. Le traitement avec le Pleco a par ailleurs été comparé avec celui en immersion. Le temps de réduction avec le Pleco est moindre, environ deux fois plus court. L'épaisseur maximale des produits de corrosion réduits est d'environ  $500\mu m$ . Des essais devraient être réalisés sur des strates d'une épaisseur plus importantes. Cette étude a également permis de montrer que la réduction débute à l'interface métal/produits de corrosion, conclusion similaire à celle de Bart Schotte, docteur en électrochimie. Des réductions ont en effet été menées sur des échantillons du Musée des Arts et Métiers de Paris à des temps de traitement différents puis observés en coupe au Microscope Electronique à Balayage (MEB).

Certains objets ne pouvant être traités par immersion car étant notamment composites, le Pleco a été testé pour deux applications spécifiques. La première est la réduction des produits de corrosion présents au niveau de l'interface des lacs (élément de textile en soie ou en chanvre) entrant et sortant des bulles encore rattachées ou non à des parchemins. Un traitement spécifique en immersion avait par le passé été mis au point au Laboratoire Arc'Antique afin d'intervenir sur ce type d'objet. En amont de toute intervention, le lacs était protégé par du cyclododécane sur environ 1 cm à partir du métal, le parchemin et le reste de la longueur des lacs étaient, quant à eux, placés dans des pochettes de polyéthylène scellées. Cependant au cours du traitement, les produits de corrosion se réduisant, diminuent de taille et une nouvelle interface du lac non protégée apparaît et la solution est alors susceptible de le dégrader, notamment de le décolorer dans le cas où la soie serait teintée. Le Pleco a alors été éprouvé afin de réduire les produits de corrosion à l'interface métal/lacs en amont d'un traitement en immersion. En effet, cela permet alors de protéger le lacs au fur et à mesure de la réduction sans risquer de le dégrader puis de poursuivre le traitement du reste de la bulle en bain. Les tests menés sur des simulations de bulles corrodées artificiellement ont permis de valider et recommander l'utilisation du Pleco pour ce prétraitement.

La seconde application est le traitement des objets avec couche polychrome présentant des défauts au niveau desquelles se sont développés des produits de corrosion. Ceci concerne notamment les soldats de plomb. Des simulations ont été réalisées en peignant des échantillons à la peinture à l'huile et d'autres à la glycérophthalique, utilisées dans le domaine de la figurine. Puis des lacunes sous forme de rayures ont été créées. Ces échantillons ont été corrodés artificiellement. Les essais menés ont montrés que les produits de corrosion peuvent être réduits dans le cas des simulations présentant un revêtement glycérophthalique sans que celui-ci ne soit altéré. En revanche, nous constatons qu'en présence de peinture à l'huile celle-ci se dégrade. En effet, sous l'effet du traitement et de la tension appliquée à l'alliage pour réduire les produits de corrosion, la peinture se plisse. Des essais devraient cependant être poursuivis car il est possible que ce phénomène soit dû au fait que la peinture à l'huile ne soit pas entièrement sèche.

Au vu des résultats satisfaisants obtenus et afin de mettre en application les recherches menées, la bulle de recommandation du pape Nicolas V adressé au Duc en faveur du Cardinal d'Estouteville légat du St Siège, conservée aux Archives départementales de Loire-Atlantique a été traitée dans un premier temps à l'aide du Pleco. Cette dernière présentait en surface une strate de produits de corrosion blancs. Après avoir protégé les lacs entrant et sortant sur environ 1cm à partir du métal à l'aide de cyclododécane, les produits de corrosion présents au niveau de l'interface des lacs ont été réduits localement à l'aide du Pleco. Le traitement de réduction sera finalement terminé en immersion après que les lacs aient à nouveau été protégés. Un autre essai de traitement a été mené sur un élément de câble armé pour lignes télégraphiques et téléphoniques souterraines Rattier-Menier conservé aux Musées des Arts et Métiers de Paris. Cet objet présente sous la forme d'un écorché, les différentes parties constitutives d'un câble de ce type, dont certaines sont faites de matériaux organiques. L'une des parties est faite de plomb. Des produits de corrosion blancs et friables se sont formés en surface. Nous avons alors souhaité réduire ceux-ci à l'aide du Pleco. Cependant la présence d'un vernis en surface, appliqué avant que le plomb ne corrode, a limité cette réduction. En effet, les produits de corrosion situés à l'interface avec le métal se réduisent contrairement à ceux situés en dessus et qui sont enrobés de résine. Il s'agit ici d'un cas limite de traitement. Si la réduction complète des produits de corrosion est souhaitée, le vernis devra être éliminé.

Rapport-Grain

## ABSTRACT

---

In museum and archive collections, sometimes feature objects made of lead or lead-tin alloys (PbSn). Kept in environments containing acetic acid vapors, these objects can develop an active corrosion. This manifests itself in the form of as white powdery corrosion products composed of basic lead carbonates and hydroxycarbonates. In the past, various chemical treatments could be used to remove it. Since the 1960s, electrochemical then electrolytic treatments in immersion have been developed and improved. They ensure the consolidation of corrosion products by reduction. Although they have some advantages, these treatments also have limits. Indeed, composite objects cannot be in contact with a solution without degradation risking of other materials (other than metal). A research project has made possible localized reduction treatment. The Saint Maurice Project directed by Dr. Christian Degriigny and assisted by Romain Jeanneret, (sector Applied Research and Development of the Haute Ecole Arc of conservation-restoration of Neuchâtel) lasted two years (2012-2014). They worked on the development of a new electrolytic pen, the Pleco. Objects from the treasure of Saint-Maurice d'Agaune Abbey (Valais) made of silver and gilded silver containing some parts in wood or gems were restored using the Pleco for the 1500<sup>th</sup> anniversary of the Abbey's existence.

As the Pleco successfully reduced silver tarnishment, the Arc'Antique laboratory of research and conservation-restoration (Nantes) decided to test the tool to reduce corrosion products on lead and lead tin alloys PbSn5 and PbSn50.

First, the behavior of the three polished alloys was studied in sodium sulfate solution. This solution is used in the Laboratory for the reduction treatment of lead carbonates. This study showed that the potential of -0.8V/mercury saturated sulfate electrode (SSE) matches of the lead sulfate development, -0.7V/SSE to tin sulfates for the alloys PbSn and +1.1V/SSE to lead oxides. In the case of power failure during reduction treatment, lead sulfate may develop on the alloys because their corrosion potential is between -0.9V/SSE and -0.8V/SSE.

Next, the Pleco treatment parameters of the reduction of lead corrosion products were determined. To ensure this, cathodic voltammetries were carried on samples which were artificially corroded with acetic acid vapors. The external white powdery lead corrosion products were reduced at the potential  $E = -1.5V$ /glassy carbon electrode (GCE) (electrode used for the Pleco). Tin oxides which are located between metal and lead corrosion products and mixed with lead oxides are reduced at -1.9V/GCE. Tests confirmed the accuracy of these parameters. Treatment with the Pleco was compared with immersion. Reduction time with the Pleco is quicker than in immersion (around twice as fast as in immersion). Corrosion products can be reduced on a thickness of 500 $\mu$ m. Further tests have to be done on thicker strata. Moreover this study confirmed the theory of Bart Schotte, Doctor in electrochemistry. His theory states that reduction starts at the interface of metal/corrosion products.



Reductions have been done on samples of the Musée des Arts et Métiers of Paris during different times, then observed in cross section under scanning electron microscope.

The Pleco has been tested for two different applications. The first is the reduction of corrosion products which are present at the interface of textiles (made in silk or hemp) of lead seals which are always attached to the parchment. A specific treatment in immersion was developed in the Arc'Antique Laboratory to treat these objects. Before treatment, the textile is protected with cyclododecane on approximately 1 cm from metal, the parchment and the rest of textile length were put on sealed polyethylene pouch. However during treatment, reducing corrosion products decrease in size, a new unprotected interface of textile appears and the solution can degrade it, particularly discolor tinted silk. Thus the Pleco has been tested to reduce corrosion products at the interface metal/textile before a treatment in immersion. Indeed, with this method we can protect the textile during treatment without any risk of degradation, then to continue treatment of the rest of lead seal in immersion. Tests have been conducted on lead seal simulations artificially corroded. The good results showed the interest of the use of Pleco as pre-treatment.

The second application is treatment of painted objects which present gaps where corrosion products were developed. It concerns particularly toy soldiers. Some simulations were made painting samples with oil paint and others with glycerophtalic paint, which are used in the toy soldier's field. Scratches were created in the paint. These samples were artificially corroded. Tests showed that corrosion products can be reduced without any degradation of glycerophtalic paint. However, oil paint is degraded. Indeed, because of treatment and voltage applied to the alloy in order to reduce corrosion products, the paint creases. Further tests should be done because the oil paint can be degraded because it is not totally dry.

In view of the good results and in order to apply parameters determined during the previous researches, the lead seal of the Pope Nicolas V's recommendation to the Duke in favor of Cardinal of Estouteville, preserved at Departmental Archives of Loire Atlantique, has been firstly treated with the Pleco. This object had in surface some white compact corrosion products. After having protected the textile interface with cyclododecane (1cm from metal), corrosion products situated all around the textile were reduced with the Pleco. Treatment will be finished in immersion. The textile will be protected again and the textile length and the parchment will be put in a polyethylene pouch. Another treatment test has been conducted on an element of Rattier-Menier's cable for underground phone and telegraph lines, preserved at Musée des Arts et Métiers of Paris. This object shows different parts which constitute a cable. Some parts are made of organic materials. One is in lead. White powdery corrosion products are present on surface. We wanted to reduce them using the Pleco. However, the presence of a varnish put before development of corrosion products limited reduction. Indeed, corrosion products which are on the metal are reduced unlike those which are above and coated with the varnish. This object is a borderline case of treatment. If the complete reduction is wanted, the varnish has to be removed.

## ZUSAMMENFASSUNG

---

Sind präsent, innerhalb der verschiedenen Sammlungen von Museen und Archiven, Objekte aus Blei oder Zinn-Legierungen (PbSn). Diese Objekte sind in Kontakt mit essigsäure Dämpfe aus denen eine aktive Korrosion entstehen kann, ersichtlich aus einem weissen, pulverförmigen Produkt, welches aus Carbonaten und Hydroxycarbonaten von Blei besteht. Früher wurden verschiene chemische Prozedere benützt, um diese verschwinden zu lassen. Seit den 60-er Jahren wurden elektrochemische und elektrolytische Entwicklungen gefördert, um die Korrosionsprodukte durch eine Reduktion zu konsolidieren. Obwohl man gute Ergebnisse fand, standen doch einige Limitierungen in Vordergrund. Die Kompositobjekte konnten nicht in die Flüssigkeit getränkt werden, ohne ein Risiko einzugehen, dass man nicht die anderen Materien « verändert ». Ein Forschungsprojekt hat es jedoch möglich gemacht, dass man eine Reduktion lokalisiert applizieren kann. 2 Jahre lang (2012-2014), wurde das Projekt Saint-Maurice, unter der Leitung von Doktor Christian Degrigny, mit der Assistenz von Romain Jeanneret, von der « Haute Ecole Arc de conservation-restauration de Neuchâtel », Abteilung « Recherche appliquée & Développement » geführt. Das Resultat ist ein elektrolytischer Pinsel, der Pleco. Die Kompositobjekte aus Silber und Silber-vergoldet, welche auch Holz- oder edelsteinen Partikel enthalten, die zu einem Teil des Schatzes von der « Abbaye de Saint-Maurice d'Agaune (Valais) » gehören, wurden so zum 5500 Jahre-Jubiläum restauriert.

Der Pleco hat seine Vorteile bewiesen silberne Objekte nicht verdunkeln zu lassen, und somit will das Labor « Arc'Antique de recherche et de conservation-restauration de Nantes » den Pleco benützen, um die Korrosion welche auf dem Blei und zwei Zinn-Legierungen PbSn5 et PbSn50 präsent ist, zu reduzieren.

Das Analysieren der 3 polierten Legierungen, die in die Natriumsulfat lösung getränkt wurden, die vom Labor, zur Korrosionsreduktion von Blei, als Elektrolyte benützt wurden, hat zuerst gezeigt, dass, formen das Potential  $-0.8V/QSE$  QuecksilbersulfatReferenzelektrode (QSE) für Bleisulfaten,  $-0.7V/QSE$  des zinnsulfaten für Blei/Zinn-Legierungen und  $+1.1V/QSE$  Bleioxyden. Bei einer Stromunterbrechung während einer Reduktion, können die Ierierungen bleisulfaten erzeugen, falls ihre Korrosionspotenziale zwischen ungefähr  $-0.9V/QSE$  und  $-0.8V/QSE$  liegen.

Im Nachhinein, wurden die Behandlungsparameter der Bleikorrosion mit dem Pleco ermittelt, idem man kathodischevoltammetrie auf korrodierte Muster mit essigsäure dampfen realisiert hat. Die Blei-Korrosionsprodukte, welche eine weisse externe pulverartige Schicht bilden, werden zum Potenzial von  $E=-1.5V$  glasartigem Kohlenstoff reduziert. (Elektrode Indikator für den Pleco). Die Zinnoxiden, die sich im Interface mit dem Metal und gemischt mit den Bleioxyden sind, befinden sich bei  $E=-1.9V/GK$ . Versuche haben bestätigt, dass diese Parameter die Korrosionsprodukte reduzieren. Die Behandlung mit dem Pleco wurde mit der Behandlung welche die Immersion benützt verglichen. Die

Reduktionszeit mit dem Pleco ist geringer, ungefähr zwei Mal schneller. Die maximale Dicke der reduzierten Korrosionsprodukte liegt bei etwa 500µm. Versuche auf dickeren Schichten werden ausgeführt werden. Diese Analyse hat ebenfalls die Aussagen vor Bart Schotte, Doktor in Elektrochemie, bestätigt, d.h., dass die Reduktion an der Schnittstelle Metal/Korrosionsprodukt startet. Verschiedene Reduktionen, zu verschiedenen Zeiten, wurden in Paris im « Musée des Arts et Métiers » auf diversen Mustern ausgeführt und dann mittels eines Rasterelektronenmikroskop beobachtet.

Der Pleco wurde für zwei spezifische Applikationen getestet. Die erste, ist die Reduktion von Korrosionsprodukten welche präsent sind bei der Schnittstelle von textilfasern (Textilpartikel aus Seide oder Hanf) bei denen Blasen kommen oder gehen, welche am mit oder nicht pergamenten. Eine spezifische Immersionsbehandlung wurde früher im Labor Arc'Antique definiert, um auf solche Objekte zu arbeiten. Bevor jede Behandlung, wurde textilfasern mit cyclododecan auf cirka 1 cm vom Metal her geschützt, Pergament und der Rest der Länge der textilfasern wurden in Polyethylen Umschläge verschlossen. Während der Behandlung, da sich die Korrosionsprodukte reduzieren, entsteht eine neue Schnittstelle des textilfasern die ungeschützt ist und kann sich degradieren, vor allem verfärben falls die Seide getönt war. Der Pleco wurde somit benützt, um im Vorhinein einer Immersion die Korrosionsprodukte and der Schnittstelle Metal/ textilfasern zu reduzieren. Dieses erlaubt den textilfasern während der Reduktion risikolos Schritt für Schritt zu schützen, und dann den Rest mit der Blase im Bad zu behandeln. Tests auf simuliertent künstlich korrodierten Blasen, haben die Beibützung des Pleco als Vorbehandlung bestätigt.

Die zweite Applikation ist die Behandlung von Objekten, die eine Schicht mehrfarbig besitzen mit einem Fehler, bei dem sich Korrosionsprodukte gebildet haben. Bleisoldate sind oft davon betroffen. Wiederum wurde Simulationen gemacht bei denen einige Muster mit Ölfarbe und andere mit glyptalharzfarben Farbe, die man bei solchen Figuren findet, bemalt wurden. Dann wurden diese « verkratzt », und wurden künstlich korrodiert. Der Versuch hat gezeigt, dass die Korrosionsprodukte bei glyptalharzfarben Farbe reduziert werden können ohne diese zu beschädigen, bei der Ölfarbe jedoch sich diese beschädigen lässt. Die Behandlung und die Spannung die sich im Legierung befindet, provoziert, dass sich die Farbe « faltet ». Weitere Versuche sollten gemacht werden, da dieses Phänomen eventuel auftreten kann wenn die Farbe nicht ganz trocken ist.

Um diese positiven Forschungsergebnisse konkret zu benützen, wurde empfehlungblase von Papst Nicolas V an den Herzog, die in den « Archives départementales de Loire-Atlantique » konserviert ist, schon mal im Vorhinein mit dem Pleco behandelt. Diese hatte auf der Oberfläche eine weisse Schicht Korrosionsprodukte. Nachdem die kommenden und gehenden textilfasern 1 cm vom Metal aus mit cyclododecan geschützt waren, wurden die Korrosionsprodukte an den Schnittstellen der textilfasern mit der Hilfe des Pleco lokal reduziert. Die Behandlung der Reduktion wird in Immersion abgeschlossen, nachdem die textilfasern wiederum geschützt werden und, die Länge der textilfasern und des Pergament in einen Polyethylen Umschlag verschlossen sind. Ein anderer Behandlungsversuch wurde auf einem verstärkten unterirdischen Telegraph- und Telefonkabel von

Rattier-Menier geführt, welches im « Musées des Arts et Métiers de Paris » konserviert ist. Dieses Objekt zeigt in einem Ausschnitt die verschiedenen Elemente, welche diese Art von Kabel bilden. Einige sind natürlichen Ursprungs, eine andere ist aus Blei. Weisse, zerbrechliche Korrosionsprodukte haben sich an der Oberfläche gebildet. Wir wollten diese mit der Hilfe des Pleco's reduzieren. Jedoch hat die Präsenz eines Lacks an der Oberfläche, welcher vor dem Korrodieren des Bleis appliziert wurde, diese Reduktion begrenzt. In der Tat, die Korrosionsprodukte, die sich an der Schnittstelle mit dem Metal befinden, lassen sich reduzieren. Im Gegenteil, ist es nicht der Fall für diese, die sich « oberhalb » befinden, die mit Harz überdeckt sind. Das zeigt eine Begrenzung der Behandlung. Falls man eine komplette Reduktion wünscht, muss der Lack entfernt werden.

# INTRODUCTION

---

Depuis la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, les traitements électrochimiques de réduction des produits de corrosion présents sur les objets métalliques sont appliqués au domaine de la conservation-restauration. Ce type d'intervention nécessite d'immerger la pièce dans un électrolyte (solution conductrice). Cependant celle-ci n'est applicable qu'aux objets entièrement métalliques ou démontables (risque de dégradation des autres matériaux). Face aux problèmes récurrents des pièces composites, diverses recherches ont été entreprises afin de créer un outil, un pinceau électrolytique, permettant de réaliser des électrolyses localisées. Le projet « Saint Maurice » a ainsi été conduit durant deux ans (2012-2014) par le Dr. Christian Degrigny, enseignant-chercheur, assisté par Romain Jeanneret, conservateur-restaurateur, de la division Recherche appliquée & Développement (Ra&D<sup>1</sup>) de la Haute Ecole Arc de Conservation-restauration de Neuchâtel (HE-Arc CR), afin de développer un outil efficace, sûr et abordable. Celui-ci, baptisé le Pleco<sup>2</sup>, a été conçu pour réduire le ternissement de l'argent et argent doré de pièces composites (âme en bois, gemmes) du trésor de l'Abbaye de Saint-Maurice d'Agaune (Valais). Ces interventions de conservation-restauration font parties des travaux entrepris pour le jubilé des 1500 ans d'existence de l'Abbaye en 2015 et pour leur exposition temporaire au Musée du Louvre du 14 mars au 16 juin 2014.

Le Pleco ayant ainsi fait ses preuves pour le traitement du ternissement de l'argent, le Laboratoire Arc'Antique de recherche et de conservation-restauration (Nantes) a souhaité éprouver l'outil pour la réduction localisée des carbonates présents sur les objets en plomb et alliages plomb-étain (PbSn). Comme dans le cas des pièces argentifères, certaines en plomb ne peuvent être traitées par immersion car elles sont fixées sur des éléments indémontables, comportent des éléments de textiles (bulles attachées aux parchemins) ou encore sont peintes (figurines). Dans le cadre de cette étude, les deux derniers types d'objets seront plus particulièrement abordés.

Ce travail de mémoire présente ainsi les recherches menées au sein de ce laboratoire afin d'évaluer puis adapter le Pleco pour le traitement localisé des alliages de plomb. Il se divise en quatre parties, au terme desquelles une synthèse/discussion et une conclusion sont apportées. La première est consacrée à l'état de l'art. Sont abordés notamment les caractéristiques physiques et chimiques du plomb et de l'étain, leur utilisation, leur corrosion; puis les traitements de conservation-restauration des objets en plomb. La seconde partie présente le développement du Pleco et la fabrication d'un exemplaire à Nantes. La troisième section traite de la définition des paramètres de traitements de réduction avec le Pleco des produits de corrosion, au moyen d'échantillons en plomb et PbSn corrodés artificiellement. Une fois les paramètres définis, des tests sont réalisés sur des échantillons simulant

---

<sup>1</sup> Les abréviations sont définies à la première occurrence. La liste complète est présente en p.126.

<sup>2</sup> Nous utiliserons dans la suite du travail, le nom Pleco pour désigner le pinceau électrolytique développé par l'équipe de recherche de la HE-Arc CR.

des bulles rattachés à des lacs\*<sup>3</sup> en vue du traitement de l'interface métal/textile, puis sur d'autres présentant une peinture lacunaire. La dernière partie est consacrée à l'application du Pleco sur des objets répondant aux problématiques étudiées. Un glossaire et des annexes complètent ce dossier.

---

<sup>3</sup> Les termes suivis d'un astérisque sont définis dans le glossaire p.127.

## PARTIE I. ETAT DE L'ART

Cette partie consiste en une synthèse bibliographique permettant de replacer la nécessité d'une recherche sur le traitement localisé des produits de corrosion du plomb et des alliages PbSn à l'aide du Pleco.

### 1. LE PLOMB ET L'ÉTAİN

#### 1.1. Caractéristiques physiques et chimiques

Le plomb et l'étain font partie des sept premiers métaux exploités par l'Homme. Leurs principales caractéristiques physiques et chimiques sont résumées au moyen du tableau 1.

| <i>Tableau 1 : Caractéristiques du plomb et de l'étain</i> |   |   |
|--|---|---|
|  | <b>Plomb</b><br><i>symbole chimique Pb</i>  | <b>Étain</b><br><i>symbole chimique Sn</i>  |
| <b>Caractéristiques physiques</b>                          |   |   |
| <i>Aspect</i>  | Argent brillant après la coulée, puis gris/gris blanc par formation de produits de corrosion à l'air <sup>4</sup> | Argent brillant après la coulée, puis gris mat par formation d'oxydes d'étain à l'air |
| <i>Masse atomique</i>                                      | 207.19u   | 118.7u  |
| <i>Numéro atomique</i>                                     | 82  | 50  |
| <i>Système cristallin<sup>5</sup></i>                      | Cubique   | Quadratique   |
| <i>Point de fusion</i>                                     | 327.42°C  | 231.9°C   |
| <i>Point d'ébullition</i>                                  | 1740°C  | 2270°C  |
| <i>Dureté (échelle de Mohs)<sup>6</sup></i>                | 1.5<br>Le plus tendre des métaux  | 1.7   |
| <i>Malléabilité</i>  | Très malléable  | Très malléable  |
| <i>Ductilité*</i>  | Haute ductilité   | Haute ductilité   |
| <i>Cristallisation</i>                                     | Le plomb recristallise à température ambiante <sup>7</sup>  | L'étain recristallise à température ambiante <sup>8</sup> .                           |

<sup>4</sup> Blaskett et Boxall, 1990, p.13.

<sup>5</sup> Pourbaix, 1963, p.476 et 486.

<sup>6</sup> Quantum. L'encyclopédie gratuite [en ligne].

<sup>7</sup> Blaskett et Boxall, 1990, p.128.

<sup>8</sup> Shreir (ed), 1963, p.4.93.

| <b>Caractéristiques chimiques</b>         |   |  |
|---|---|--|
| <i>Isotopes naturels</i>                  | 204Pb, 206Pb, 207Pb et<br>208Pb <sup>9</sup>  | 116Sn, 118Sn et 120Sn <sup>10</sup>  |
| <i>Résistance aux acides et aux bases</i> | Sensible à l'acide nitrique, hydracides et organiques<br>Résistance à l'acide phosphorique, chromique, sulfurique et sulfureux <sup>11</sup><br>Faible résistance aux bases <sup>12</sup> | Pratiquement pas attaqué à froid par les acides et les bases<br>Sensible aux acides nitrique, sulfurique et chlorhydrique chauds <sup>13</sup> |
| <i>Nombres d'oxydation<sup>14</sup></i>   | +2<br>+4<br>-2  | +2<br>+4<br>-2   |

Ces métaux ont des caractéristiques physiques proches. Les alliages permettent notamment d'augmenter la dureté de l'alliage.

Le plomb est un métal dangereux (cancérogène) pour l'Homme sous forme de vapeur et de petites particules pouvant être inhalées (Annexe<sup>15</sup> A1 p.5). Il convient de se protéger, en portant des gants et une blouse ; éviter la dispersion des produits de corrosion, de boire ou manger dans l'atelier et de se laver les mains (même avec les gants une contamination est possible).

## **1.2. Mise en forme et utilisation**

### *1.2.1. Le plomb*

Les techniques de mise en forme des métaux ont peu évolué depuis celles utilisées par les premiers artisans, certaines s'étant industrialisées. Le plomb peut être mis en œuvre aisément à chaud par moulage du fait de son bas point de fusion (327.42°C). Étant tendre, malléable et ductile, il peut être façonné à froid par emboutissage à la main\* ou au tour\*, estampage\*, découpage à partir de tôle laminée.

<sup>9</sup> Garnier, 2005, p.69.

<sup>10</sup> Futura Matière [en ligne].

<sup>11</sup> Caillierie et Wilmotte. *Plomb et alliage de plomb*, p.3 [en ligne].

<sup>12</sup> Ibidem.

<sup>13</sup> Encyclopédia Universalis [en ligne].

<sup>14</sup> Turgoose, sd, p.15.

<sup>15</sup> Les annexes seront dans la suite du document mentionnées comme suit A pour annexe suivi de son numéro et page.



L'histoire de l'utilisation du plomb par l'Homme débute il y a 8500 ans. Des éléments d'objets décoratifs ont été retrouvés en Turquie sur le site de Catalhoyuk<sup>16</sup>. Ceci s'explique par les propriétés de ce métal (malléable et point de fusion bas). Par la suite, les égyptiens et les Hébreux l'ont employé « pour colorer et émailler des céramiques, lester des hameçons, sceller des amphores, produire des fards, du « Kohl » (de 4000 à 2000 ans avant notre ère)<sup>17</sup> ». Au sein des ruines de Babylone, des éléments architecturaux en pierre maintenus par des crampons de fer scellés au plomb ont été retrouvés<sup>18</sup>. Son usage s'est prolongé aux époques grecque et romaine, en particulier pour l'adduction de l'eau (Photo 1), la protection des coques de bateaux, la réalisation de sarcophages. Au Moyen-âge, les bulles attachées à des lacs pour sceller et certifier des documents écrits et les profilés des vitraux<sup>19</sup> sont en plomb. Dans le domaine militaire, il sert à la fabrication des cartouches ; dans les arts, à la réalisation de fontaines, statues ; en horlogerie comme poids (Photo 2). Aujourd'hui, les accumulateurs (batterie) et les systèmes de protection contre les rayonnements radioactifs et électromagnétiques sont les principaux emplois du plomb. Il est aussi utilisé sous forme d'oxyde pour la production d'émail et de cristal et pour la fabrication de peinture. Le plomb peut être allié avec l'étain (cf. § suivant), et d'autres métaux en agissant comme lubrificateur pour l'aluminium et le laiton, agent durcissant pour l'antimoine et l'arsenic, comme fondant pour l'argent<sup>20</sup>.



Photo 1 : Tuyaux en plomb de termes romains de Bath, Angleterre



Photo 2 : Chronomètre de marine de Berthoud (1782). La partie inférieure grise servant de poids est en plomb

<sup>16</sup> Schotte, 2007, p.3.

<sup>17</sup> La fonderie. Dossier pédagogique, p.18 [en ligne].

<sup>18</sup> Encyclopédie Larousse en ligne [en ligne].

<sup>19</sup> Ibidem.

<sup>20</sup> Blaskett et Boxall, 1990, p.71 à 83.

### 1.2.2. Alliage plomb-étain

De par le contexte notre étude, notre intérêt se porte sur l'alliage du plomb avec l'étain. Suivant la concentration en étain (>70%), on parlera de Pewter pour les périodes anciennes et développé à partir du Moyen-Age. Dans notre cas, des alliages à concentration en étain plus faible seront étudiés. Ils sont utilisés pour la fabrication de :

- enseignes de pèlerinages (Photo 3), jetons, médailles
- figurines peintes (« soldats de plomb »)
- brasure tendre à bas point de fusion (environ 180°C)
- paliers
- manufacture de câbles.



Photo 3 : Enseigne de pèlerin, Saint-Georges tuant le dragon (XIV<sup>e</sup> siècle)

© Gérard Blot, Musée du Moyen-Age de Cluny, Paris

### 1.3. Microstructure des alliages PbSn

Le plomb et l'étain sont alliés afin d'augmenter leur résistance mécanique et pour créer un alliage à bas point de fusion (utile pour les brasures et objets moulés).

L'étude du diagramme de phase PbSn permet d'appréhender sa microstructure en fonction de la température et de sa composition. Cet alliage présente une solubilité partielle avec un eutectique. Autrement dit, la solubilité de l'étain dans le plomb, et réciproquement, augmente en même temps que la température jusqu'au point eutectique<sup>21</sup>. Il correspond au passage de la phase liquide à une phase solide contenant 61.9%<sup>22</sup> d'étain à 183°C. A cette température, la proportion maximale d'étain solide dissous dans le plomb est de 19.1%, tandis que celle du plomb solide dissous dans l'étain est de 2.5%. A température ambiante ces métaux sont miscibles à une très faible proportion d'étain d'environ 1.9%.

Quatre alliages PbSn sont présentés et contiennent (Fig.1) :

1. Entre 0 et 1.9% d'étain (C1)
2. Entre 1.9 et 19.1% (C2)
3. Entre 19.1 et 61.9% (C3)
4. 61.9% d'étain (C4).

Les trois premiers sont nommés alliages hypoeutectiques et le dernier, eutectique.

<sup>21</sup> Scott, 1991, p.12.

<sup>22</sup> Sauf mention contraire les pourcentages sont donnés en masse.

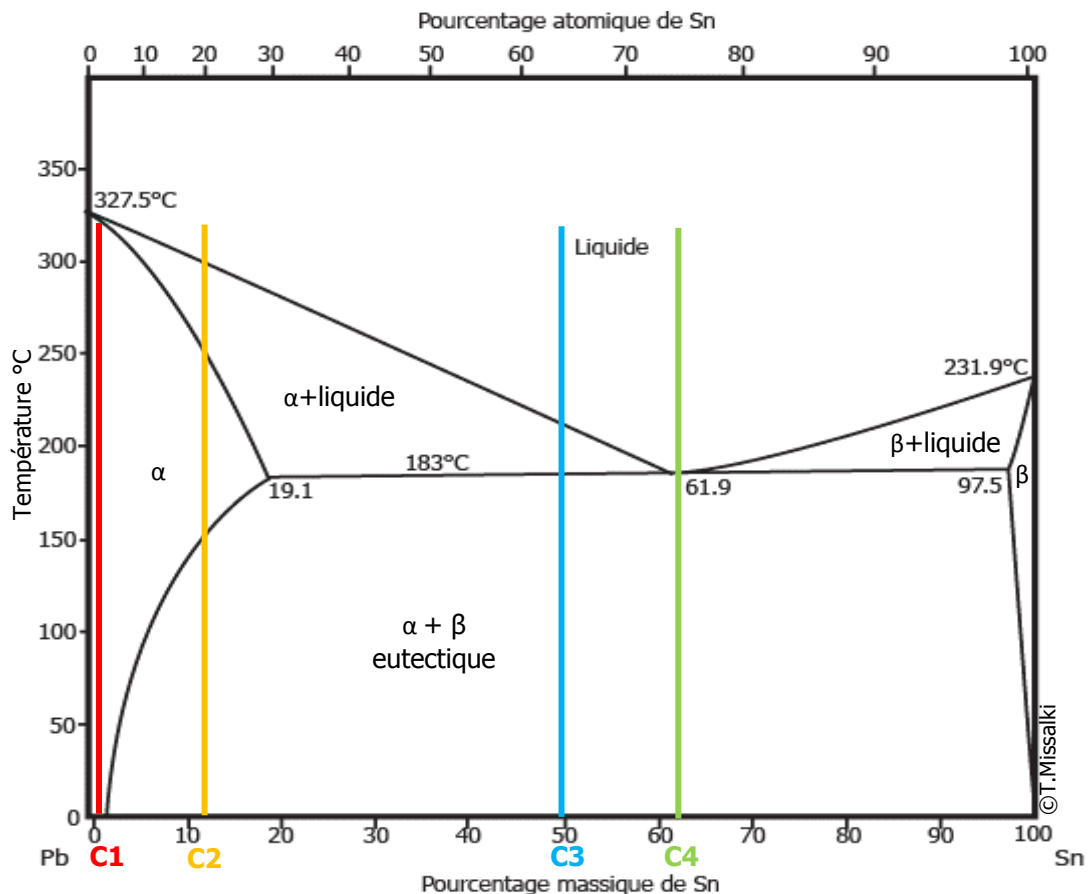


Figure 1 : Diagramme d'équilibre du système PbSn et position des quatre alliages considérés

### Alliage PbSn 0 à 1.9% (C1)

D'après l'étude du diagramme d'équilibre PbSn (A2 p.7), la microstructure de l'alliage de composition C1 (Fig.2) à température ambiante, est faite de phase\*  $\alpha$  riche en plomb sous forme de dendrites si l'alliage est coulé, ou de grains dans le cas d'un traitement thermique ou mécanique ultérieur. Néanmoins, ces métaux recristallisant à température ambiante, il est très difficile de pouvoir observer une structure dendritique.

Nous ne considérerons pas ici le changement allotropique de l'étain à 13.2°C, s'agissant de cas exceptionnel<sup>23</sup>.

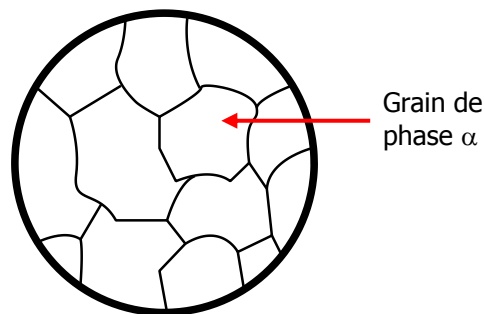


Figure 2 : Schéma de la microstructure d'un alliage PbSn 0 à 1.9% à température ambiante

<sup>23</sup> L'étain a la particularité de subir une transformation allotropique à 13,2°C. Il s'agit d'une transition de la phase  $\beta$  métallique (étain blanc) en phase  $\alpha$  poudreuse (étain gris). MacLeod, Ian. « The decay and conservation of museum objects of tin ». In: Studies in conservation. Volume 50. IIC, Londres, 2006, p.2.

### Alliage PbSn 1.9 à 19.1% (C2)

Dans le cas de l'alliage de composition C2 (Fig.3 et A2 p.8), deux phases sont en présence : une  $\alpha$  riche en plomb formée en premier et une  $\beta$  riche en étain se développant postérieurement. La microstructure à température ambiante est soit dendritique, soit granulaire (cf.C1). La phase  $\beta$  se trouve au niveau des zones interdendritiques ou intergranulaires.

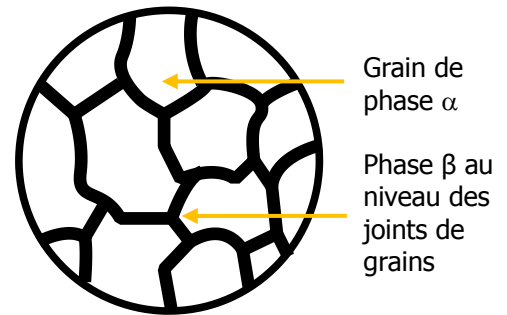


Figure 3 : Schéma de la microstructure d'un alliage PbSn 1.9 à 19.1% à température ambiante

### Alliage PbSn 19.1 à 61.8% (C3)

A température ambiante, l'alliage de composition C3 (Fig.4 et A2, p.9) consiste en une phase  $\alpha$  proeutectique riche en plomb (80.9%) et une seconde de composition eutectique  $\alpha+\beta$  (38.1% de plomb). La phase  $\alpha$  est structurée en dendrites ou en grains. Cette phase s'enrichit en étain du cœur jusqu'au joint de grain ou à la zone interdendritique. La phase eutectique a une structure lamellaire et sa proportion diminue au fur et à mesure que l'on s'éloigne -en deçà ou au-delà- du taux de 38.1% de plomb.

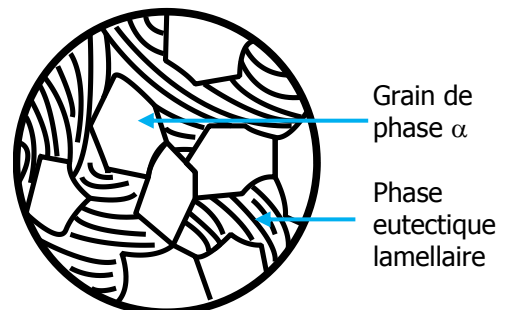


Figure 4 : Schéma de la microstructure d'un alliage PbSn 19.1 à 61.8% à température ambiante

### Alliage PbSn61.8<sup>24</sup> (C4)

La microstructure de l'alliage de composition eutectique C4 contenant 61.8% d'étain (Fig.5 et A2 p.11) consiste en une structure lamellaire à température ambiante.

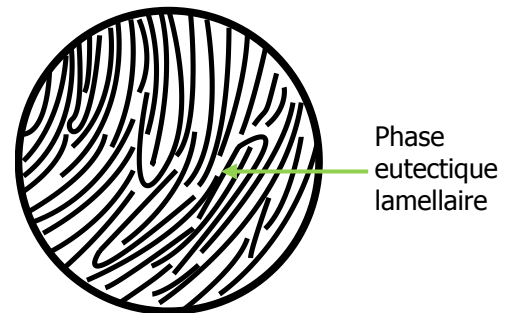


Figure 5 : Schéma de la microstructure d'un alliage Pb-Sn 61.8% à température ambiante

Dans la suite de notre travail, deux alliages contenant 5 et 50% d'étain sont considérés et correspondent à deux microstructures différentes. Le premier comporte des grains de phase  $\alpha$  et une  $\beta$  interstructurelle (C2). Le second est fait de grains phase  $\alpha$  et d'un eutectique lamellaire (C3).

<sup>24</sup> La composition des alliages est indiquée de la manière suivante : Élément majoritaire suivi de l'élément minoritaire avec son pourcentage. A titre d'exemple l'alliage plomb-étain contenant 5% d'étain est noté PbSn5.



### 1.4.2. Corrosion active du plomb

La corrosion du plomb devient active lorsque ce dernier se trouve en présence d'acides organiques, et plus particulièrement acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), formique ( $\text{HCOOH}$ ), plus rarement propionique ( $\text{CH}_3\text{C}_2\text{OOH}$ ). Sur le plomb, il y a une compétition entre l'acide acétique et formique. Le premier tend à former une couche blanche, le second une noire<sup>28</sup>. Cet agent de corrosion peut provenir de plusieurs sources, notamment les matériaux proches ou en contact avec le plomb. Dans le cadre muséal, il peut s'agir des matériaux constitutifs de l'objet, des vitrines ou des éléments de stockage. Certaines essences de bois en émettent de grandes quantités, à l'exemple du chêne. L'acide provient de l'hydrolyse du groupe acétyle des esters présents dans l'hémicellulose constituant un tiers des hydrates de carbone du bois<sup>29</sup>. Les couches de peinture, les papiers ou encore les adhésifs peuvent aussi dégager des acides organiques. Ces émissions sont proportionnelles à l'augmentation de l'humidité relative et de la température<sup>30</sup>.

Dans une atmosphère humide, ces vapeurs d'acides condensent sur les couches de corrosion constituées d'hydroxycarbonates et carbonates de plomb<sup>31</sup> plus ou moins épaisses suivant l'ancienneté du matériau et la durée de son exposition aux agents corrosifs (Fig.8<sup>32</sup>). La présence d'oxydes ralentie néanmoins le développement de la corrosion active<sup>33</sup>.

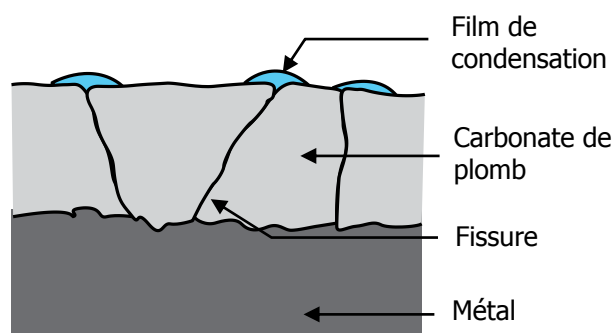


Figure 8 : Etape 1 de la corrosion

La réaction chimique suivante conduit à la formation d'acétate de plomb et à la dissolution des produits de corrosion protecteurs (Fig.9).

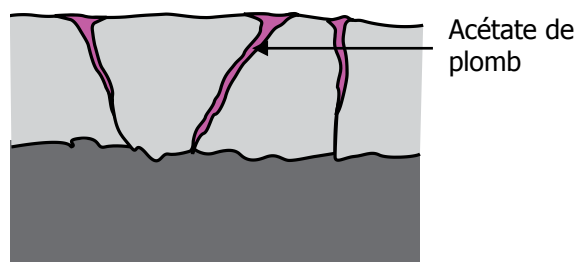
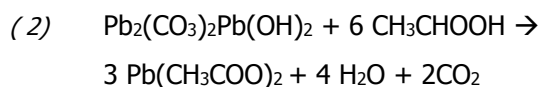


Figure 9 : Etape 2 de la corrosion

<sup>28</sup> Tétreault *et al*, 2003, p.245.

<sup>29</sup> Gibson et Watt, 2009, p.1.

<sup>30</sup> Ibidem, p.7

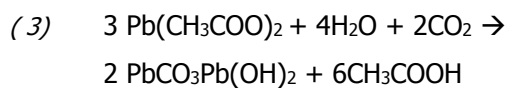
<sup>31</sup> Degriigny et Le Gall, 1999, p. 158.

<sup>32</sup> Les figures sont tirées de Degriigny et Le Gall, 1999, p157 à 169.

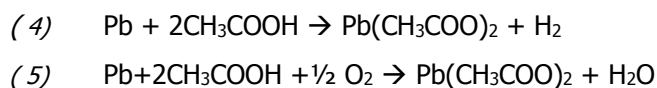
<sup>33</sup> Tétreault *et al*, 1998, p.23.

Il pénètre au niveau des défauts et craquelures des anciennes strates de corrosion et atteint la partie supérieure du métal (Fig.10) jouant alors le rôle de l'anode et les produits de corrosion celui de la cathode. Le plomb est alors oxydé en ion  $Pb^{2+}$ . Des piqûres peuvent se former dues à la présence d'inclusions métalliques avec un potentiel de corrosion différent.

Les produits de corrosion dissous, l'acétate de plomb se combine avec l'eau et le  $CO_2$  de la réaction 2. Les réactions sont alors les suivantes :



La couche inférieure ne contient pas que des carbonates de plomb mais également des acétates de plomb formés après la cristallisation de l'électrolyte. Les nouveaux produits de corrosion étant plus volumineux que le métal ou les oxydes, ils soulèvent les anciens produits de corrosion et les détachent (Fig.11). Lors de la réaction 3, il se forme de l'acide acétique, qui peut à nouveau attaquer le métal selon les réactions :



Il s'agit donc d'un processus cyclique conduisant à une déformation et à la perte totale du plomb si aucune intervention n'est entreprise. La limite de la surface d'origine est la première affectée par cette dégradation. Il est nécessaire de ralentir au maximum la corrosion. Certains facteurs favorisent le développement de la corrosion active comme la présence de fer ou de zinc sous forme d'impuretés<sup>34</sup>.

#### 1.4.3. Corrosion de l'étain

Quelle que soit l'ancienneté de l'objet en étain, « on trouve en surface une couche relativement dense et riche à base de  $SnO_2$  sous laquelle apparaissent des couches de  $SnO$

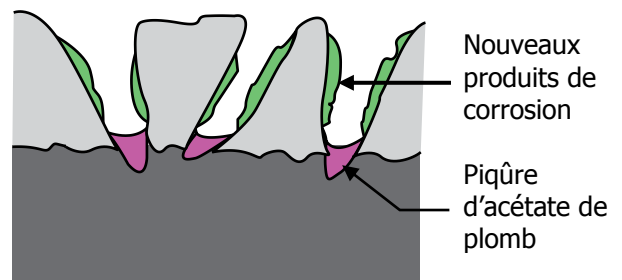


Figure 10 : Etape 3 de la corrosion

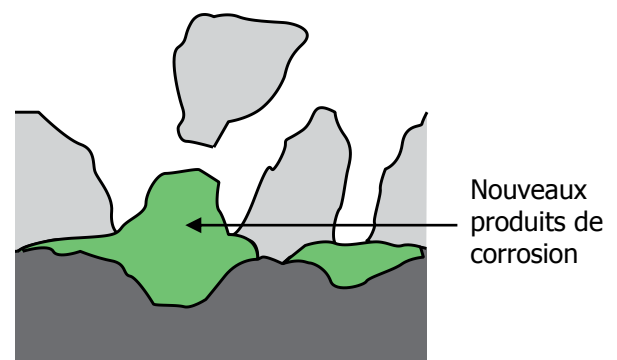
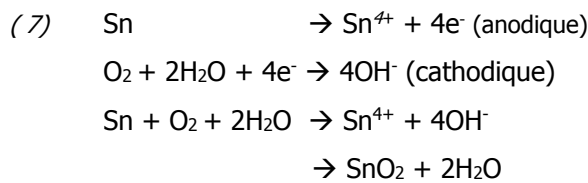
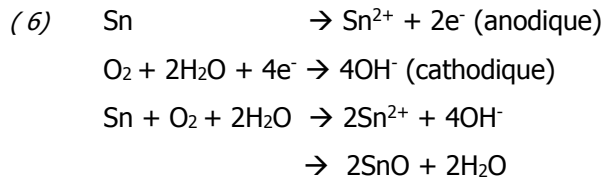


Figure 11 : Etape 4 de la corrosion

<sup>34</sup> Tétreault *et al*, 1998, p.23.

*pulvérulentes*<sup>35</sup>». Le diagramme de Pourbaix (Fig.12-13) montre que dans le domaine de stabilité de l'eau, ce métal se passive en formant un film de ces composés selon les réactions :



Néanmoins dans les régions très acides (pH<0) et très alcalines (pH>13), l'étain se corrompt.

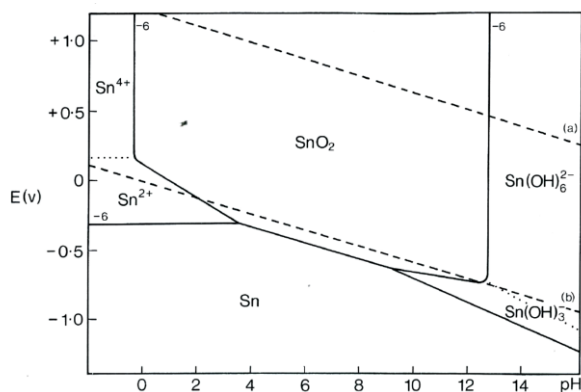


Figure 12 : Diagramme de potentiel-pH pour le système Sn-H<sub>2</sub>O ; Sn<sup>2+</sup> = 10<sup>-6</sup>M, T°C= 25°C

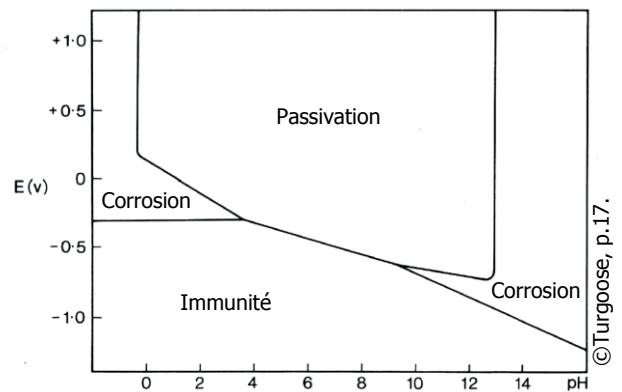


Figure 13 : Diagramme de potentiel-pH pour le système Sn-H<sub>2</sub>O simplifié

Son oxydation à l'air sec est lente. Elle est accélérée en présence d'humidité et peut causer une coloration jaune<sup>36</sup>. Le sulfure d'hydrogène, le dioxyde de soufre et d'autres acides à faible concentration comme l'acide acétique et formique, ne ternissent pas l'étain<sup>37</sup>. Cependant si elle est élevée, ils peuvent l'attaquer et le dioxyde de soufre peut former un ternissement sulfuré.

#### 1.4.4. Corrosion de l'alliage PbSn

Dans le cas des alliages PbSn, les premiers oxydes formés sont ceux de l'étain quel que soit son pourcentage. Ceux du plomb se développent une fois que l'étain métallique est amoindri en surface<sup>38</sup>.

La présence d'étain dans du plomb a pour effet d'inhiber le développement des produits de corrosion active. A titre d'exemple, une étude menée sur la corrosion atmosphérique d'orgues historiques a montré que ceux possédant des tuyaux contenant 3.9% d'étain n'ont pas développé de

<sup>35</sup> Degriigny, 2000, p.27 (non publié).

<sup>36</sup> Shreir (ed), 1963, p.4.96.

<sup>37</sup> Ibidem.

<sup>38</sup> Brusic *et al*, 1991, p.513.



produits de corrosion type carbonate de plomb en présence de vapeur d'acide acétique, contrairement à celui dont le pourcentage était de 0.2%<sup>39</sup>. La corrosion du plomb décroît avec l'augmentation du pourcentage d'étain<sup>40</sup>. Ceci est dû au fait qu'à partir de 3.5% d'étain, il se forme des oxydes stanniques<sup>41</sup>. La corrosion de l'alliage PbSn est similaire au plomb pur si le pourcentage d'étain est de l'ordre de 2% et diminue avec l'augmentation de son pourcentage. A l'inverse, du plomb dans un alliage SnPb favorise sa dégradation.

## 2. PRINCIPES ELECTROCHIMIQUES

Afin de faciliter la lecture de la suite de ce travail consacré plus spécifiquement aux traitements électrochimiques du plomb et alliages PbSn, nous souhaitons définir ici le montage et les mesures utilisés dans le domaine de l'électrochimie. Celle-ci permet notamment d'étudier le comportement d'un alliage en contact avec une solution, déterminer et appliquer les paramètres de traitement de réduction des produits de corrosion.

### 2.1. Montage électrochimique

Le montage, qu'il soit réalisé dans le cadre de la détermination de paramètres de traitement de réduction ou de leurs applications, comprend trois électrodes plongées dans une solution conductrice appelée électrolyte dont le choix s'effectue en fonction du métal considéré, et nécessite un apport de courant :

- l'objet constituant l'électrode de travail est relié au pôle cathodique d'un générateur de tension ou à l'électrode de travail d'un potentiostat<sup>42</sup>.
- la contre-électrode est reliée au pôle anodique du générateur de tension ou de la contre-électrode du potentiostat. Il en existe différents types : plomb, acier inoxydable, platine.
- l'électrode de référence permet d'avoir un contrôle sur les réactions en mesurant la différence de potentiel entre elle et l'objet. Son potentiel est donné par rapport à l'électrode standard à l'hydrogène et reste inchangé quelle que soit la solution utilisée. Une électrode indicatrice, telle le carbone vitreux, peut être utilisée et a un potentiel stable mais dépendant de la solution.

Dans le cadre d'un traitement de réduction de produits de corrosion, la contre-électrode fournit les électrons nécessaires lors d'une réaction d'oxydation :  $M_1 \rightarrow M_1^{n+} + ne^-$ . Ils sont consommés par l'objet pour réduire les produits de corrosion:  $M_2^{n+} + ne^- \rightarrow M_2$  (Fig.14).

---

<sup>39</sup> Chiavari *et al*, 2008, p.2452.

<sup>40</sup> Ibidem, p.2454.

<sup>41</sup> Brusich *et al*, 1991, p.514.

<sup>42</sup> «un potentiostat mesure la différence de potentiel entre les électrodes de travail (ET) et de référence (Réf) d'une cellule à trois électrodes, fait passer un courant  $I_c$  dans la cellule par l'intermédiaire de la contre électrode (CE) et mesure le courant à l'aide de la chute ohmique aux bornes de la résistance  $R_m$ ». Tiré de Techniques d'analyses électrochimiques pour l'étude de la corrosion [en ligne].

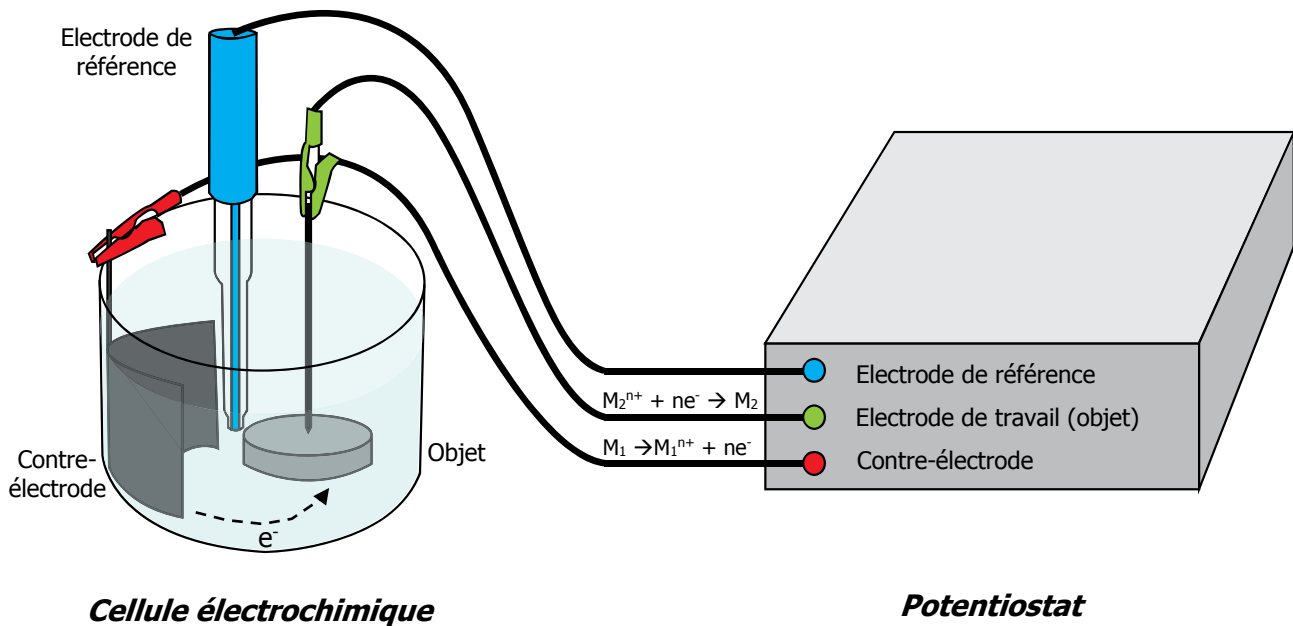


Figure 14 : Schéma d'un exemple de montage électrolytique pour la réduction de produits de corrosion (Les électrodes sont plongées dans l'électrolyte)

A partir de ce montage, trois types de mesures électrochimiques peuvent être réalisés. Un exemple de tracé obtenu avec chaque mesure est donné.

## 2.2. Suivi du potentiel de corrosion (ou d'abandon) en fonction du temps

Le potentiel de corrosion, exprimé en volt, est une grandeur couramment utilisée en électrochimie, caractérisant le comportement électrochimique d'un métal en contact avec un liquide. Il se définit comme la tension d'un métal ou alliage mesurée par rapport à une électrode de référence, en l'absence de courant<sup>43</sup> et en présence d'un électrolyte. Chaque matériau a un potentiel caractéristique en fonction du pH de la solution et peut être suivi au cours du temps  $E_{corr} [V] = f(t)[s]$ . Cependant la réciproque n'est pas vraie. En effet, la valeur du potentiel peut être la même pour plusieurs alliages. Une augmentation du potentiel de corrosion traduit un comportement de passivation (Fig.15), tandis que sa diminution correspond à une oxydation.

<sup>43</sup> Grosfogeat et Colon, 2009-2012 [en ligne].

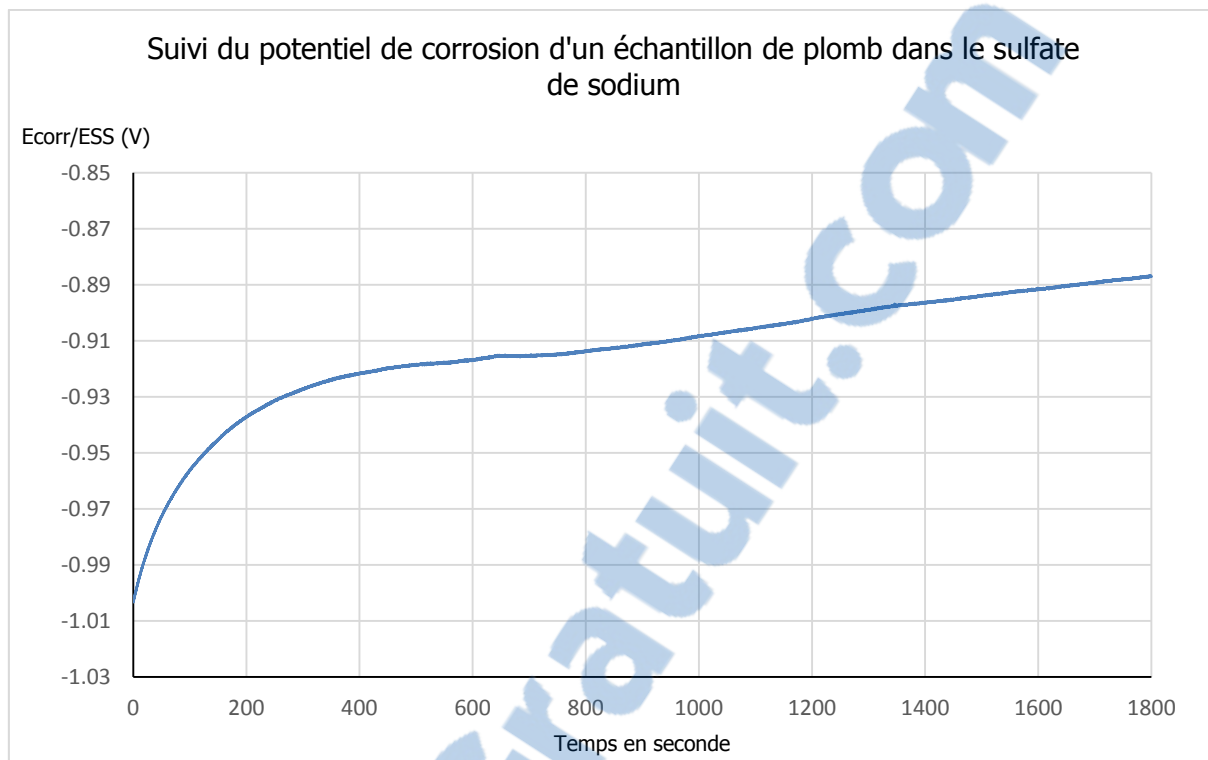


Figure 15 : Exemple du suivi du potentiel de corrosion du plomb dans le  $Na_2SO_4$  (0.1M) par rapport à l'électrode de référence au sulfate mercurieux saturée au  $K_2SO_4$  ESS\* en immersion. Le plomb se passive dans la solution.

### 2.3. Voltammétrie correspondant à la densité de courant en fonction du potentiel

Le potentiel  $E$  est la mesure de la différence de tension entre l'objet et celle de référence  $i[mA/cm^2]=f(E)[V]$ . Le principe est d'effectuer un balayage d'un potentiel  $A$  à un potentiel  $B$  et de mesurer au cours du temps les variations de courant  $[I]$ . « *Les courbes intensité-potentiel traduisent le comportement cinétique des systèmes rédox puisqu'elles donnent l'évolution du courant, donc de la vitesse de réaction pour les différentes valeurs de potentiel*<sup>44</sup>». Ici, ces courbes sont utilisées pour déterminer dans le domaine cathodique le potentiel de réduction des produits de corrosion des échantillons et dans le domaine anodique celui d'oxydation des produits de corrosion pouvant se former (Fig.16). Une augmentation de densité de courant correspond à une oxydation et une diminution à une réduction. La réaction débute à la valeur correspondant à l'intersection de la tangente de la courbe du pic et de l'axe des abscisses. La vitesse de la réaction est la plus importante au sommet du pic.

<sup>44</sup> Lefrou *et al*, 2013, p.85.

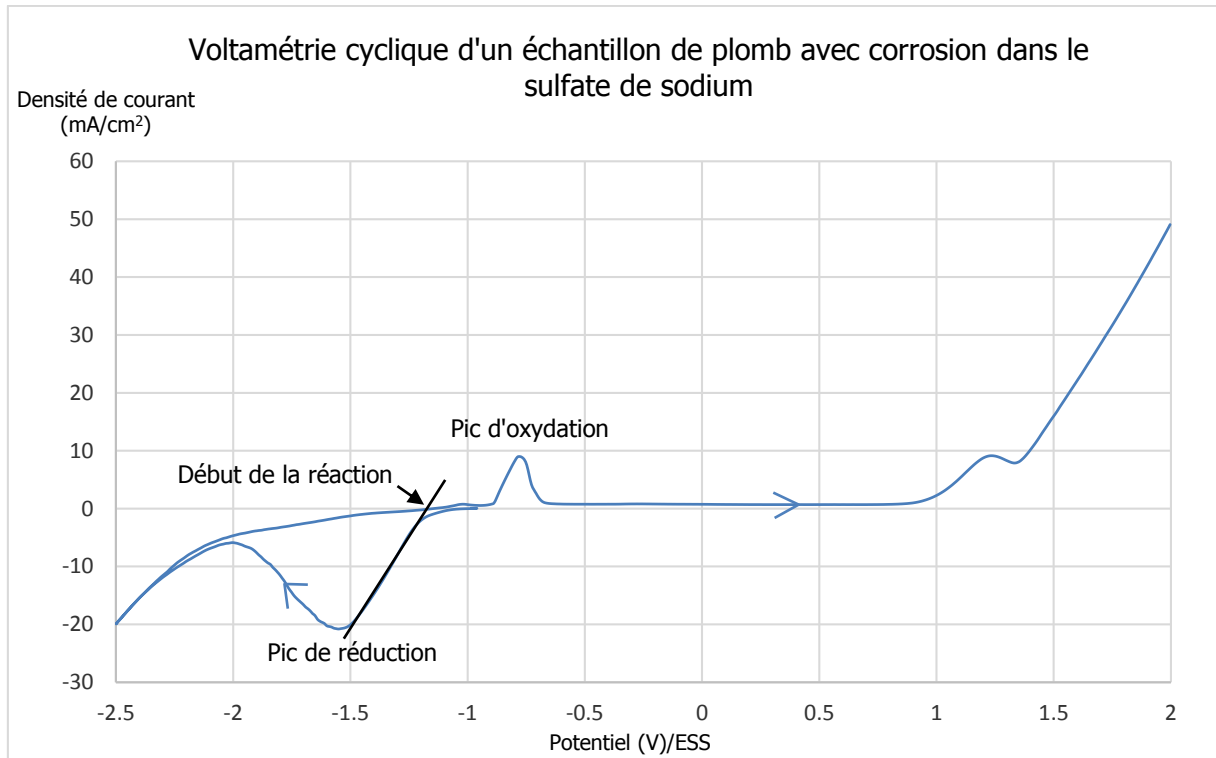


Figure 16 : Exemple d'une voltammétrie cyclique du Plomb corrodé dans le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.5M) en immersion. Le potentiel est donné par rapport à ESS.

#### **2.4. Chronoampérométrie à un potentiel donné correspondant à la densité de courant en fonction du temps**

Une tension est imposée à l'objet durant un certain temps  $i[\text{mA}/\text{cm}^2]=f(t)[\text{s}]$ . Elle correspond soit au potentiel de réduction des produits de corrosion à réduire ou au potentiel d'oxydation des produits à former. Le courant évolue alors en fonction du temps :

- il augmente lors d'une réduction car les produits de corrosion isolants limitaient le passage du courant (Fig.17) (cas d'un traitement de réduction)
- il diminue lors d'une oxydation car une couche de produits de corrosion isolante est formée.

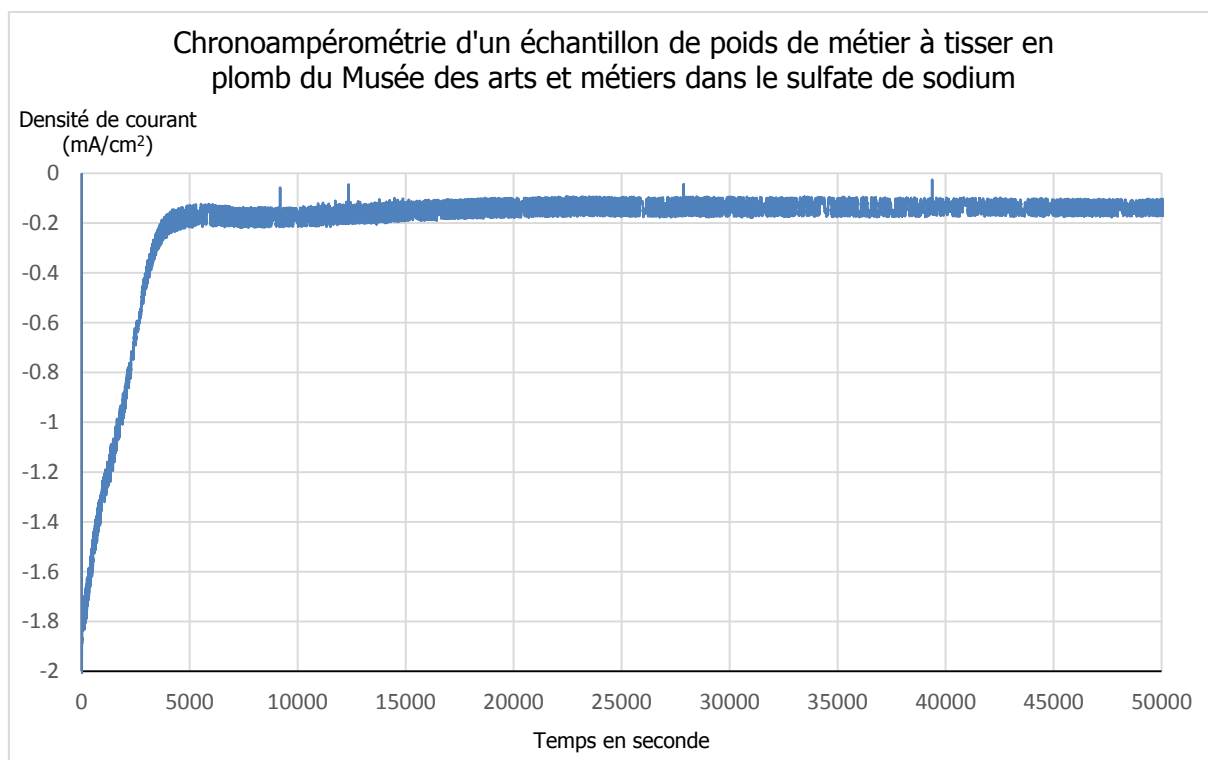


Figure 17 : Exemple d'une chronoampérométrie de réduction des produits de corrosion d'un échantillon de poids de métier à tisser du Musée des arts et métiers dans du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en immersion. Le potentiel appliqué est de  $-1.3\text{V/ESS}$ .

### 3. LES TRAITEMENTS DES OBJETS EN PLOMB PRESENTANT DE LA CORROSION ACTIVE

Les traitements de conservation-restauration des objets en plomb corrodés en présence d'acide acétique se divisent en trois catégories : électrochimique, mécanique et chimique. Ceux-ci ont pour objectifs de réduire ou éliminer les produits de corrosion de surface. La difficulté est que les décors se trouvent dans bien des cas au sein même des produits de corrosion.

#### 3.1. Traitements électrochimiques et électrolytiques

##### 3.1.1. Traitement en immersion

A partir de la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, les traitements électrochimiques sont utilisés. Le terme électrochimique fait référence à une réaction durant laquelle se produit un échange d'électrons sans apport de courant. A cette époque, le potentiel du métal n'est pas contrôlé et les réactions ne sont pas suivies au cours du temps. Rathgen propose de placer les objets dans une solution d'acide nitrique dans laquelle se trouvent des granules de zinc. Ce dernier ayant un potentiel de corrosion inférieur à celui du plomb, il se corrode et fournit des électrons au plomb. Les produits de corrosion

doivent alors se réduire. Si cela semble fonctionner, il s'agit en réalité plus de l'action de l'acide nitrique qui dissout les produits de corrosion que de leur véritable réduction<sup>45</sup>.

Les techniques électrolytiques par imposition d'une tension se développent à partir de 1960<sup>46</sup>. La mesure du potentiel de l'objet pour contrôler son comportement ou définir les conditions de traitement appropriées, est mentionnée à la fin des années 1980. Auparavant, les réactions n'étaient pas suivies, ni maîtrisées. La division Valectra d'Electricité de France a joué un rôle primordial dans le développement de la recherche en électrochimie appliquée au patrimoine<sup>47</sup>.

Le traitement de réduction électrolytique consiste à opérer en mode potentiostatique c'est-à-dire à potentiel constant, correspondant à celui de la réduction des carbonates de plomb. On impose ce potentiel, qui est de -1.3V par rapport à l'électrode de référence au sulfate mercurique saturée au  $K_2SO_4$  (ESS) et l'on suit l'évolution du courant au cours du temps. Le montage (Photo 4) est celui décrit en p.28.

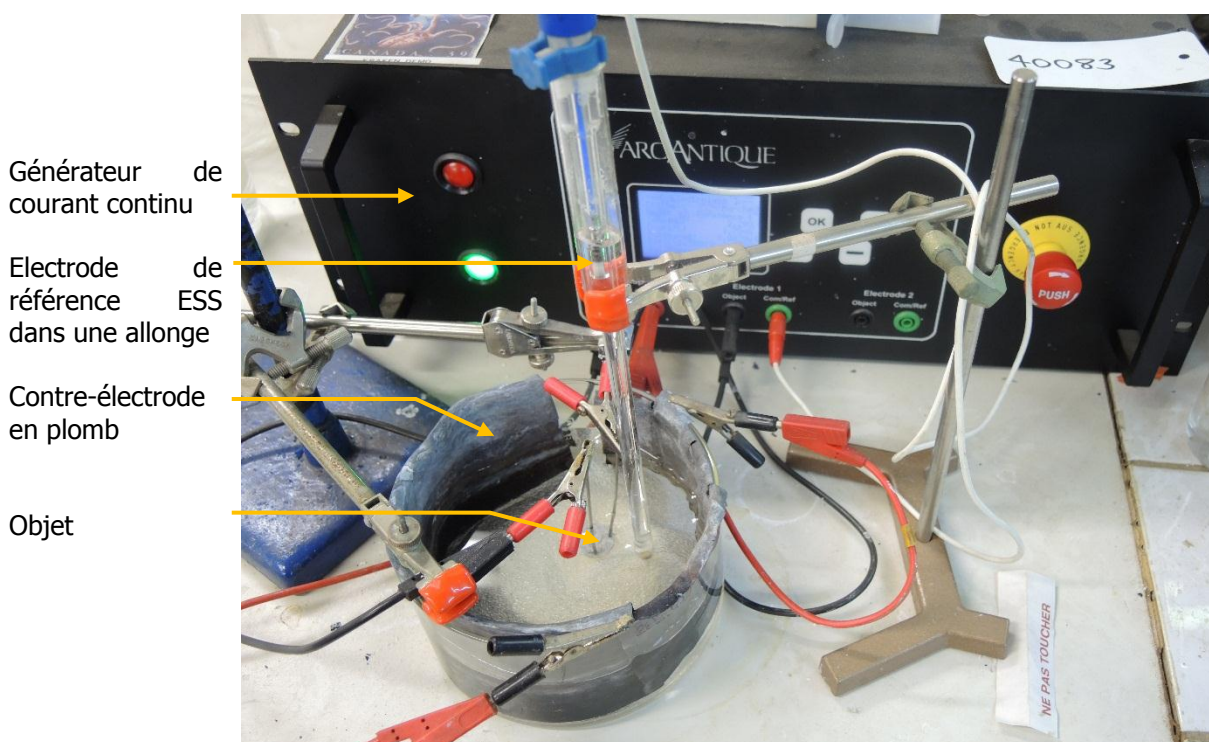


Photo 4 : Montage d'un traitement de réduction électrolytique au Laboratoire Arc'Antique

<sup>45</sup> Caley, 1955, p.51.

<sup>46</sup> Ibidem, p.157.

<sup>47</sup> Degrigny, 2009, p.354.

Différentes solutions ont été éprouvées pour le traitement du plomb. Auparavant trois électrolytes étaient utilisés<sup>48</sup> :

- l'acide sulfurique dilué (de 2 à 10 %), « *préférée pour des matériaux faiblement carbonatés et avec un bon noyau métallique en raison de la formation progressive d'une couche de  $PbSO_4$* <sup>49</sup> »
- le carbonate de sodium (5%) à pH élevé, utilisé pour les objets fortement corrodés, et qui permet de protéger la couche de carbonate superficielle en cas de rupture de courant<sup>50</sup>
- l'hydroxyde de sodium (5%), employé pour des raisons similaires au précédent.

Le problème de l'acide sulfurique est qu'il place l'objet dans des conditions pouvant entraîner « *la corrosion du plomb résiduel ou de ses produits de corrosion en cas de défaut de polarisation ou de mauvais rinçage*<sup>51</sup> ». De plus, avec la solution de carbonate de sodium, la surface vire au vert, et avec l'hydroxyde de sodium, au jaune<sup>52</sup>. Une étude menée par Hannah Lane<sup>53</sup> du département de restauration du British Museum a montré qu'en cas de mauvais rinçage des solutions d'hydroxyde et de carbonate de sodium, de nouveaux produits de corrosion se formaient à la surface de l'échantillon. Il peut cependant s'agir d'une recristallisation de l'électrolyte résiduel.

Un travail de comparaison et d'optimisation du traitement a été réalisé au sein du Laboratoire Arc'Antique sous la direction de Christian Degriigny, docteur en électrochimie. Des tests ont été menés en utilisant une solution de sulfate de sodium (0.5M), « *non agressive vis-à-vis du substrat métallique et électrochimiquement inactive*<sup>54</sup> ». En cas de rupture de courant durant le traitement, cette solution place l'objet dans un domaine de passivation. Elle permet aussi de le poursuivre en créant artificiellement une couche de sulfate de plomb protectrice. Elle est à l'heure actuelle toujours employée pour la réduction des carbonates de plomb.

Christian Degriigny et René Le Gall, docteur en sciences des matériaux, ont démontré que la réduction des carbonates de plomb se fait en quatre étapes où le courant décroît de quelques mA à quelques  $\mu A$ <sup>55</sup> (Fig.18). Ces étapes sont plus facilement visible sur la courbe  $E=f(\log|i|)$  :

- Etape I : Polarisation progressive de tout l'échantillon
- Etape II : Forte décroissance due à la réduction progressive des carbonates de plomb avec réduction du pH de 7 à une valeur comprise entre 3.5 et 4 due à une production d'ions  $H^+$  à l'anode qui n'est pas compensée par une production de  $OH^-$  à la cathode.
- Etape III : Décroissance très lente de la courbe  $\log(I) = g(t)$  correspondant à la réduction des efflorescences de carbonate de plomb

---

<sup>48</sup> Guerin et Guilminot, 1996, p.9 (non publié).

<sup>49</sup> Ibidem.

<sup>50</sup> Degriigny et Le Gall, 1999, p.159.

<sup>51</sup> Degriigny, 1997, p.12 (non publié).

<sup>52</sup> Degriigny et Le Gall, 1999, p.164.

<sup>53</sup> Lane, 1979, p.55-56.

<sup>54</sup> Degriigny, 1997, p.13 (non publié).

<sup>55</sup> Les informations suivantes sont tirées de Degriigny et Le Gall, 1999, p.165.

- Etape IV : Stabilisation du courant après une durée dépendant de l'objet. Le traitement cathodique est considéré comme terminé.

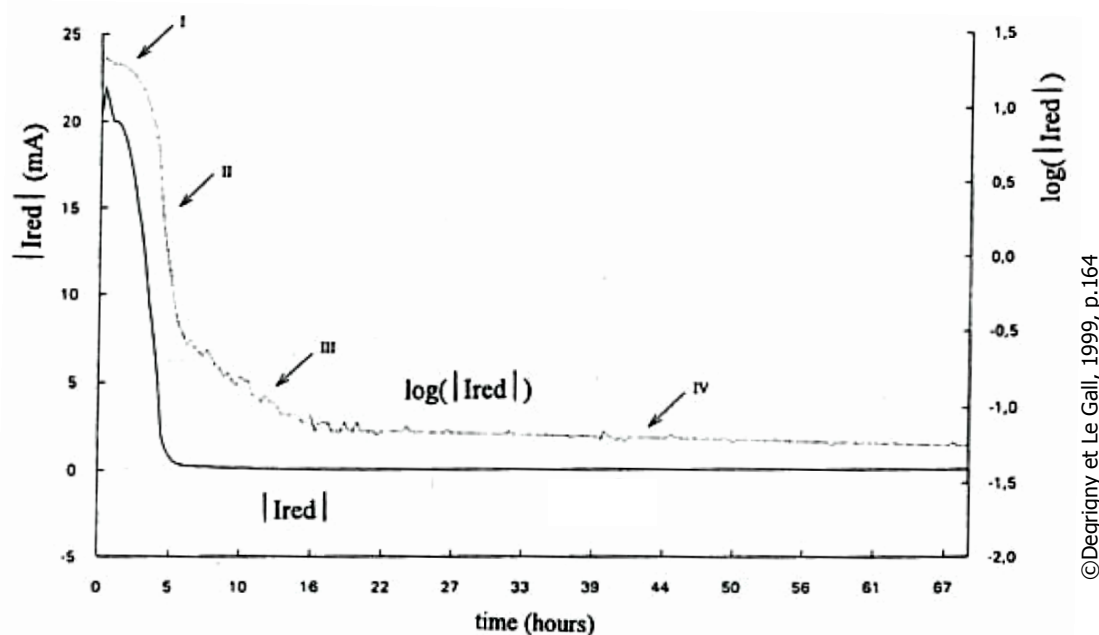


Figure 18 : Chronoampérométries  $|I_{red}| = f(t)$  et  $\text{Log}(|I_{red}|) = g(t)$  au potentiel  $E = -0.9V/ECS$  (électrode au calomel) d'un élément d'un poids de métier à tisser du CNAM dans une solution de sulfate de sodium 0.5M. Le tracé est ici inversé par rapport à celui de la figure 17 car les données sont en valeur absolue.

Par ailleurs, les différentes réductions menées au Laboratoire Arc'Antique semblent montrer que la position de l'échantillon joue un rôle dans la durée du traitement. En effet, il semble que si l'objet est posé à plat sur une mousse, la réaction est plus rapide que s'il est mis à la verticale.

La réduction terminée, l'objet est rincé et séché selon le protocole<sup>56</sup> suivant :

- Deux bains d'eau déminéralisée d'une heure
- Deux bains d'eau déminéralisée-acétone 50-50% d'une heure
- Un bain d'acétone d'une heure.

<sup>56</sup> Protocole appliqué au Laboratoire Arc'Antique.



Au final, la surface est grise foncée et les détails sont bien préservés (Photo 5). Elle permet d'améliorer la visibilité de la surface et de stabiliser les zones de corrosion active<sup>57</sup>.



Photo 5 : Médaille de la Bibliothèque Nationale de France avant et après traitement de réduction en immersion dans le sulfate de sodium

Bart Schotte, docteur en électrochimie, a démontré lors de son travail de thèse que la réduction débute par celle des produits de corrosion à l'interface avec le plomb<sup>58</sup>. Par conséquent la fin de la réduction peut être déterminée par observation de la surface métallique<sup>59</sup>.

### 3.1.2. Traitement en immersion spécifique pour les bulles en plomb rattachés à des lacs

Des recherches de traitements ont par ailleurs été menées sous la direction de Christian Degriigny<sup>60</sup> au Laboratoire Arc'Antique, afin d'intervenir sur les bulles en plomb rattachées à des documents par un lacs. L'objet ne pouvant être complètement immergé, la solution apparue comme la plus satisfaisante a été d'appliquer du cyclododécane<sup>61</sup> en fusion au moyen d'une spatule chauffante au niveau de l'interface du métal avec le lacs entrant et sortant (Photo 6). Ceci limite les remontées capillaires de l'électrolyte jusqu'au parchemin et la mise en solution des couleurs dans le cas de lacs

<sup>57</sup> Degriigny et Le Gall, 1999, p.164.

<sup>58</sup> Schotte, 2007, p.73.

<sup>59</sup> Ibidem, p.74.

<sup>60</sup> Degriigny, Christian. *Mise au point d'un traitement électrochimique de conservation/restauration de composites plomb/textile. Contrat MRT*. Laboratoire Arc'Antique, Nantes, 1998 (non publié) et Degriigny, Christian et al. *Mise au point d'un traitement de conservation-restauration de composites plomb/textile. Influence des traitements électrochimiques sur des lacs teints reliés aux bulles des documents écrits*. Laboratoire Arc'Antique, Nantes, 1999 (non publié).

<sup>61</sup> Produit se sublimant à température ambiante.

en soie teintée. Le reste de la longueur des lacs et le parchemin sont protégés par des enveloppes de polyéthylène fermées hermétiquement sur les côtés à chaud et au niveau de l'ouverture à l'aide de paraffine (Photo 7). Seules la bulle et une partie des lacs sont immergés dans l'électrolyte le temps du traitement (Photo 8). Un système en polyméthacrylate de méthyle (PPMA) de maintien du parchemin pendant le traitement avait été créé afin de limiter l'effet du poids de la bulle sur le parchemin et les risques de déchirures.

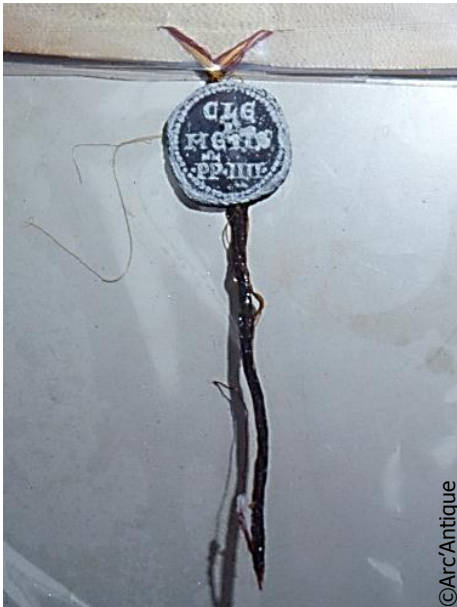


Photo 6 : Lacs sortant imprégné de cyclododécane

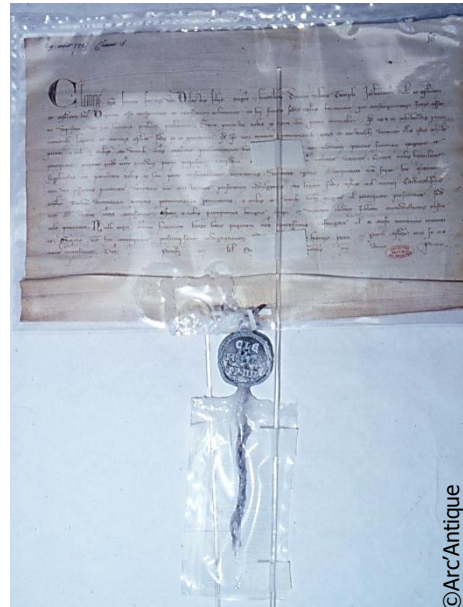


Photo 7 : Protection du parchemin et du lacs sortant à l'aide de pochette de polyéthylène

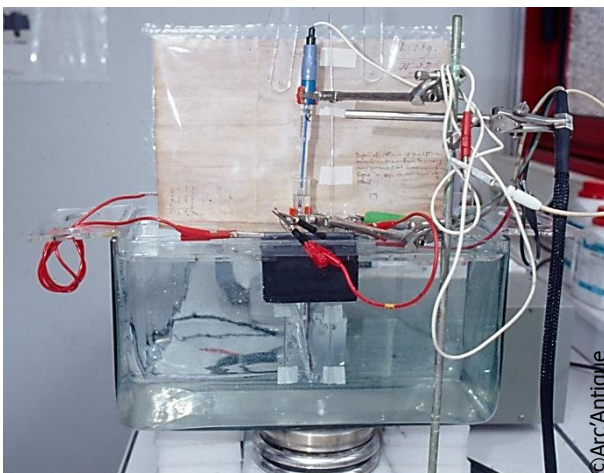


Photo 8 : Bulle en cours de traitement de réduction

### 3.1.3. Traitement localisé sans immersion

Les traitements électrolytiques jusqu' alors énoncés sont menés en immersion. Ce point constitue la limite de cette méthode dans la mesure où les objets peuvent comporter des matériaux ne pouvant être immergés. Pour pallier à ce problème, des recherches ont été menées afin de réaliser un outil permettant un traitement localisé : le pinceau électrolytique. En 1987, J. Fernandez propose de

travailler localement en utilisant « *une goutte de solution très diluée d'acide sulfurique et [...] une électrode de platine spécialement construite*<sup>62</sup>» comme contre électrode. A la suite de cet essai, d'autres développements ont été menés, notamment au Jean-Paul Getty Institute (Los Angeles), en vue de réduire le ternissement de l'argent et au Laboratoire Arc'Antique pour le traitement des carbonates de plomb. Cependant des problèmes se posaient, en particulier l'apport et le renouvellement de l'électrolyte, son épanchement et la formation de taches en surface. Un prototype plus récent a été mis au point par Arie Pappot et Sophie Hoffman, conservateurs-restaurateurs au Rijksmuseum (Amsterdam) pour le traitement de l'argent. Le renouvellement de la solution est réglé par une mise sous pression de l'électrolyte via un compresseur et une trompe à vide. Si l'électrolyte est renouvelé et l'apparition de taches due au reternissement de l'argent limitée, un problème d'épanchement de la solution est apparu. Les caractéristiques des prototypes évoqués sont résumées en annexe A4 p.12<sup>63</sup>.

### **3.2. Traitements mécaniques**

Du fait de la malléabilité du plomb, les traitements mécaniques (scalpel, meulage) doivent être utilisés avec précautions afin de ne pas rayer la surface. Le microsablage est possible pour retirer les produits de corrosion. L'emploi de noyaux végétaux ou de billes de verre est alors privilégié pour limiter l'abrasion du métal sous-jacent<sup>64</sup>. Dans le premier cas, l'aspect de surface final est mate et dans le second, brillant. Les carbonates de plomb étant peu adhérents en surface, un traitement mécanique présente des risques d'élimination des détails de surface.

### **3.3. Traitements chimiques**

Les traitements chimiques font le plus souvent appels à l'emploi d'acides. A partir de 1924, ils s'effectuent par immersion dans de l'acide chlorhydrique<sup>65</sup>, acétique<sup>66</sup>, ou nitrique<sup>67</sup> puis neutralisation éventuelle dans un bain d'ammoniaque<sup>68</sup> et rinçage en eau déminéralisée. Dans les années 1950, Earle Caley propose le protocole suivant<sup>69</sup>:

1. Un premier bain d'acide chlorhydrique (10%) d'une à deux heures, jusqu'à une nuit permettant de dissoudre les produits de corrosion présents
2. Trois bains consécutifs d'eau distillée chaude durant quelques minutes
3. Un bain d'acétate d'ammonium (10%) de neutralisation pendant environ une heure
4. Quatre bains successifs d'eau distillée froide d'environ dix minutes

---

<sup>62</sup> Giovannini, Andréa. *La restauration des bulles en plomb : une nouvelle méthode*, p.3. Document transmis par Giovannini Andréa, par mail, le 9 mai 2013.

<sup>63</sup> Ce tableau est basé sur le document : Jeanneret, 2014, p.1-6 (non publié).

<sup>64</sup> Traitement utilisé au laboratoire Arc'Antique.

<sup>65</sup> Jenkinson, 1924, p.396.

<sup>66</sup> Rathgen, 1924, p.108.

<sup>67</sup> Plenderleith, 1966, p.281

<sup>68</sup> Ibidem.

<sup>69</sup> Caley, 1955, p.52.

5. Séchage à l'air ambiant après ou non un dernier bain de quelques minutes dans de l'alcool à 95%.

Ce traitement présente certaines limites, bien que selon Caley de nombreux objets traités ne montrent pas de signe de nouvelle corrosion. En dissolvant les produits de corrosion il peut éliminer les restes de décors de surface présents dans les couches de produits de corrosion et il ne peut être utilisé que sur des objets en plomb pur car l'acide chlorhydrique solubilise l'étain<sup>70</sup>.

Des essais ont été menés en utilisant des résines échangeuses d'ions. Organ<sup>71</sup> propose de placer le plomb dans des perles de résines échangeuses d'ions cationiques à base d'ions H<sup>+</sup>, recouvrir d'eau distillée, chauffer (la température n'est pas précisée) jusqu'à évaporation du CO<sub>2</sub>, de l'acide acétique et formique (présent au niveau des produits de corrosion), puis sécher le métal. Un échange se produit entre les ions Pb<sup>2+</sup> des produits de corrosion et les ions H<sup>+</sup> de la résine. Les ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> sont transformés en CO<sub>2</sub>. « *Cette méthode a de nombreux inconvénients : elle est [...] lente, non sélective et destructive pour les matériaux fragiles*<sup>72</sup> » mais peut être appliquée localement.

Le dernier traitement chimique courant est l'emploi de complexants, et plus précisément d'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA) disodique à 10% proposé par Kuhn en 1960<sup>73</sup>. L'ion Pb<sup>2+</sup> est complexé. L'avantage est la possibilité de créer un gel à appliquer localement. Cependant de nombreux problèmes se posent avec cette méthode<sup>74</sup> :

1. Si les produits de corrosion sont facilement retirés, le métal peut être attaqué et piqué.
2. Si tous les résidus ne sont pas éliminés, ils peuvent corroder le métal
3. Si des sels de cuivre sont présents parmi les produits de corrosion, ils peuvent se redéposer à la surface du métal.

Virginia Costa et Françoise Urban ont inventorié les principaux agents réactifs et leurs effets sur les produits de corrosion. Ceux-ci ont pour effet de dissoudre les produits de corrosion. Ce tableau est présent en A3 p.11.

---

<sup>70</sup> Plenderleith, 1966, p.283.

<sup>71</sup> Organ, 1977, p.134-135.

<sup>72</sup> Guerin et Guilminot, 1996, p.7 (non publié).

<sup>73</sup> Watson, 1985, p.44.

<sup>74</sup> Ibidem.

## PARTIE II. UNE NOUVELLE TECHNIQUE DE REDUCTION LOCALISEE, LE PLECO

---

### 1. PRESENTATION DU PINCEAU ELECTROLYTIQUE, LE PLECO

---

#### 1.1. Développement du Pleco

Comme indiqué plus haut, les premiers essais de réalisation d'un pinceau électrolytique datent de la fin des années 1980<sup>75</sup>. L'outil le plus abouti aujourd'hui est celui développé dans le cadre du Projet Saint-Maurice dirigé par Christian Degriigny (Ra&D HE-Arc CR). Il avait pour objectif de répondre à la demande de l'atelier de conservation-restauration de l'Abbaye de Saint-Maurice d'Agaune (Valais) : mettre au point un outil permettant réduire localement le ternissement des pièces en argent et argent doré constituant une partie du trésor de l'Abbaye. Si le traitement peut se faire dans certains cas par immersion (pièce totalement métallique), pour d'autres objets, du bois ou encore des gemmes sont présents. Ces matériaux ne peuvent être immergés et un démontage n'était pas souhaité. Le pinceau électrolytique apparaissait comme l'une des alternatives possibles. Précisons en amont que le nom de cet outil a été modifié en Pleco<sup>76</sup>.

Le Pleco a été développé en collaboration avec le Laboratoire de Recherches en Anthropotechnologie-EDANA<sup>77</sup>, et plus particulièrement avec Carole Baudin, Docteure en anthropologie sociale, Gaëtan Bussy, Assistant de recherche, Ingénieur-designer HES et Hélène Carrel, Ingénieure-designer HES.

Le domaine de la conservation-restauration étant un marché de niche, le Pleco ne pouvait être conçu comme un outil fabriqué en série par des techniques complexes et coûteuses. L'objectif est que les conservateurs-restaurateurs puissent le construire, le modifier, voir l'améliorer. L'outil devait donc être Opensource. La stratégie a été de se tourner vers des structures en pleine expansion, les FabLab<sup>78</sup>. Ils mettent à disposition des utilisateurs, à travers des tarifs forfaitaires, des outils de prototypage rapide, notamment des imprimantes 3D et des découpes laser. Ils sont présents dans de nombreux pays et leur objectif est le partage des connaissances via des collaborations. Le choix de cette structure n'est pas anodin. En effet, Neuchâtel dispose depuis 2013 d'un FabLab. Les pièces de l'outil seront donc réalisées par impressions 3D, découpes laser et avec des éléments disponibles dans le commerce de détail.

---

<sup>75</sup> Giovannini, Andréa. *La restauration des bulles en plomb : une nouvelle méthode*, p.3. Document transmis par Giovannini Andréa, par mail, le 9 mai 2013.

<sup>76</sup> Il s'agit en effet du nom vernaculaire d'une espèce de poisson qui nettoie les aquariums.

<sup>77</sup> Institut de la Haute Ecole d'Ingénierie Arc de Neuchâtel qui œuvre à la fabrication de produit centré sur l'utilisateur.

<sup>78</sup> Contraction de l'anglais **F**abrication **L**aboratory.

## 1.2. Description du Pleco

### 1.2.1. Description technique

Au terme de longues réflexions et de nombreux tests, le Pleco se présente comme un outil ergonomique et facile d'utilisation. Il se compose d'une partie externe et une interne. La première se divise en trois éléments (Photo 9) :

1. la cloche en PLA (Acide PolyLactide) (impression 3D) au niveau de laquelle se fait la connectique et d'où sortent les câbles électriques et les tuyaux d'apport et d'extraction de l'électrolyte
2. l'enveloppe entourant le corps du pinceau, protégeant les électrodes et permettant la prise en main, constituée de montants en PEHD (Polyéthylène Haute Densité) (découpe laser) et d'une gaine thermoplastique
3. l'embout en PLA : partie où se trouve la cellule électrochimique et au niveau de laquelle vient se fixer un tampon de mousse PVFM<sup>79</sup> (Polyvinyle formale).

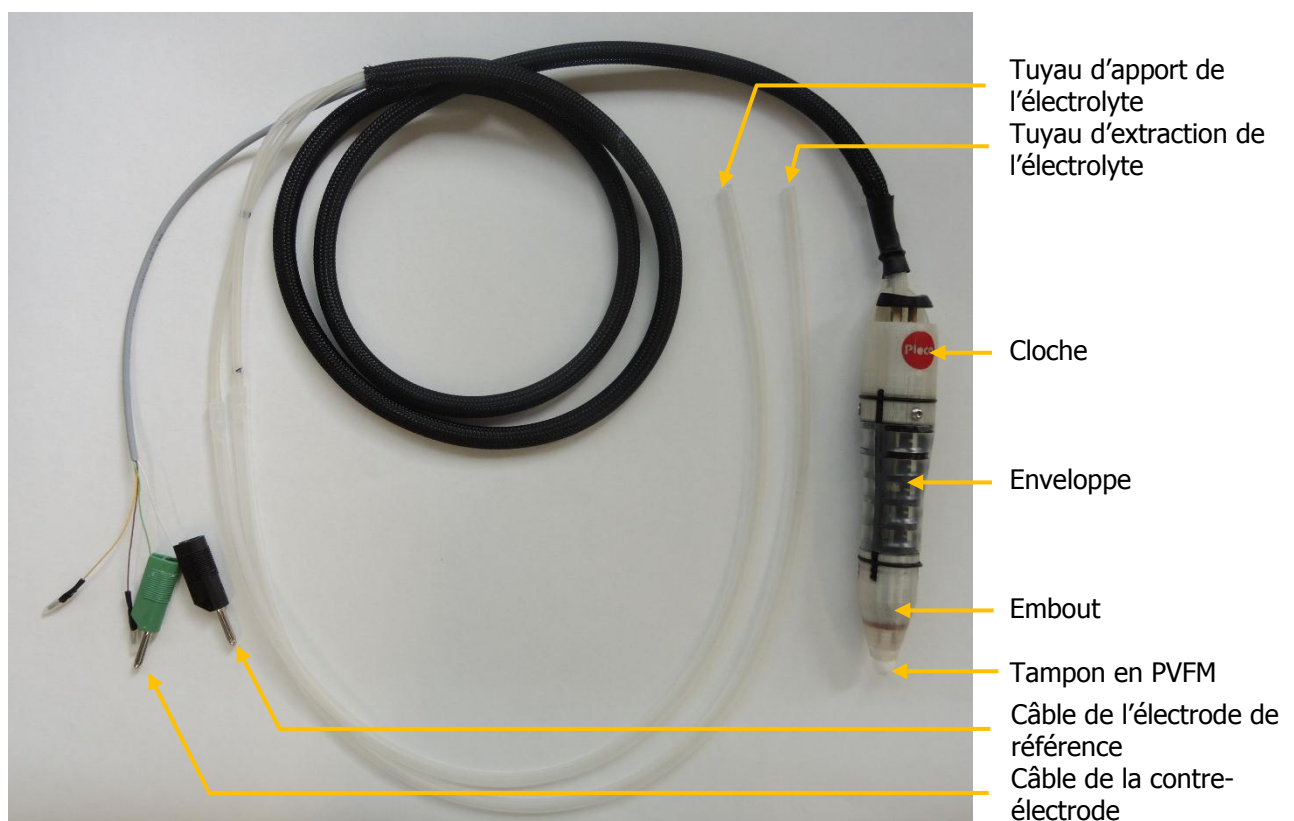


Photo 9 : Eléments constitutifs du Pleco (parties externes)

<sup>79</sup> Mousse de la marque Aion® Clean Room Sponge D-3.

A l'intérieur (Photo 10) se trouvent trois montants en PEHD encastrés dans les rainures de trois platines en PMMA (découpe laser) et fixés dans la tête du piston (impression 3D par polymérisation sous UV) par un joint O-Ring. Des trous sont percés sur chaque platine pour laisser passer les électrodes (électrode indicatrice de carbone vitreux (CV) et contre électrode de platine), porte-électrodes et tuyaux. Les électrodes sont placées dans des mandrins fixés sur des portes-électrodes, semblable à un système de porte-mine qui permettent de régler leur hauteur. L'ouverture de ces mandrins s'effectue en pressant sur le bouton noir du haut situé au niveau de la cloche. L'étanchéité au niveau des électrodes s'effectue par un joint en silicone.

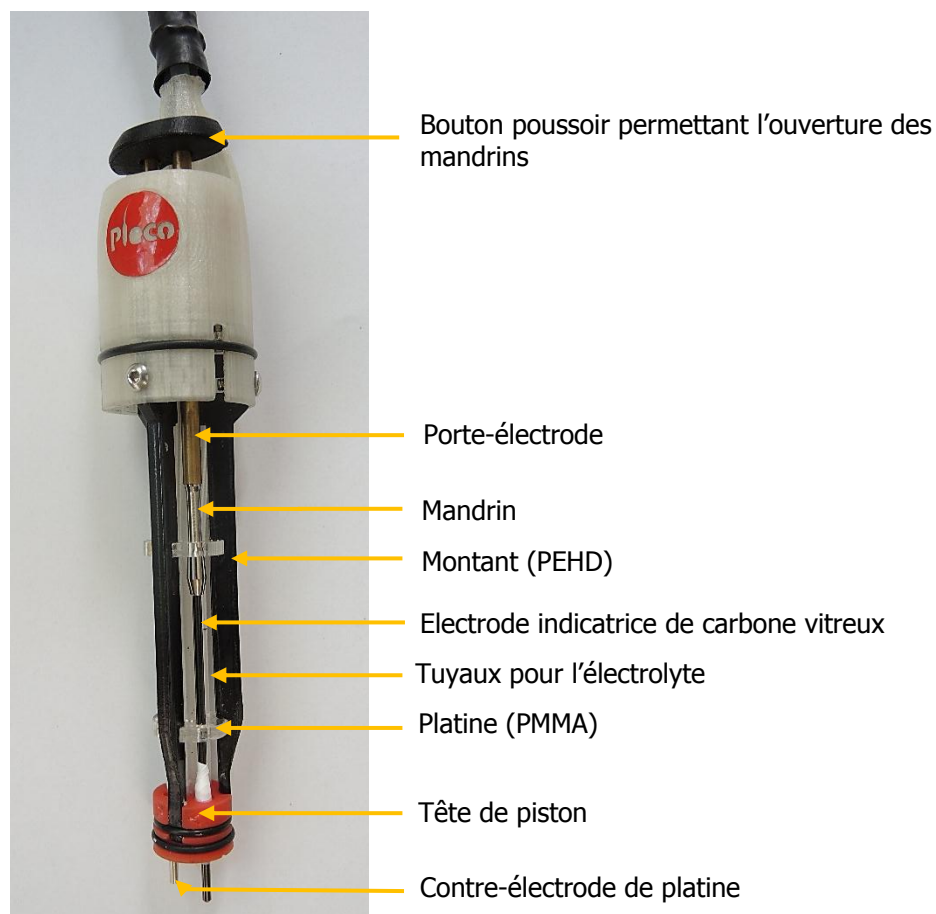


Photo 10 : Eléments du Pleco (parties internes)

### 1.2.2. Principe de fonctionnement

Comme dans le cas d'un traitement en immersion, les trois électrodes (indicateur, de travail et contre électrode) doivent être en contact avec l'électrolyte afin de permettre l'échange d'électrons (Fig.19).

L'extrémité de l'électrode indicatrice et de la contre électrode sont logées dans l'embout du Pleco à la base duquel se situe le tampon. Cet embout est rempli avec l'électrolyte dont le niveau est régulé par un système d'apport et d'extraction à l'aide de deux pompes à Membranes (Simdos 10®, KNF) montées en circuit fermé (Fig.20). Elles permettent un réglage fin de la circulation de la solution et d'éviter son épanchement à travers le tampon. La solution est donc en permanence renouvelée dans le tampon. La vitesse d'apport est en moyenne deux fois plus faible que celle de l'extraction (respectivement 15 et 30 ml/min).

La solution traverse le tampon et entre en contact avec la surface de l'objet (électrode de travail). Il se crée ainsi une cellule électrochimique localisée.

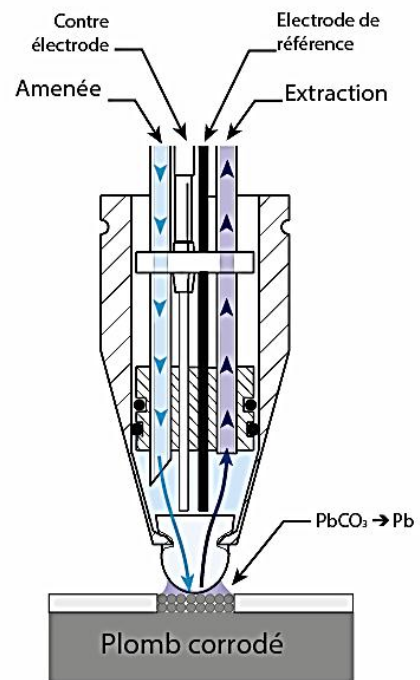


Figure 19 : Vue en coupe du principe de fonctionnement du Pleco lors de la réduction des produits de corrosion du plomb

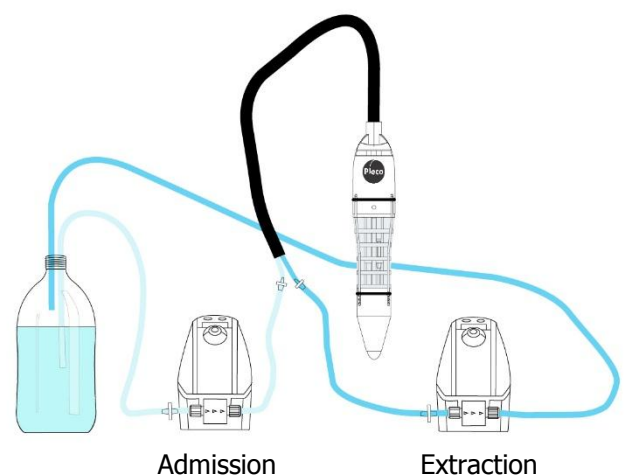


Figure 20 : Système de circulation de l'électrolyte



## 2. FABRICATION D'UN PLECO A NANTES

Dans le cadre de ce travail de mémoire, il a été convenu qu'un Pleco serait fabriqué pour le Laboratoire Arc'Antique afin d'éprouver la faisabilité de conception de l'outil dans un autre FabLab mais également pour que le Laboratoire dispose à terme d'un outil pouvant être utilisé pour le traitement localisé de l'argent et du plomb<sup>80</sup>. Un transfert de connaissance sera mené au cours de ce travail.

Le Pleco a été réalisé en collaboration avec l'association Ping. Celle-ci possède un FabLab, nommé Plateforme C, situé sur l'île de Nantes. Il est ouvert depuis octobre 2013.

### 2.1. Fabrication des pièces

#### 2.1.1. Découpe laser

Les pièces en PEHD et PMMA sont réalisées à l'aide de la découpe laser Smoothigstech. Il est nécessaire de paramétrer la machine à savoir la focale et la puissance du laser et la vitesse de découpe par différents tests. Ces paramètres sont résumés en annexe A5 p.14.



Photo 11 : Découpe laser Smoothigstech (ouverte)

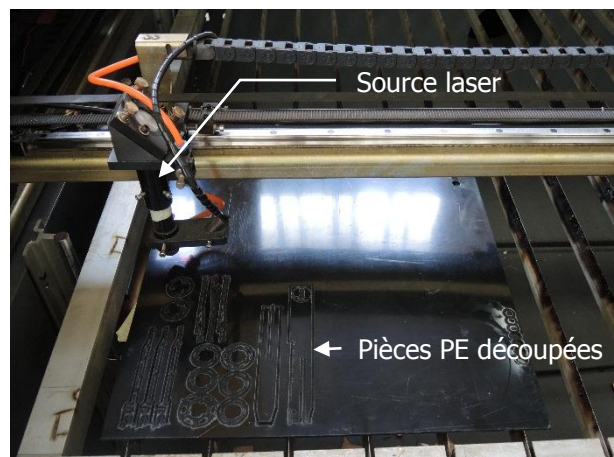


Photo 12 : Pièces en PE après découpe laser

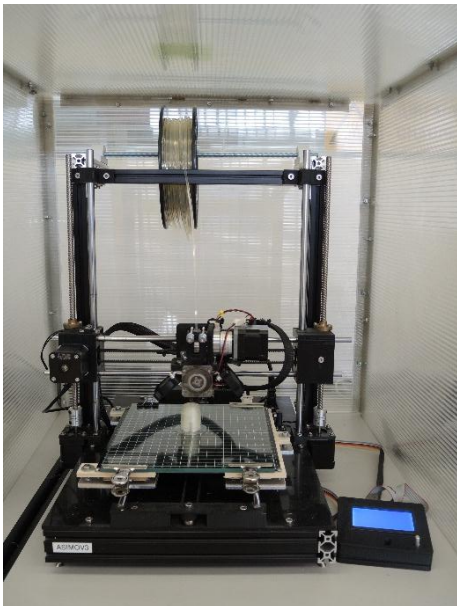
Aucun problème n'a été relevé lors de la fabrication. Le fichier informatique a cependant dû être converti de manière à pouvoir être lu par le logiciel Inskape®<sup>81</sup> utilisé au FabLab. Il est constitué d'une partie découpe et gravure qu'il est nécessaire de séparer en deux calques car leurs paramètres de mise en œuvre sont différents.

<sup>80</sup> La HE-Arc nous avait mis à disposition un Pleco pour que nous puissions travailler sans devoir attendre la fabrication sur Nantes.

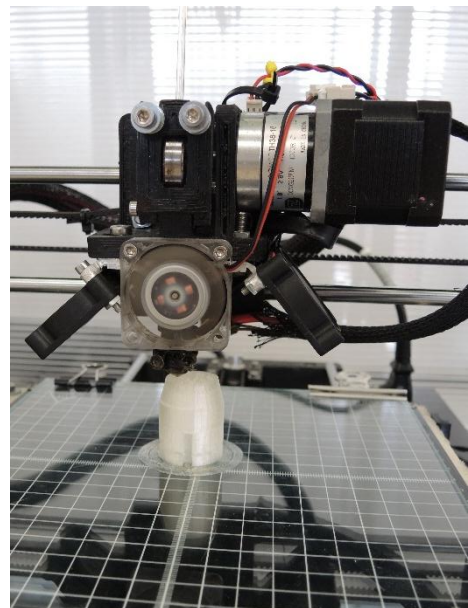
<sup>81</sup> Logiciel de dessin vectoriel open-source.

### 2.1.2. Impression 3D

Une imprimante 3D Asimov, pilotée par le logiciel Pronterface® est utilisée pour fabriquer les trois pièces du Pleco avec du PLA translucide. Les paramètres d'impression sont ceux de la machine définis par défaut avec le logiciel Slic3r©. Après un essai, l'épaisseur des couches a été modifiée, passant de 0.15 à 0.075 mm, permettant une meilleure finition. Afin d'avoir une fabrication optimale des pièces, celles-ci ont dû être réorientées à partir de leur fichier d'origine (passage d'une disposition verticale à horizontale ou inversement) et retravaillées avec le logiciel Meshlab© (A5 p.14).



*Photo 13 : Imprimante 3D Asimov en cours d'utilisation*



*Photo 14 : Embout du Pleco en cours de fabrication*

## 2.2. Montage

L'assemblage du Pleco a nécessité une journée de travail. En effet le montage lui-même demande un temps restreint (entre deux et trois heures), cependant les pièces fabriquées au FabLab ont dû être entièrement reprises pour finition. Celles en PEHD et PLA ont dû être ébarbées et ajustées pour un meilleur assemblage. Ceci a nécessité un polissage de plusieurs heures (à la lime, au microtour et au papier abrasif) (Photo 15). La réalisation des pièces sur Nantes est de moins bonne qualité que sur Neuchâtel.



Photo 15 : Finition du bouton poussoir au microtour

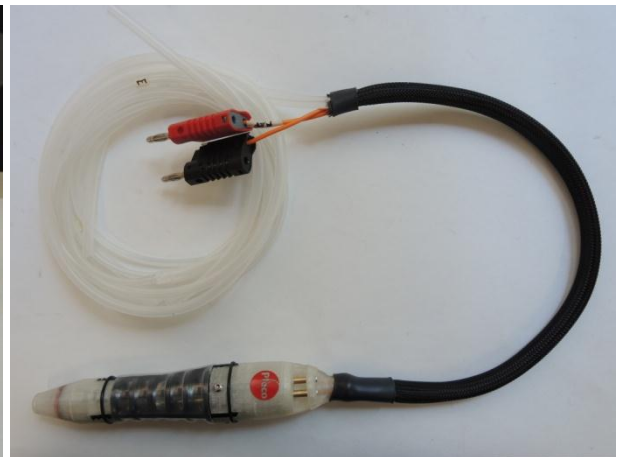


Photo 16 : Pleco réalisé au Laboratoire Arc'Antique

### 2.3. Coût de fabrication

Les coûts de fabrication sont comparés entre la Suisse et la France et sont résumés au moyen du tableau 2. Les détails des prix et les fournisseurs sont donnés en annexe A6 p.16 et les adresses des fournisseurs en A19 p.78.

*Tableau 2 : Comparaison des coûts de fabrication du Pleco entre la France et la Suisse*

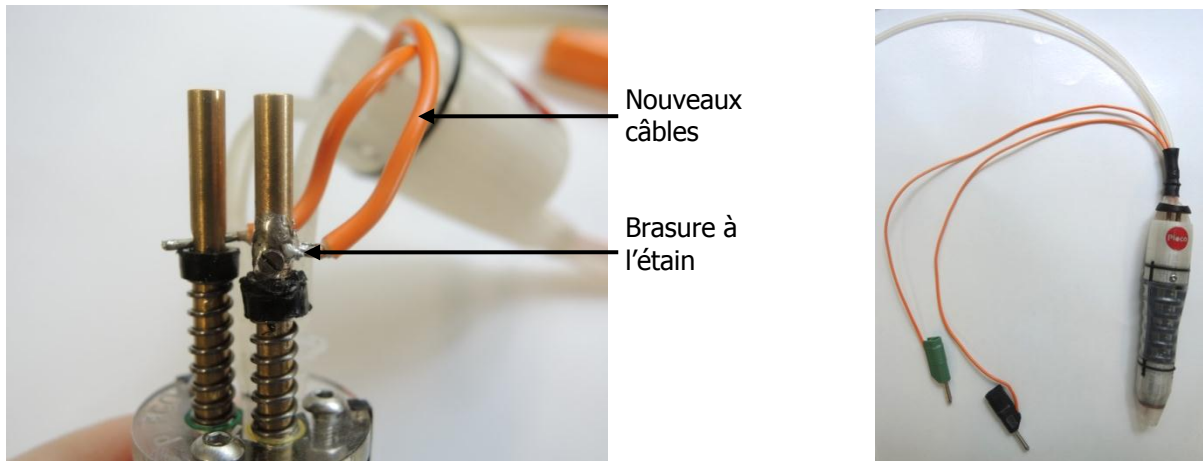
|  | Suisse   | France  |
|--|--|---|
| <b>Coût du matériel (CHF)</b>                              | 2820.57  | 3805  |
| <b>Coût du FabLab (CHF)<br/>(utilisation des machines)</b> | Le coût de l'utilisation des machines du Fablab est de 70CHF par jour. | L'inscription est de 300CHF par an. On compte 200 jours où il est possible de se rendre au FabLab, ceci revient à 1.5CHF par jour. Dans notre cas, deux jours ont été nécessaire pour réaliser les pièces, soit un coût de 3CHF. On compte également 18CHF pour l'utilisation de l'imprimante 3D. |
| <b>Total (CHF)</b>   | 2890.57  | 3826  |

La différence de coût vient de la tige de platine. En effet, celle utilisée au Laboratoire est faite de métal plus pur, le prix est donc plus élevé.

### 2.4. Modification et optimisation

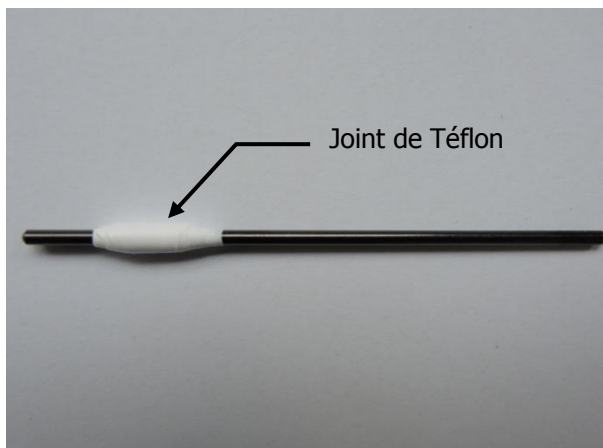
Lors de l'utilisation du Pleco, des modifications ont dû être apportées suite aux problèmes rencontrés et des optimisations ont été proposées (A7 p.17). Nous disposions en effet du premier prototype présentant certaines lacunes aujourd'hui comblées.

- Changement des câbles de la connectique (Photo 17), faisant suite à la réparation du câble de l'électrode CV qui s'était coupé. Les câbles sont remplacés par d'autres d'un plus grand diamètre limitant la rupture des fils de cuivre et par suite le dysfonctionnement de l'outil comme cela a pu être le cas.

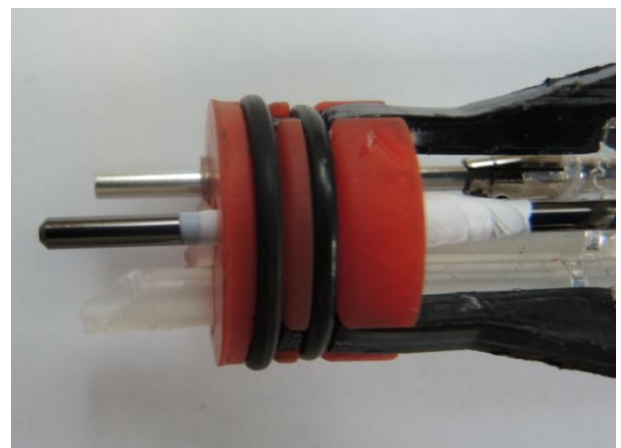


*Photo 17 : Changement des câbles de la connectique du Pleco*

- Utilisation de ruban de téflon à la place du tuyau en silicone pour faire le joint au niveau de l'électrode CV (Photo 18-19). Cela limite les risques de casse compte tenu de la fragilité de l'électrode.



*Photo 18 : Joint de Téflon autour du CV*



*Photo 19 : CV inséré dans la tête de piston avec le joint en téflon*

## PARTIE III. RECHERCHE SUR LES POSSIBILITES DE TRAITEMENT A L'AIDE DU PLECO

### 1. PROBLEMATIQUES DE RECHERCHE

Afin de réduire les carbonates de plomb, des traitements électrolytiques ont été mis en place. Tous les objets, ne pouvant être immergés, le Pleco est éprouvé afin d'intervenir localement. La recherche menée s'oriente autour du traitement de deux types d'objets :

- Les bulles avec lacs
- Les objets avec revêtement polychrome

Les bulles en plomb au sein desquels sont encore présents des lacs constituent la première de nos problématiques (Photo 20). Une méthode de traitement faisant usage de cyclododécane comme moyen de protection (cf. p.36) a été mise au point mais présente certaines limites. En effet, au cours du traitement, du fait de la diminution de la taille des produits de corrosion lors de leur réduction, de nouvelles zones de lacs non protégées par le cyclododécane sont mises au jour et susceptibles d'être en contact avec la solution. Une alternative doit donc être proposée pour permettre la protection du lac durant la réduction. Nous proposons de traiter avec le Pleco les zones de contact plomb/lac protégé au préalable par le cyclododécane. La problématique sur laquelle nous devons nous pencher est comment appliquer la protection de cyclododécane et la corriger au cours du traitement. Puis, il est possible de mener un traitement en immersion selon le protocole présenté précédemment ou entièrement avec le Pleco.

Les objets peints présentant des zones lacunaires où des produits de corrosion se sont formés constituent la seconde problématique (Photo 21). L'objectif est de pouvoir traiter localement les carbonates de plomb en limitant le contact entre la peinture et l'électrolyte et les risques d'altération de celle-ci. Ceci concerne en particulier les soldats de plomb.



Photo 20 : Document de l'armée suisse scellé avec un bulle en plomb et un lien textile



Photo 21 : Figurine d'indien, marque "Britain" début 20ème siècle, présentant des lacunes avec produits de corrosion

## 2. REALISATION DES ECHANTILLONS

Afin de mener ce travail de recherche, des échantillons doivent être réalisés. En effet, en amont de toute intervention sur une pièce patrimoniale, il est nécessaire de définir les paramètres de traitement sur des échantillons corrodés, ici de simples coupons. D'autres échantillons plus représentatifs des objets patrimoniaux simuleront des bulles rattachées à des lacs et des objets peints avec des lacunes au sein de leur revêtement.

### 2.1. Choix des matériaux utilisés

Les échantillons sont réalisés dans trois matériaux présents dans les collections muséales : le plomb pur et deux alliages PbSn. A l'heure actuelle, peu d'études ont été menées sur le traitement de ces alliages, les recherches étant concentrées sur le plomb. Ils sont notamment utilisés dans le domaine de la figurine. Celles-ci sont réalisées en différents alliages en fonction de leur type, période de fabrication et du moule. On en distingue trois principaux :

- PbSn5 : Les premières figurines massives coulées dans un moule en fonte étaient faites de plomb pratiquement pur<sup>82</sup>, mais du fait de leur faible résistance mécanique, de l'étain a été ajouté.
- Plomb-étain-antimoine : Pour celles qui sont creuses, l'alliage PbSnSb 83-5-12% est employé
- PbSn50 : Pour celles coulées dans des moules en élastomère (les plus récentes)

Notre choix s'est porté sur les alliages PbSn. Nous n'étudierons pas les alliages ternaires car l'ajout d'un élément modifie le comportement électrochimique du matériau. De plus, les alliages à base d'antimoine présentent des formes de corrosion qui n'ont pas encore été étudiées et qui font l'objet d'un projet de thèse mené par Patrick Storme (Université d'Antwerpen, Belgique).

Pour chaque alliage, trois types d'échantillons sont réalisés et décrits ci-après.

### 2.2. Définition des différents types d'échantillons

#### 2.2.1. Echantillons de type 1 : Coupons de métal permettant la définition des paramètres de traitement

Les premiers échantillons, de simples coupons métalliques découpés dans une plaque laminée (Photo 22), permettent la réalisation de tests assurant la définition précise des paramètres de traitement, autrement dit le potentiel de



Photo 22 : Exemple d'un échantillon de type 1 en plomb

<sup>82</sup> Les informations suivantes ont été transmises par Lionel Gaurier, membre de l'association La Sabretache, par mail, le 27 août 2013.

réduction des produits de corrosion et le temps de traitement. Sur la base de l'expérience acquise lors du projet Saint-Maurice, les paramètres doivent être adaptés entre ceux utilisés pour l'immersion et localement. En effet, la valeur des pics de réduction des chlorures et des sulfures d'argent sont décalés vers des valeurs plus négatives.

### *2.2.2. Echantillons de type 2 : Composites plomb/fibres textiles simulation de bulles toujours attachés à leurs lacs.*

Les échantillons de type 2 sont des composites simulant des bulles avec lacs et permettent d'éprouver le Pleco comme prétraitement avant immersion (Photos 23-24).

Ces échantillons sont réalisés en découpant un rectangle dans une plaque laminée, puis en perçant au centre un trou dans lequel est inséré un lacs de soie rouge. La plaque est ensuite pliée en deux dans la longueur de sorte à laisser dépasser un morceau de lacs de chaque côté. Les bords sont finalement scellés à froid par pinçage et aplatissement. Les lacs ne sont pas rattachés à un papier simulant un parchemin. En effet, l'étude sur le traitement en immersion des bulles rattachées aux documents a déjà été menée. Notre intérêt se porte uniquement sur l'interface.



Photo 23 : Exemple d'un échantillon de type 2 en PbSn5

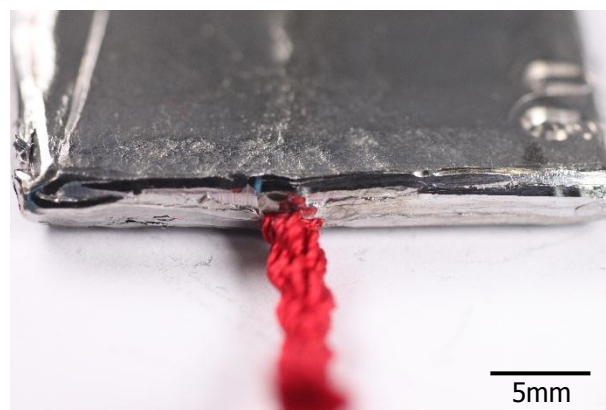


Photo 24 : Vue de l'interface métal-lac

### *2.2.3. Echantillon de type 3 : Eléments peints simulant des figurines*

Ces échantillons permettent de tester la réduction des produits de corrosion sans porter atteinte à une couche de peinture. Les objets répondant à cette problématique sont par exemple les soldats de plomb. Différents types de peintures ont été utilisés depuis leur apparition jusqu'à nos jours. D'après le Colonel Jacques Gautho-Lapeyre, responsable de la maison Vertunni<sup>83</sup>, spécialiste du domaine, du XIX<sup>e</sup> jusque dans le milieu des années 1930, la peinture à l'huile était usitée. Actuellement, on emploie plus volontiers de la peinture acrylique ou glycérophtalique\*. Cette dernière est utilisée par les plus anciennes maisons françaises de production de soldats de plomb : CBG Mignot et Lucotte. Une couche d'apprêt, traditionnellement blanche mate ou grise, plus rarement noire, est

<sup>83</sup> Premier fabricant de figurines à l'usage exclusif des collectionneurs. Tiré de : Marché de prestation de service. Chantier des collections de figurines. Conservation préventive et traitement matériel des collections. Ministère de la défense [en ligne].

nécessaire avant toute couche de peinture moderne afin d'assurer son accroche sur le métal. Notre choix s'est porté sur la peinture glycérophalique (Photo 25) avec un apprêt et celle à l'huile (Photo 26). Une fois la peinture sèche, des rayures parallèles et croisées sont créées respectivement sur chacune des faces à l'aide d'un outil à pointe afin de créer des défauts où la corrosion pourra se développer.



*Photo 25 : Echantillon de type 3 : apprêt et peinture glycérophalique, rayures perpendiculaires*



*Photo 26 : Echantillon de type 3 : peinture à l'huile, rayures croisées*

Le protocole détaillé de la réalisation des échantillons est présent en annexe A8 p.19. Les fournisseurs des produits utilisés sont donnés en A19 p.79.

### **2.3. Corrosion accélérée**

Les échantillons sont fixés sur un disque de polyéthylène (PE) servant de joint et placés dans des bocaux Le Parfait® (500ml) (Fig.21). La moitié des trois types d'échantillons est corrodée artificiellement en présence d'acide acétique concentrée à 0.1% (5ml) durant quatre à six jours et la seconde moitié en présence de copeaux de chêne (7g) durant 114 jours pour ceux de types 1 et 2 et 95 jours pour ceux de type 3. Les zones susceptibles d'être corrodées sur les échantillons peints étant réduites, le temps de corrosion a donc été moindre. Cette corrosion est réalisée à température ambiante. Le protocole de mise en œuvre de la corrosion accélérée est détaillé en annexe A9 p.30.



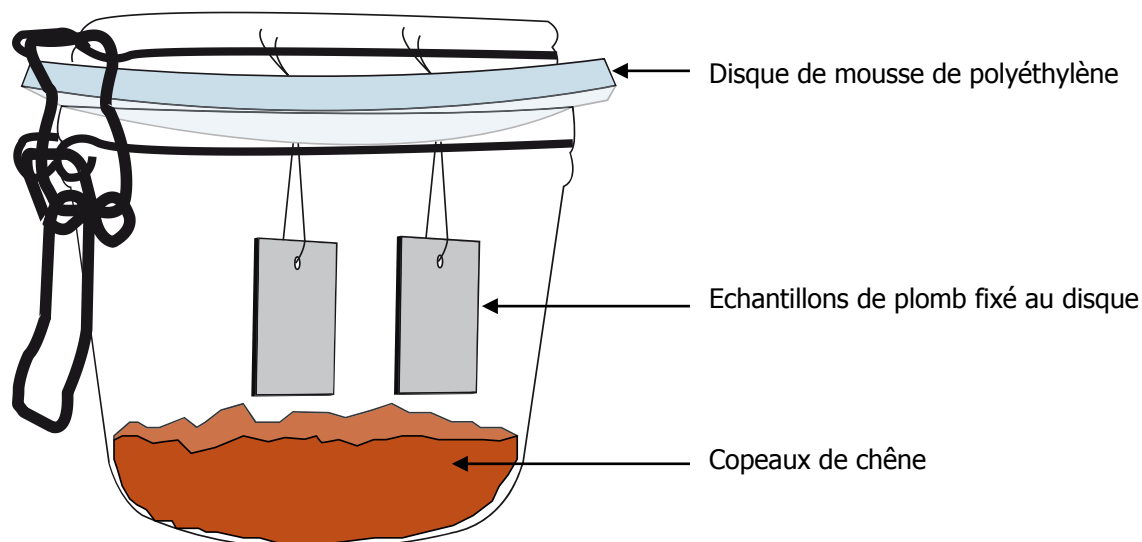


Figure 21 : Echantillons placés dans un bocal Le parfait® en présence de copeaux de chêne

Des mesures de la concentration en acide acétique sont réalisées lors de l'ouverture des bocaux à l'aide de tubes Dräger®<sup>84</sup>. Afin de minimiser la diffusion des vapeurs au moment de l'ouverture, nous avons placé une bande de parafilm autour du couvercle, levé ce dernier, étirant ainsi le parafilm, puis percé celui-ci ainsi que le disque PE à l'aide du tube afin d'accéder à la chambre de corrosion (Photo 27). Dans le cas des échantillons corrodés en présence d'acide acétique à 0.1%, une concentration de 10 ppm est mesurée contre une inférieure à 1 ppm en présence de copeaux de chêne. Des tests ont été menés afin de s'assurer du pouvoir étanche du joint PE par comparaison avec ceux en caoutchouc traditionnellement utilisés. 5ml d'acide acétique à 0.1% ont été placés dans des bocaux Le Parfait® de 500ml. Des mesures en acide acétique ont été faites à intervalle des temps réguliers (1h, 1jour, 1 semaine et 1 mois) (A10 p.37). Dans le cas du joint PE la concentration augmente et se stabilise à 10 ppm au bout d'un mois. Pour celui en caoutchouc, la concentration croît, puis diminue, passant de 10 à 8 ppm. Les joints proposés semblent donc suffisamment efficaces.

<sup>84</sup> Le principe du tube Dräger® est d'aspirer l'air dans un tube rempli de réactif à l'aide d'une pompe. Le nombre de coup de pompe varie de un pour les fortes concentrations à cinq pour les plus faibles. La lecture de la concentration se fait au moyen d'une échelle disposée sur le tube. Le réactif change de couleur en fonction de la concentration.



Photo 27 : Mesure de la concentration en acide acétique à l'intérieur des bocaux présentant des copeaux de chêne.

### 3. ÉTUDE DES ÉCHANTILLONS CORRODES ARTIFICIELLEMENT

#### 3.1. Méthodologie

La stratigraphie des produits de corrosion formés artificiellement est étudiée par observation en coupe sous microscopes optique (MO) et électronique à balayage (MEB). La méthode utilisée pour décrire cette dernière est celle développée par Dr. Régis Bertholon. Les strates sont décrites à l'aide de caractères et nommées suivant leur nature (ex : produit de corrosion CP) et leur position. La spectroscopie en dispersion d'énergie (SDE) (sur coupe) permet d'identifier les éléments présents dans chaque strate. Puis, la spectroscopie Raman et la Diffraction des rayons X (DRX) (en surface car les couches étant trop fines, le faisceau ne peut être focalisé sur une seule) sont utilisées afin de déterminer la nature des produits de corrosion.

Ces analyses sont conduites à l'Institut des matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN). Le MEB utilisé est un microscope MEB JEOL JSM-5800LV. La tension est de 20kV et le courant de 0.3nA. Le spectromètre Raman est un Raman Renishaw. La longueur d'onde du laser Argon utilisée se situe à 514nm. La résolution spectrale est de 2cm<sup>-1</sup> et le temps d'analyse est de 10 secondes. La DRX est à diffractomètre D8 Advance (géométrie de type Bragg-Brentano). Les mesures sont faites dans les conditions suivantes : tube RX Cu raye K $\alpha$  à 40kV de tension et 40 mA de courant, en allant de 5°2 $\theta$  à 70°2 $\theta$  avec un pas de 0.015° 2 $\theta$ <sup>85</sup>. Les résultats sont présentés ci-après. Le détail des analyses est exposé en annexe A11 p.39

<sup>85</sup> Les machines et leurs paramètres d'utilisation décrits ici sont ceux utilisés également dans la suite du travail.

### 3.2. Plomb

Les observations sous MO et MEB montrent que deux strates de produits de corrosion sont formées sur le plomb (M1i<sup>86</sup>) :

- Une externe poudreuse, peu adhérente et irrégulière, de l'ordre de 30 µm (CP1e)
- Une fine et compacte à l'interface avec le métal, de l'ordre de 20 µm (CP2i)

Selon les analyses SDE, la strate CP1 contient de l'oxygène, du carbone et du plomb et la CP2, de l'oxygène et du plomb. Les résultats des analyses de surface Raman et DRX sont résumés dans le tableau 3 :

| Produits de corrosion identifiés par Raman | Produits de corrosion identifiés par DRX  |
|--|---|
| Oxydes de plomb                            | Massicot PbO<br>Oxyde de plomb PbO <sub>3</sub>   |
| Carbonate de plomb                         | Cérusite PbCO <sub>3</sub>  |
| Hydroxycarbonate de plomb                  | Hydrocérusite Pb <sub>2</sub> OCO <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub><br>Hydroxycarbonate-oxyde de plomb<br>Pb <sub>10</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>6</sub> O |
| /  | Oxalate de plomb C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Pb/(COO) <sub>2</sub> Pb   |
| /  | Formate de plomb (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Pb/Pb(HCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )  |

Ainsi la strate CP1 semble constituée d'un mélange de cérusite, hydrocérusite, hydroxycarbonate-oxyde, oxalate et formate de plomb, tandis que la CP2 contient deux types d'oxydes de plomb (Photo 28).

<sup>86</sup> Le M fait référence à métal, le i à interne et e à externe. Les abréviations utilisées sont celles définies par Bertholon, Régis. *La limite de la surface d'origine des objets métalliques archéologiques. Caractérisation, localisation et approche des mécanismes de conservations*. Thèse de Doctorat. Université Paris I, Paris, 2000.

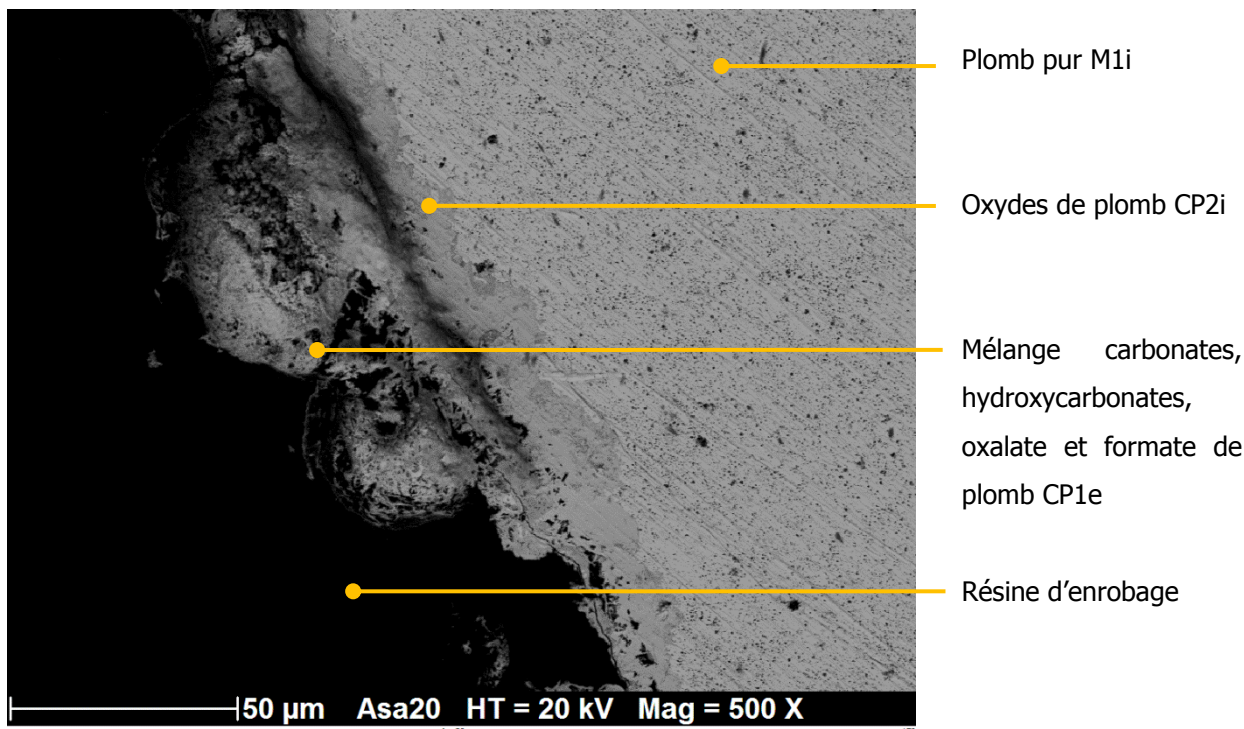


Photo 28 : Vue en coupe d'un échantillon de plomb pur corrodé en présence de copeaux de chêne. Observation sous MEB, puissance 20kV, électrons rétrodiffusés

### 3.3. PbSn5

Les observations MEB montrent que cet alliage présente à cœur, deux phases : une claire riche en plomb (Pb98%Sn2%<sup>87</sup>) majoritaire et une sombre riche en étain (Sn94%Pb6%), comme cela était attendu d'après le diagramme de phase (cf. p.22). Celle riche en plomb cristallise en premier.

Deux strates de produits de corrosion sont visibles :

- Une externe semblable à celle identifiée sur le plomb, poudreuse et irrégulière, de 20 à 50 µm (CP1e)
- Une à l'interface avec le métal, compacte et très fine (de l'ordre de 10 µm) présentant deux phases (CP2i) visibles au MEB.

La strate CP1 contient les mêmes éléments que celle du plomb : oxygène, carbone et plomb. Les deux phases de CP2 sont faites d'oxygène, de plomb et d'étain. La majoritaire correspondant à la phase riche en étain du métal a une plus faible proportion d'étain (Pb81%Sn6%O13%) que la minoritaire (Pb76%Sn14%O10%). Le tableau 4 présente les résultats des analyses Raman et DRX :

<sup>87</sup> Les valeurs sont données en % en masse. Celles-ci sont semi-quantitatives.

| Produits de corrosion identifiés par Raman | Produits de corrosion identifiés par DRX  |
|--|---|
| Oxydes de plomb                            | Oxyde de plomb PbO <sub>3</sub>   |
| Carbonate de plomb                         | /   |
| Hydroxycarbonate de plomb                  | Hydrocérusite Pb <sub>2</sub> OCO <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub><br>Hydroxycarbonate-oxyde de plomb<br>Pb <sub>10</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>6</sub> O |
| /  | Oxalate de plomb C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Pb/(COO) <sub>2</sub> Pb   |
| /  | Cassitérite SnO <sub>2</sub>  |

En conclusion, la strate CP1 semble constituée d'une association de carbonate, d'oxalate, d'hydrocérusite et d'hydroxycarbonate-oxyde de plomb. La CP2 consisterait en un mélange d'oxyde de plomb (majoritaire) et d'étain (Photo 29).

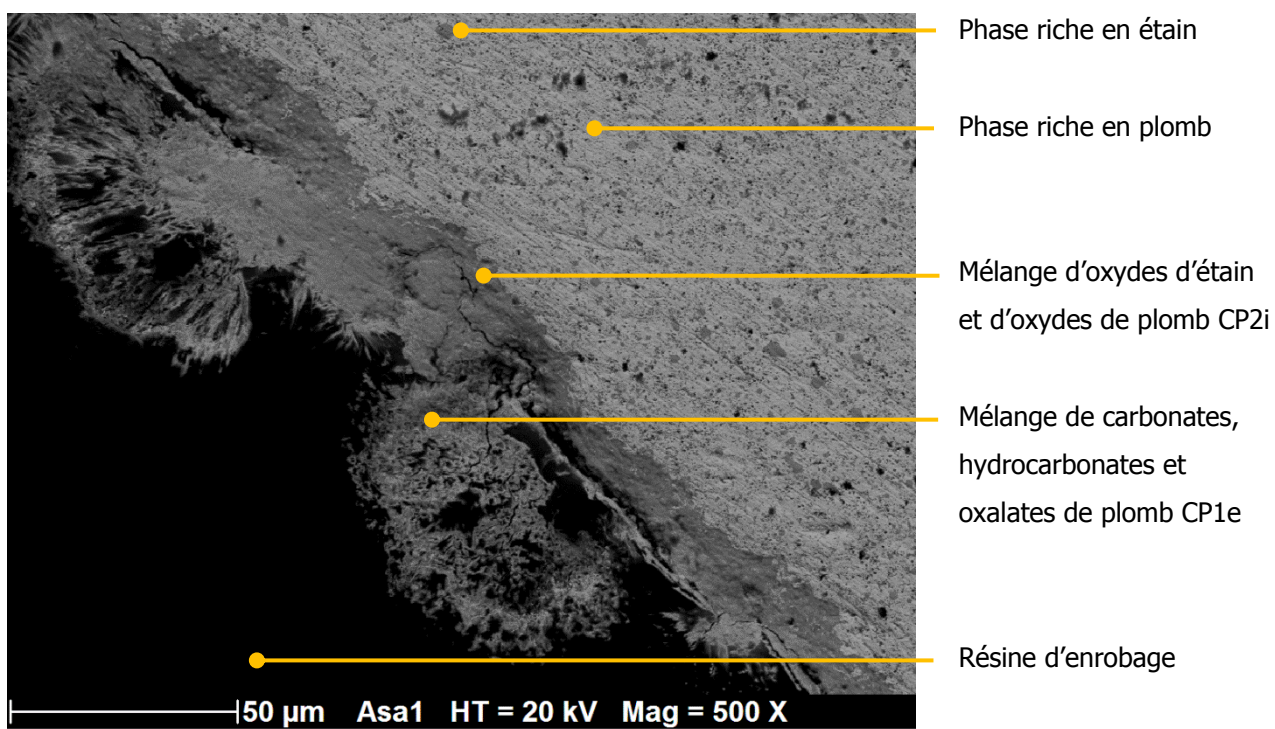


Photo 29 : Vue en coupe d'un échantillon de PbSn5 corrodé en présence de copeaux de chêne. Observation sous MEB, puissance 20kV, électrons rétrodiffusés

### 3.4 PbSn50

Comme dans le cas du PbSn5, deux phases sont notables au sein du métal : une sombre riche en étain (Sn97%Pb3%) et une claire riche en plomb (Pb96%Sn4%). La première devrait correspondre à la phase eutectique et la proportion d'étain devrait être de 61.9%. Cette différence peut être due à une hétérogénéité de composition et à un enrichissement de la phase eutectique en étain.

Deux strates de produits de corrosion sont présentes :

- Une externe semblable à celle identifiée sur le plomb et PbSn5, poudreuse et irrégulière, de 40 µm environ (CP1e)
- Une à l'interface avec le métal, fine (de l'ordre de 25 µm) faites de deux phases : une première correspondant à la phase riche en étain de l'alliage et une seconde contenant du plomb, de l'étain et de l'oxygène (Pb48%Sn41%O11%) selon les analyses SDE (CP2i)

Les résultats des analyses Raman et DRX sont résumés dans le tableau 5 :

| Tableau 5 : Résultats des analyses Raman et DRX du PbSn50 |   |
|---|---|
| Produits de corrosion identifiés par Raman                | Produits de corrosion identifiés par DRX  |
| Oxydes de plomb   | Massicot PbO<br>Oxyde de plomb PbO <sub>3</sub>   |
| Carbonate de plomb  | Cérusite PbCO <sub>3</sub>  |
| Hydroxycarbonate de plomb                                 | Hydrocérusite Pb <sub>2</sub> OCO <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub><br>Hydroxycarbonate-oxyde de plomb<br>Pb <sub>10</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>6</sub> O |
| /   | Oxalate de plomb C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Pb/(COO) <sub>2</sub> Pb   |
| /   | Cassitérite SnO <sub>2</sub>  |

La strate CP1 semble constituée d'une association de carbonate et d'oxalate de plomb, d'hydrocérusite et d'hydroxycarbonate-oxyde de plomb. La CP2 serait un mélange d'oxyde de plomb et d'étain (Photo 30).

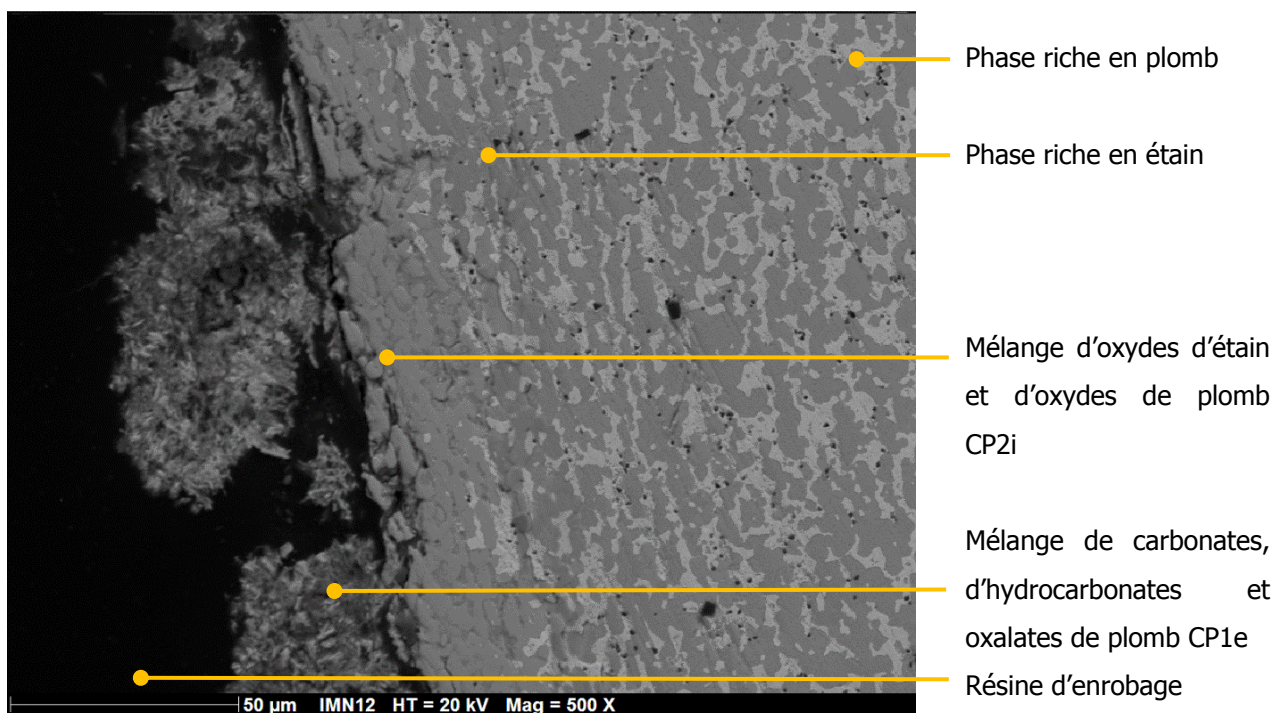


Photo 30 : Vue en coupe d'un échantillon de PbSn50 corrodé en présence de copeaux de chêne.  
 Observation sous MEB, puissance 20kV, électrons rétrodiffusés

### 3.5. Remarques

Les strates de produits de corrosion formées artificiellement sont fines en comparaison de celles que nous pouvons trouver sur les objets patrimoniaux. Les produits de corrosion seront plus rapidement réduits et ne seront pas suffisamment représentatifs de cas patrimoniaux. Ils nous assureront cependant la définition des paramètres de traitement qui ne peut être réalisée si les strates sont trop épaisses (pic de réduction peu marqué).

## 4. DEFINITION DES PARAMETRES DE TRAITEMENTS

---

Les paramètres de traitement sont définis en utilisant les échantillons de type 1 corrodés en présence d'acide acétique à 0.1%. Il s'agit de déterminer la valeur du potentiel de réduction des carbonates de plomb à appliquer lors du traitement avec le Pleco.

### 4.1. Conditions opératoires

Trois types de mesures électrochimiques sont utilisés dans la suite de ce travail (cf.p.29) :

- Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps
- Voltammétrie
- Chronoampérométrie

#### 4.1.1. Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps

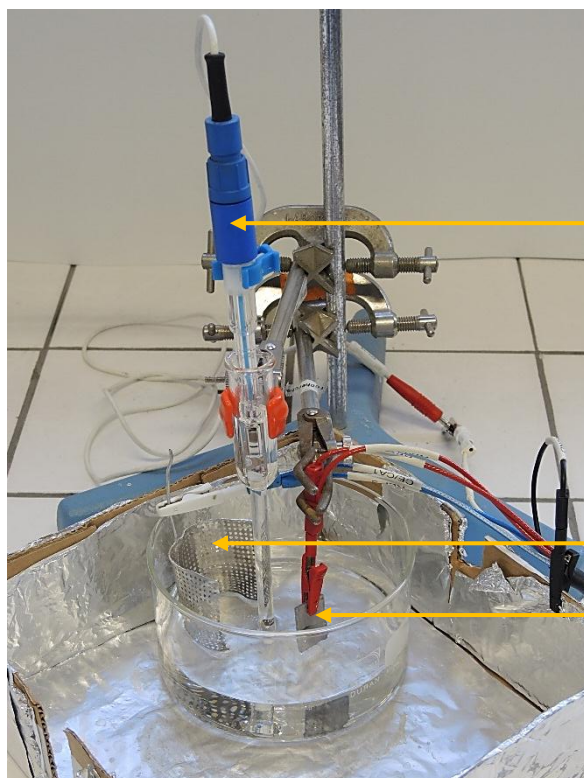
L'électrode de référence utilisée est celle au sulfate mercurieux saturée en  $K_2SO_4$  (ESS) dont la différence par rapport à celle standard à l'hydrogène est de  $-0.65V$ . Les valeurs du potentiel sont données par rapport à ESS. Ce suivi est effectué durant trente minutes et permet d'appréhender le comportement du métal en contact avec l'électrolyte. Le montage expérimental comprend un potentiostat Biologic SP150 piloté via le logiciel ECLab Express relié à trois électrodes : électrode de travail (objet), contre-électrode de platine et électrode ESS.

#### 4.1.2. Voltammétrie

Ces courbes sont utilisées pour déterminer dans le domaine cathodique le potentiel de réduction des produits de corrosion présents sur les échantillons et dans le domaine anodique celui d'oxydation des produits de corrosion pouvant se former. Le montage expérimental est similaire au précédent (Photo 31). Deux potentiostats sont utilisés : le potentiostat Biologic SP150 (étude en immersion)<sup>88</sup> et le Potentiostat EG&G Modele 263A, en utilisant un filtre I/E (étude avec le Pleco). Les électrodes de référence employées sont ESS et CV. Les courbes sont tracées à une vitesse de  $1mV/s$ . Afin de vérifier la reproductibilité des résultats, trois courbes au minimum sont tracées. Une courbe représentative des résultats est donnée pour chaque étude.

---

<sup>88</sup> D'autres études électrochimiques ayant été menées en même temps que les nôtres au laboratoire, un second potentiostat a donc été mis à notre disposition.



Electrode de référence ESS dans  
une allonge remplie de  
l'électrolyte (sulfate de sodium)

Contre électrode de platine

Objet

*Photo 31 : Montage de la cellule électrolytique en immersion. Les différentes électrodes sont reliées au Potentiostat Biologic.*

#### 4.1.3. Chronoampérométrie

Le montage est similaire à celui de la voltammétrie.

#### 4.2. Etude de la réactivité électrochimique de l'électrolyte

La solution usuelle pour le traitement des objets en plomb au Laboratoire Arc'Antique est le sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.5M<sup>89</sup>). La réactivité électrochimique de la solution est testée afin de vérifier qu'aucune réaction n'est engendrée lors de son utilisation. Une courbe voltammétrique du platine considéré comme électrochimiquement neutre en milieu aqueux est réalisée. Les variations de courant mesurées sont uniquement dues aux réactions de la solution. La figure 22 montre une augmentation de courant dans le domaine anodique à partir de 1.0V/ESS, due à l'oxydation de l'eau. Dans le domaine cathodique, le courant décroît à partir de -1.4V/ESS et correspond à la réduction de l'eau.

<sup>89</sup> Les premières études électrochimiques que nous avons menées ont été réalisées avec une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 0.5M. Cependant celle-ci était trop concentrée et a entraîné l'arrêt des pompes utilisées avec le Pleco. Les études ultérieures ont donc été réalisées avec une solution à 0.1M. Le changement de la concentration n'entraîne qu'une différence de conductivité de la solution. Le comportement des alliages est similaire.



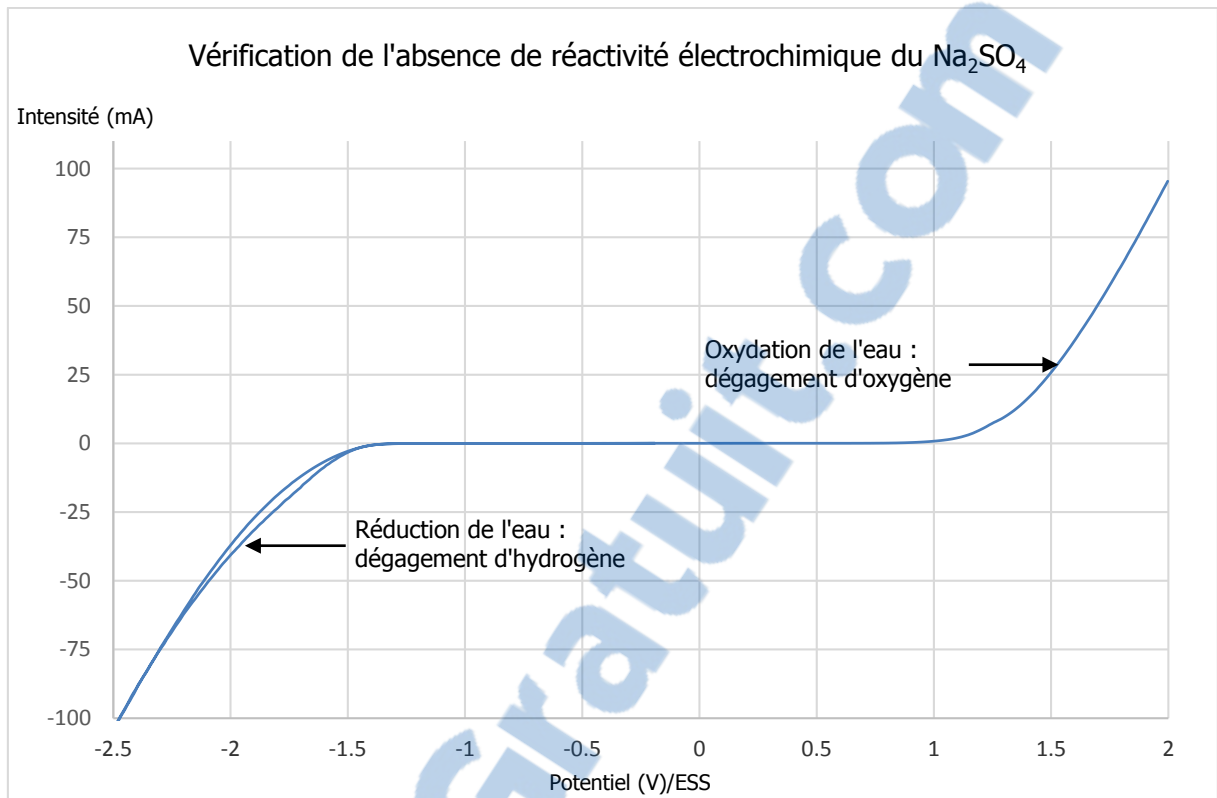


Figure 22 : Voltammétrie cyclique à 1mV/s du platine dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.5M)

Cette courbe confirme que la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est inactive car seules les réactions de l'eau ont été identifiées.

### 4.3. Comportement électrochimique des alliages dans le sulfate de sodium

#### 4.3.1. Potentiel de corrosion des alliages

Le potentiel de corrosion est suivi durant trente minutes dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.1M). D'après la figure 23, le potentiel de corrosion du plomb croît régulièrement au cours du temps de -1.0 à -0.9V/ESS. Le plomb se passive donc dans la solution. Le potentiel de corrosion du PbSn5 diminue durant les milles premières secondes passant de -0.84 à -0.86V/ESS, puis augmente jusqu'à -0.85V/ESS. Ceci traduit un comportement de corrosion puis de passivation. Ces fluctuations étant faibles, l'alliage est considéré comme stable dans la solution. Enfin, le potentiel de corrosion du PbSn50 croît par palier de -0.87 à -0.80V/ESS. Il se passive.

Notons que plus la proportion d'étain augmente et plus le matériau à un potentiel de corrosion élevé.

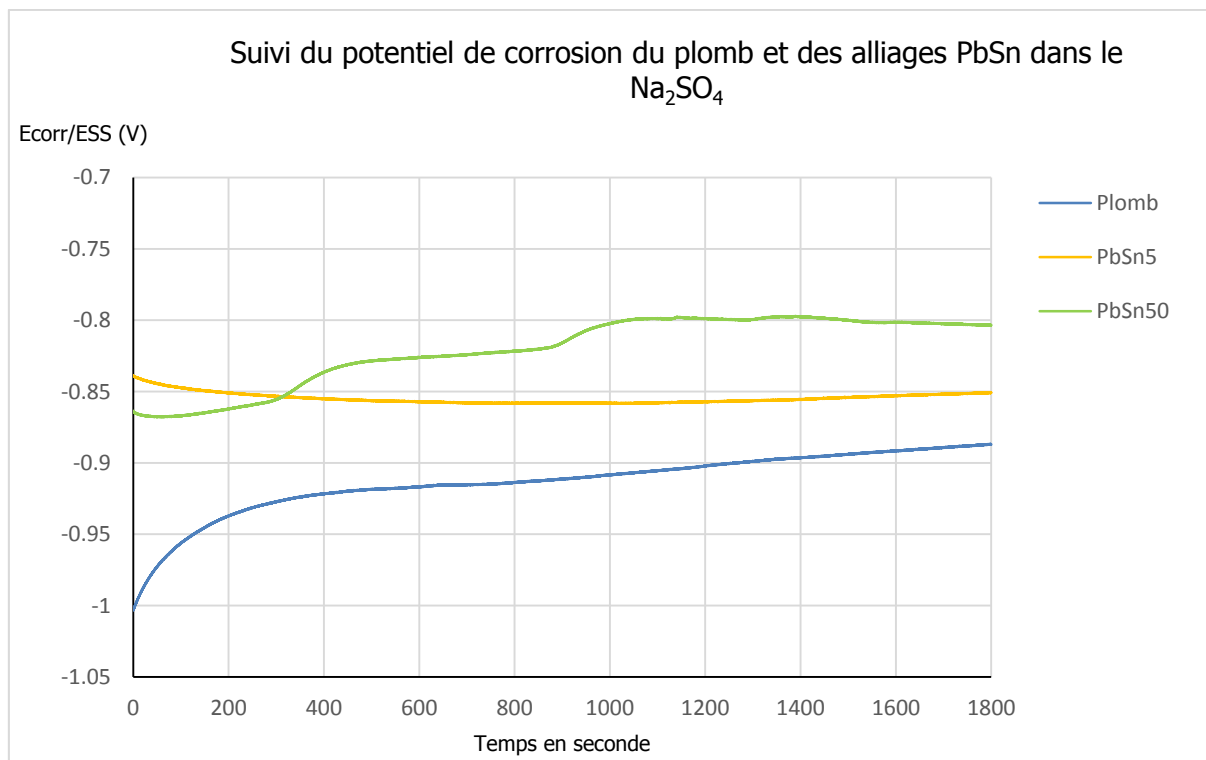


Figure 23 : Suivi du potentiel de corrosion des alliages dans le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.1M) (pH=7.6)

#### 4.3.2. Comportement électrochimique des alliages polis dans le $\text{Na}_2\text{SO}_4$

##### a. Méthodologie

Le comportement des alliages ne présentant pas de produits de corrosion est étudié dans le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.5M) en immersion. Le protocole mis en œuvre est le suivant :

1. Après dégraissage de l'échantillon à l'acétone, une courbe voltammétrique cyclique (balayage de  $E = E_{\text{corr}} + 0.05 \text{V/ESS}$  jusqu'à  $-2.5 \text{V/ESS}$  puis retour jusqu'à  $E = 2.0 \text{V/ESS}$ ) est tracée. Ceci nous permet de déterminer les potentiels de réduction (pic cathodique) et de formation des produits de corrosion (pic anodique).
2. Lors de la première étape des produits de corrosion ont pu se former. Il s'agit alors de les identifier. L'objectif est de déterminer le potentiel de réduction des produits de corrosion formés et de les identifier par analyse DRX. Le protocole est détaillé ci-après :

##### Détermination du potentiel de réduction

2.a. Chaque échantillon (on compte un échantillon par produit de corrosion formé) est préparé pour éliminer tout produit de corrosion par polissage mécanique sous eau (papiers # 1200 et 4000) puis chimique par attaque à l'acide nitrique (0.6%) durant une minute. Il est rincé à l'éthanol.

2.b. La couche de produits de corrosion est formée en réalisant une chronoampérométrie ( $I(\text{mA})=f(t)$ ) au potentiel correspondant à la valeur maximal du pic anodique durant trente minutes.

2.c. Un suivi du potentiel de corrosion de trente minutes est réalisé afin que le matériau retrouve un état d'équilibre dans la solution.

2.d. Une voltammétrie est effectuée (balayage de  $E=(E_{\text{corr}}+0.05)\text{V/ESS}$  jusqu'à  $-2.0\text{V/ESS}$ ) afin de déterminer la valeur du potentiel de réduction du produit de corrosion formé.

#### Identification du produit de corrosion

2.e. Sur le même échantillon, une nouvelle couche de produits de corrosion est formée après une préparation de surface (étapes 2a et b).

2.f. Ceux-ci sont analysés par DRX

#### b. Résultats

Les résultats de cette étude sont résumés ci-après. Les détails sont présentés en annexe A12 p.49.

#### Plomb

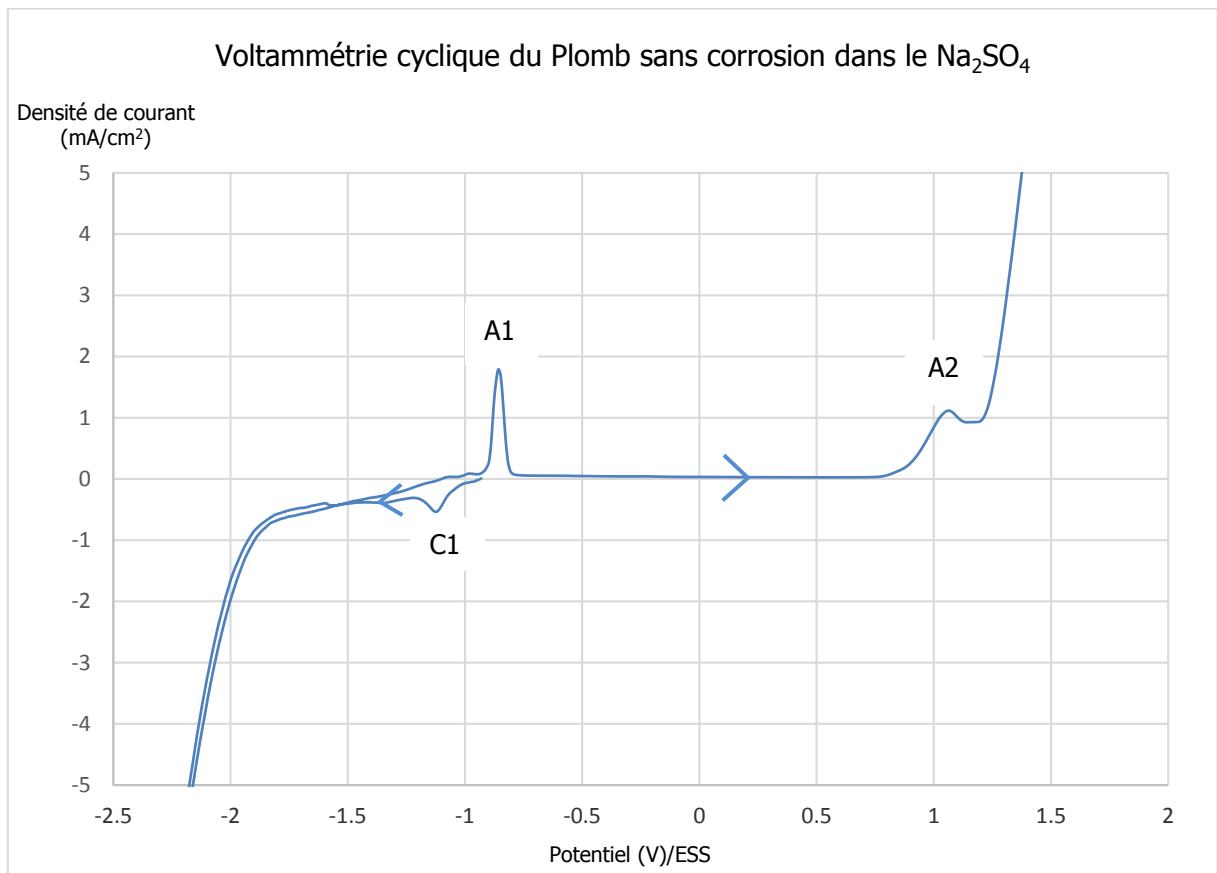


Figure 24 : Voltammétrie cyclique à  $1\text{mV/s}$  du plomb sans corrosion dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $0.5\text{M}$ ) ( $\text{pH}=7.53$ )

La courbe (Fig.24) montre dans le domaine cathodique un pic de réduction C1 à  $E=-1.1V/ESS$ ; dans le domaine anodique on note un pic d'oxydation A1 à  $E=-0.9V/ESS$  et un second A2 à  $E=+1.1V/ESS$ .

Les résultats des analyses voltammétriques et DRX sont résumés dans le tableau suivant :

| <i>Tableau 6 : Résultats des analyses voltammétriques et DRX du plomb</i> |                       |                        |                           |
|---|-----------------------|------------------------|---------------------------|
| Pic   | Potentiel d'oxydation | Potentiel de réduction | Identification DRX        |
| A1  | $E=-0.9 V/ESS$        | $E=-1.0 V/ESS$         | Sulfate de plomb $PbSO_4$ |
| A2  | $E=+1.1 V/ESS$        | $E=-1.2 V/ESS$         | Oxyde de plomb $Pb_2O_3$  |

Le pic C1 de par les analyses menées pourrait correspondre à la réduction d'un oxyde de plomb qui se forme spontanément au contact de l'air.

### PbSn5

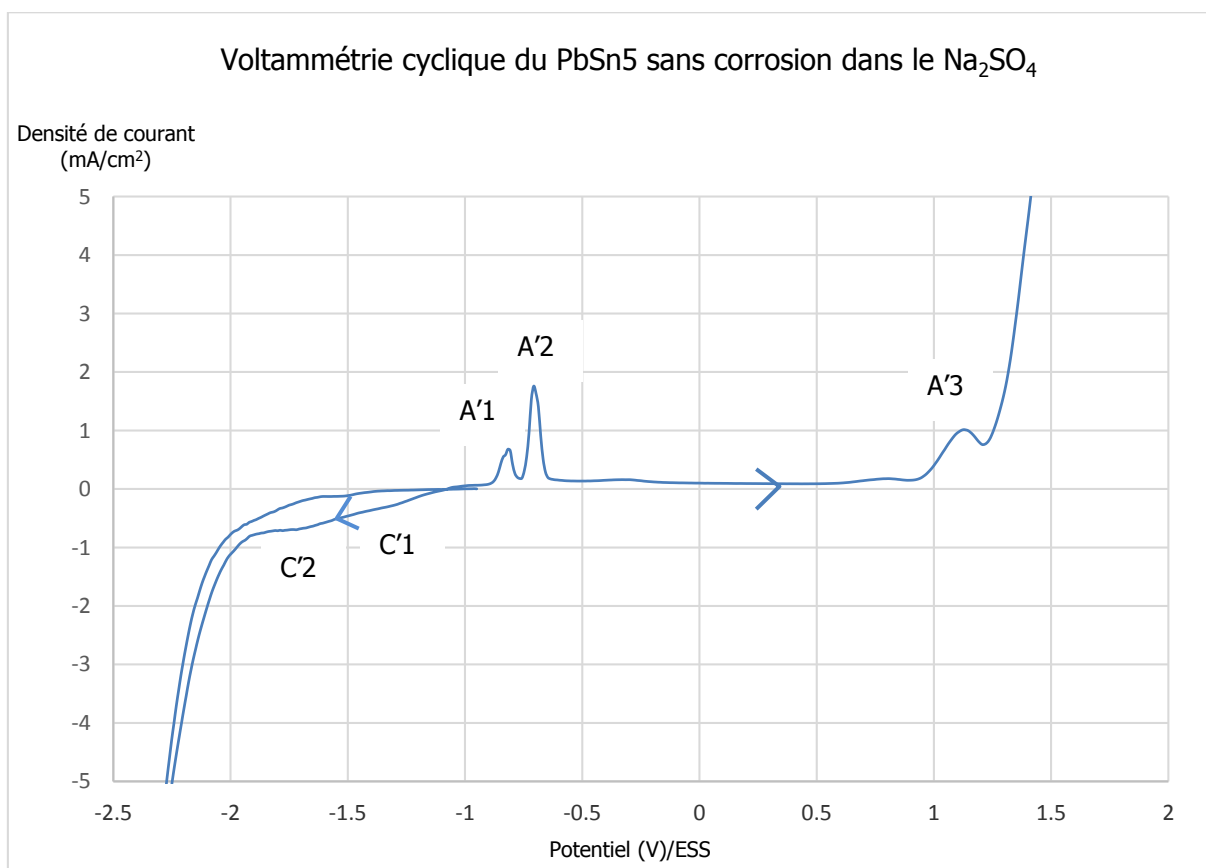


Figure 25 : Voltammétrie cyclique à  $1mV/s$  du  $PbSn5$  sans corrosion dans une solution de  $Na_2SO_4$  ( $0.5M$ ) ( $pH=7.6$ )

Lorsque cet alliage est placé dans une solution de  $Na_2SO_4$ , on note (Fig.25) en partie cathodique un point d'inflexion C'1 à  $E=-1.2V/ESS$  et un pic de réduction C'2 à  $E=-1.7V/ESS$ . En partie anodique, trois pics d'oxydation se dessinent à  $E=-0.8V/ESS$  (A'1),  $E=-0.7V/ESS$  (A'2) et  $E=+1.1V/ESS$  (A'3). Le premier et le dernier correspond à ceux identifier pour le plomb.

Les résultats des analyses voltammétriques et DRX sont résumés dans le tableau suivant :

| <i>Tableau 7 : Résultats des analyses voltammétriques et DRX du PbSn5</i> |                              |                               |   |
|---|------------------------------|-------------------------------|---|
| <b>Pic</b>  | <b>Potentiel d'oxydation</b> | <b>Potentiel de réduction</b> | <b>Identification DRX</b>                     |
| A'1   | E=-0.8 V/ESS                 | E=-1.0 V/ESS                  | Sulfate de plomb PbSO <sub>4</sub>            |
| A'2   | E=-0.7 V/ESS                 | E=-1.4 V/ESS                  | Sulfate d'étain SnSO <sub>4</sub>             |
| A'3   | E=+1.1 V/ESS                 | E=-1.2 V/ESS                  | Oxyde de plomb Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |

Le point d'inflexion est C'1 pourrait correspondre comme dans le cas précédent au pic de réduction d'un oxyde de plomb et le pic C'2 comme nous le verrons par la suite au potentiel de réduction de l'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub>.

### PbSn50

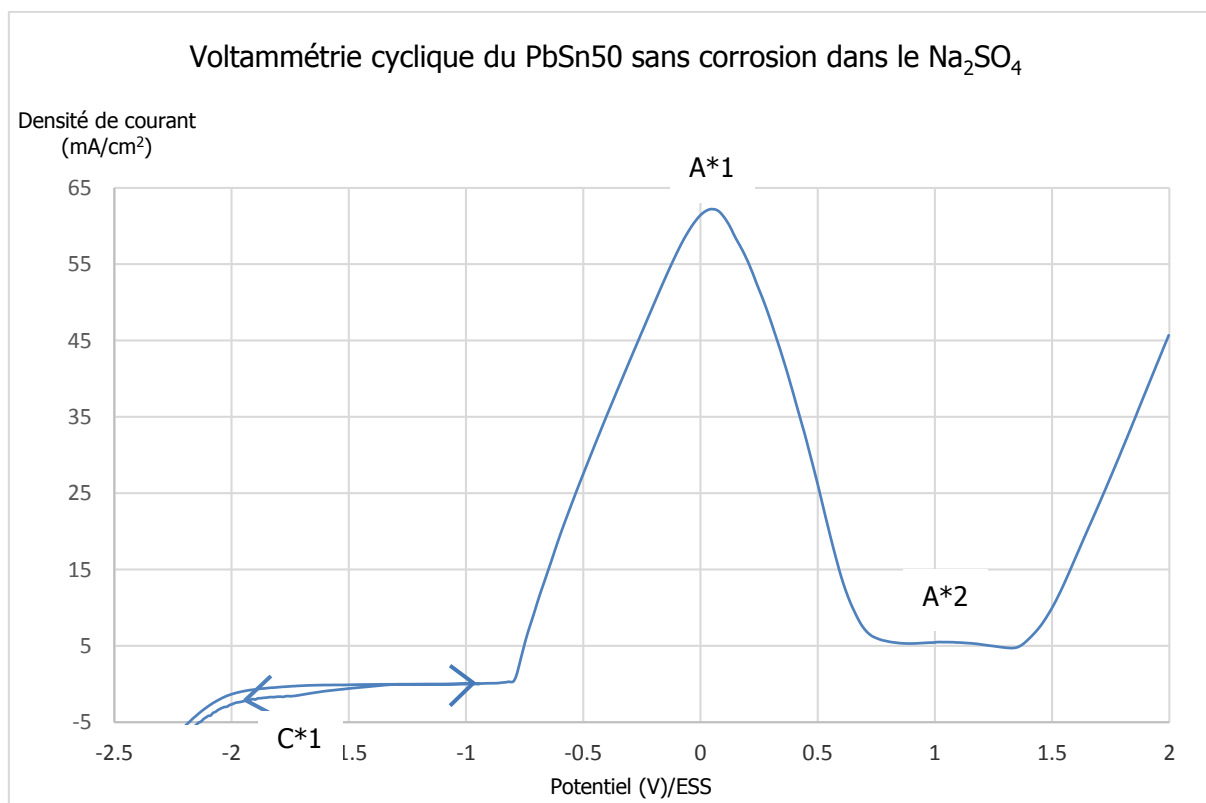


Figure 26 : Voltammétrie cyclique à 1mV/s du PbSn50 sans corrosion dans une solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.5M) (pH=7.5)

La courbe voltammétrique (Fig.26) montre en partie cathodique un pic de réduction C\*1 à E=-1.7V/ESS. Dans la partie anodique, un large pic d'oxydation A\*1 est présent à E=0V/ESS et vers E=+1.1V/ESS (A\*2).

Ce large pic A\*1 peut contenir plusieurs pics d'oxydation. L'analyse voltammétrique indique que les produits de corrosion se formant à A\*1 ont un potentiel de réduction à E=-1.1V/ESS, E=-1.3V/ESS et E=-1.8V/ESS, correspondant respectivement au sulfate de plomb PbSO<sub>4</sub>, au sulfate

d'étain  $\text{SnSO}_4$  et à l'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$ . Il serait intéressant d'effectuer un suivi in-situ de la formation des produits de corrosion au cours du temps. Ceux se formant à A\*2 correspondant comme précédemment aux oxydes de plomb  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ .

Par ailleurs, nous avons cherché à créer les produits de corrosion se formant comme précédemment à  $E = -0.80\text{V/ESS}$ . Dans ce cas nous notons que durant les trente premières secondes, le sulfate d'étain  $\text{SnSO}_4$  se développe, puis dans un second temps, le sulfate de plomb  $\text{PbSO}_4$  et l'oxyde d'étain. La formation des produits de corrosion du pic A\*1 semblent donc commencer à un potentiel inférieur.

Cette étude nous permet par ailleurs d'affirmer que le pic de réduction C\*1 correspond à celui du  $\text{SnO}_2$ . Le fait que la courbe ne montre pas de pic de réduction de l'oxyde de plomb comme dans les cas précédent peut être dû à la forte proportion d'étain dans l'alliage, les oxydes de ce métal se formant en premier.

En conclusion, nous constatons que quel que soit le matériau considéré, des sulfates de plomb se forment à un potentiel compris entre  $E = -0.85$  et  $-0.80\text{V/ESS}$ . Si le matériau contient de l'étain, des sulfates d'étain se développent à un potentiel supérieur de l'ordre de  $E = -0.7\text{V/ESS}$ .

Le potentiel à l'abandon du plomb, du  $\text{PbSn5}$  et du  $\text{PbSn50}$  est respectivement par rapport à ESS,  $-0.90\text{V}$ ,  $-0.85\text{V}$  et  $-0.80\text{V}$ . En cas de rupture de courant lors de la réduction des produits de corrosion, des sulfates de plomb peuvent se former. Ces produits de corrosion sont protecteurs pour ces alliages<sup>90</sup>.

#### **4.4. Détermination du potentiel de réduction des produits de corrosion**

Le comportement des alliages corrodés artificiellement en présence de vapeurs d'acide acétique est étudié afin de déterminer la valeur du potentiel de réduction des produits de corrosion en immersion puis de comparer avec le Pleco.

##### *4.4.1. Stabilité de l'électrode de Carbone Vitreux (CV)*

Le CV étant utilisé pour les études en immersion et avec le Pleco, un suivi de son potentiel dans le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  doit être réalisé avant chaque utilisation afin de vérifier sa stabilité (Fig.27). Ceci nous permet également de déterminer la différence entre cette électrode et l'ESS.

---

<sup>90</sup> Des recherches ont été menées au Laboratoire Arc'Antique par Christian Degriigny afin de créer artificiellement une couche protectrice de sulfate de plomb à la suite d'un traitement de réduction des carbonates de plomb. Degriigny, Christian. *Etude de la protection par sulfatation de plombs anciens altérés prétraités électrochimiquement. Programme Plomb-Rapport 6*. Laboratoire Arc'Antique, Nantes, 1996 (non publié).

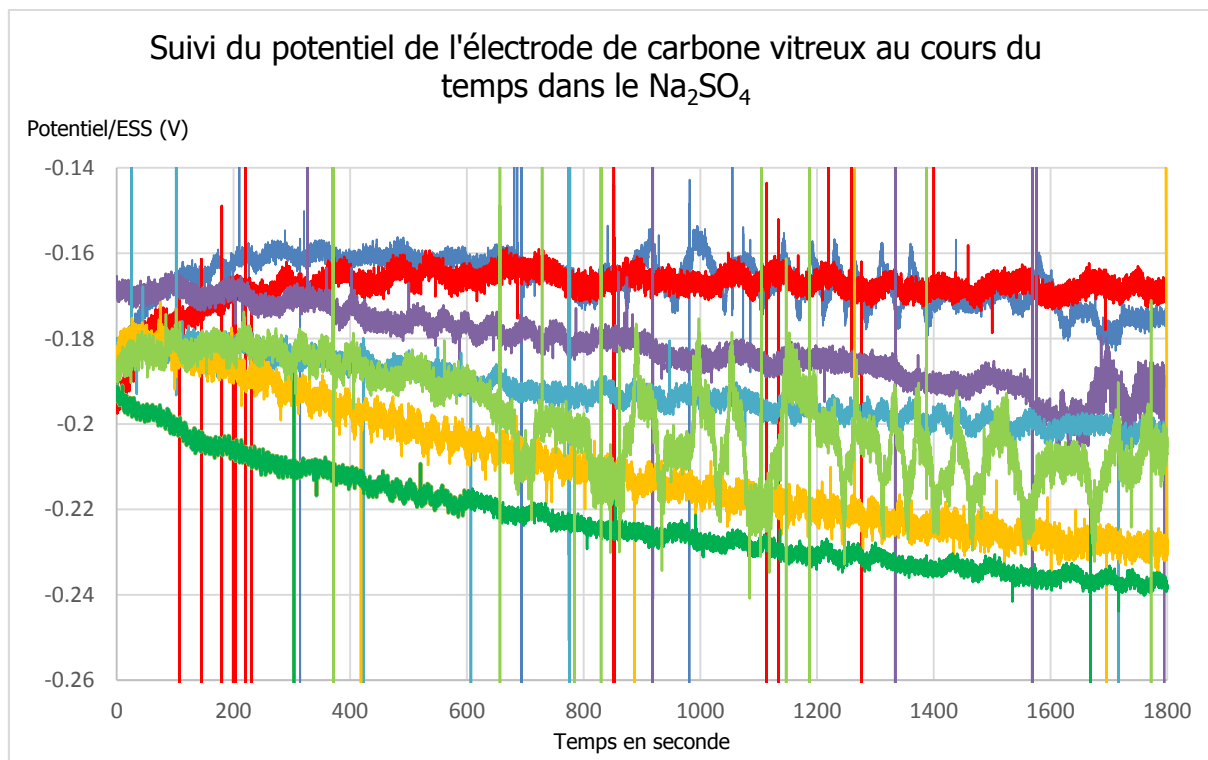


Figure 27 : Suivi du potentiel de corrosion du carbone vitreux dans le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.1M) (pH7.5)

La valeur du potentiel du CV se stabilise autour d'une valeur moyenne de 200mV, correspondant au  $\Delta E$  entre les deux électrodes. Les variations sont de l'ordre de  $\pm 30\text{mV}$ . Cette valeur semble satisfaisante pour valider l'utilisation du CV comme électrode indicatrice. Une variation de 30mV n'entraînera pas dans notre cas un changement important des paramètres de traitement.

#### 4.4.2. Définition des paramètres de traitement en immersion

Une étude en immersion est dans un premier temps menée en utilisant l'électrode ESS puis le CV qui sera utilisé avec le Pleco. Des décalages des pics de réduction sont attendus entre les deux électrodes du fait de leur différence de potentiel originelle par rapport à l'électrode standard à l'hydrogène. L'étude a été menée dans un premier temps avec une solution à 0.5M. Elle a été par la suite reconduite avec la solution à 0.1M afin de vérifier que cela n'entraînait pas de différence.

a. Plomb

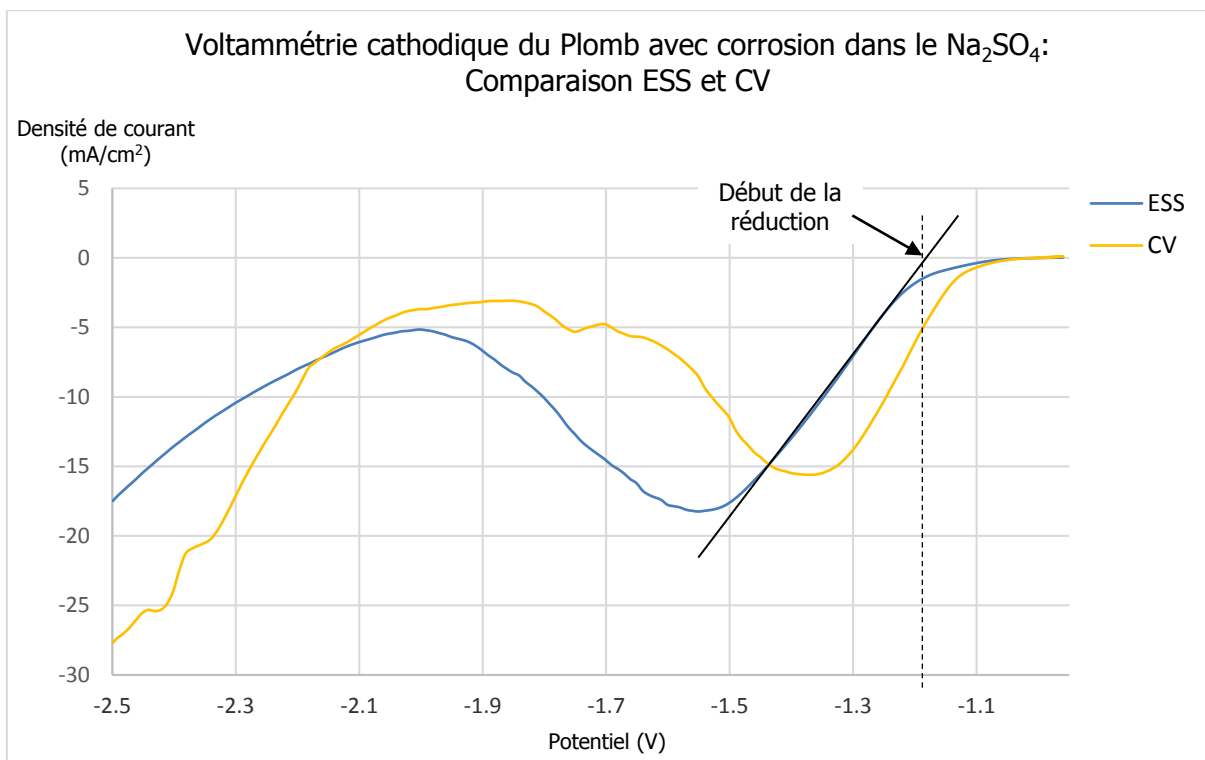


Figure 28 : Voltammétrie cathodique linéaire à  $1\text{mV}/\text{s}$  du plomb avec corrosion dans le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $0.5\text{M}$ ) ( $\text{pH}=7.6$ ), comparaison des électrodes

Les deux courbes (Fig.28) montrent un pic de réduction se situant à  $E=-1.55\text{V}/\text{ESS}$  et  $E=-1.35\text{V}/\text{CV}$ . Les produits de corrosion identifiés (cf.p.54) sont majoritairement des carbonates et hydroxycarbonates de plomb. Le pic est donc attribué à ce type de produit de corrosion. Cette réaction débute à la valeur de l'intersection de la tangente de la courbe avec l'axe des abscisses. Le décalage de  $200\text{mV}$  entre les deux pics correspond au  $\Delta E$  des électrodes ESS et CV. Précisons que les valeurs de densité de courant sont établies par calcul de la surface étudiée. Après évaluation d'une erreur de mesure de  $\pm 1\text{mm}$ , nous constatons une variation d'environ  $1.5\text{ mA}/\text{cm}^2$  au niveau du maximum du pic de réduction (A13 p.58). Ceci est négligeable dans le cas de ces tracés en immersion mais peut être conséquent pour ceux du Pleco car l'intensité des pics est faible.



b. PbSn5

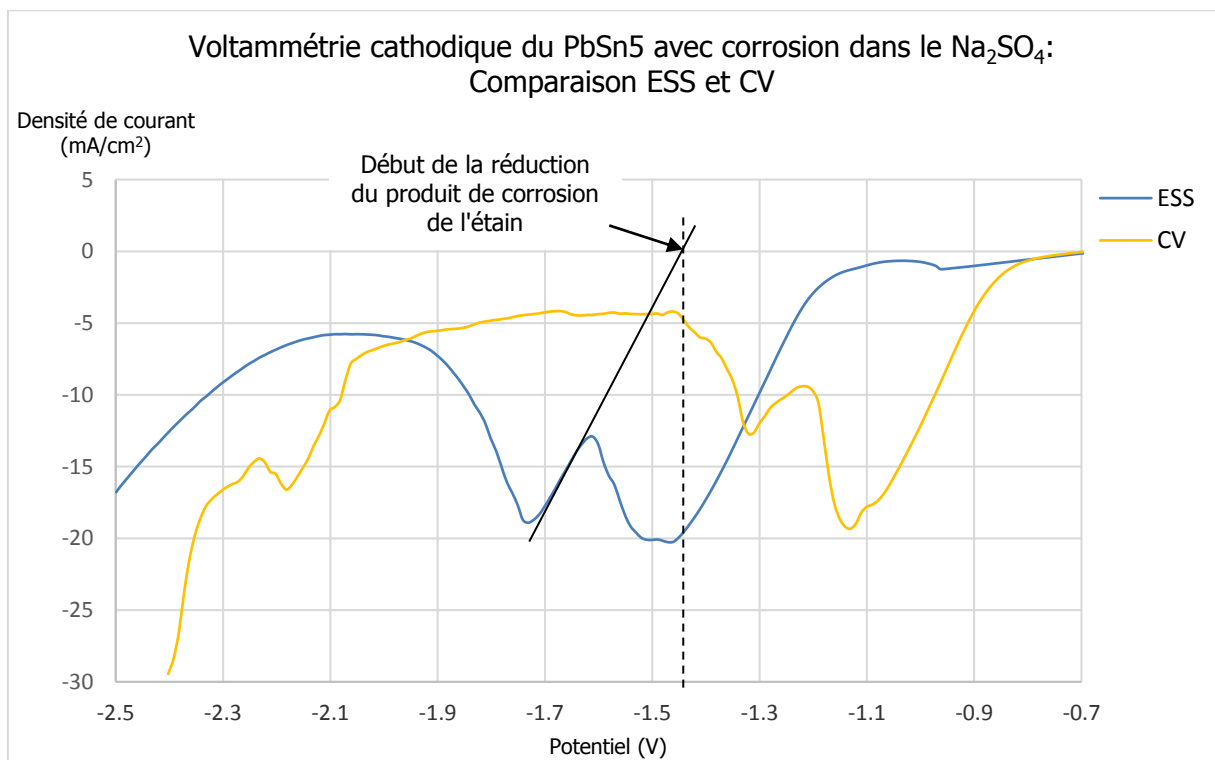


Figure 29 : Voltammétrie cathodique linéaire à 1mV/s du PbSn5 avec corrosion dans le Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.5M) (pH=7.7), comparaison des électrodes

Deux pics de réduction sont présents (Fig.29), un premier à E=-1.5V/ESS et E=-1.1 V/CV correspondant à la réduction des carbonates de plomb et le second à E=-1.7V/ESS et E=-1.3V/CV. Ce pic n'étant pas présent dans le cas du plomb pur, il est donc lié à un produit de corrosion de l'étain. D'après notre précédente étude (cf.p.63), il s'agit de l'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub>. On note dans ce cas précis un décalage plus important entre les pics obtenus avec l'ESS et ceux avec le CV (environ 400 mV).

La vitesse de réduction du carbonate de plomb atteint son maximum à E=-1.5V/ESS. Cependant cette valeur correspond à celle du début de la réduction du produit de corrosion de l'étain. Il est donc possible qu'en se plaçant à ce potentiel pour la réduction des carbonates de plomb, celle de l'oxyde d'étain débute également.

c. PbSn50

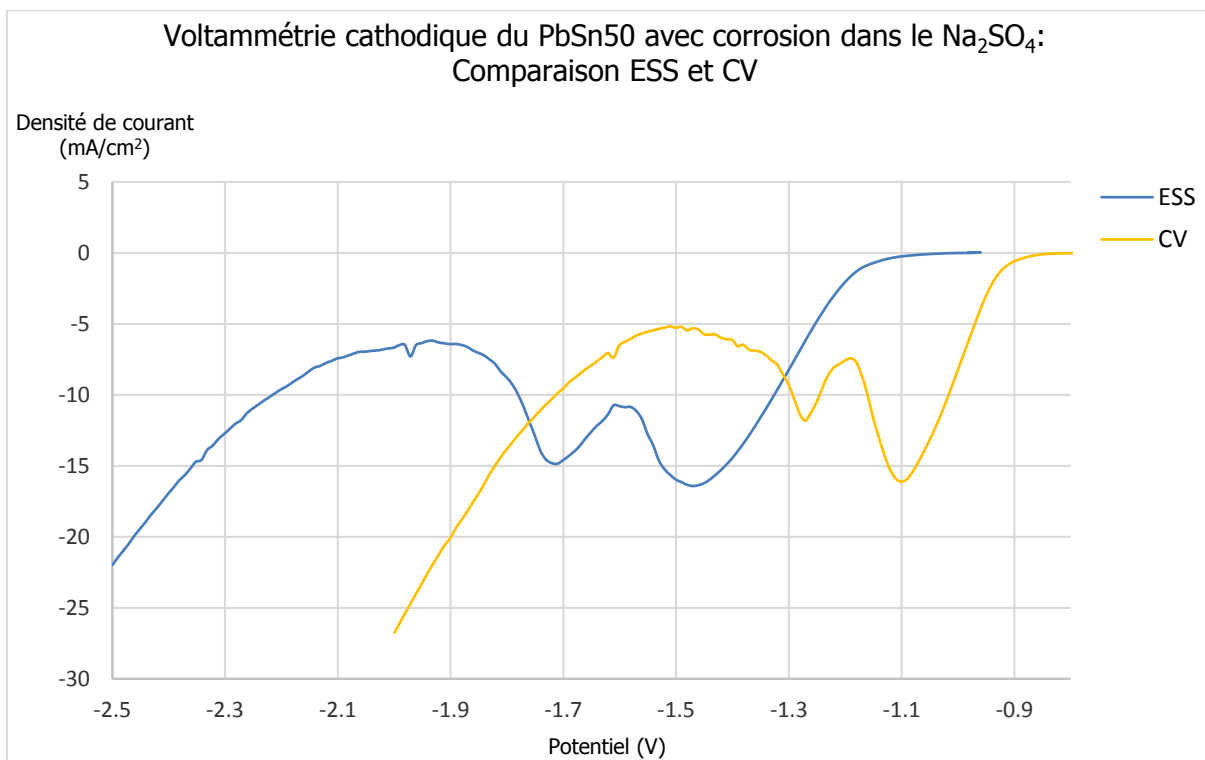


Figure 30 : Voltammétrie cathodique linéaire à 1mV/s du PbSn50 avec corrosion dans le Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.5M) (pH=7.5), comparaison des électrodes

Comme dans le cas du PbSn5, deux pics de réduction sont visibles (Fig.30). Le premier à E=-1.4V/ESS et E=-1.1V/CV et le second à E=-1.7V/ESS et E=-1.3V/CV. Le premier pic correspond aux carbonates de plomb et le second à un produit de corrosion de l'étain du type oxyde. Comme pour le PbSn5, lors du traitement de réduction des carbonates de plomb, celle des produits de corrosion de l'étain peut débiter. Le décalage entre les pics obtenus avec l'ESS et le CV est de 400mV environ.

#### 4.4.3. Définition des paramètres de traitement avec le Pleco

Un travail similaire est réalisé en utilisant le Pleco (Photo 32-33). Seule l'électrode CV peut être utilisée. Pour chaque alliage, les tracés sont comparés à ceux obtenus en immersion.

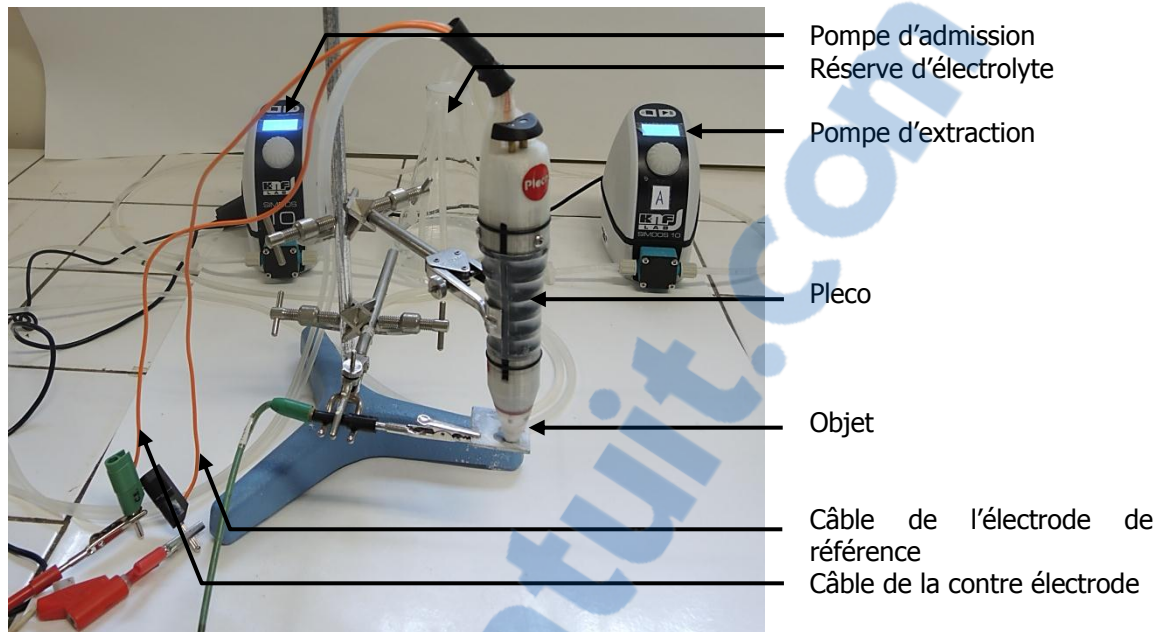


Photo 32 : Montage du Pleco.

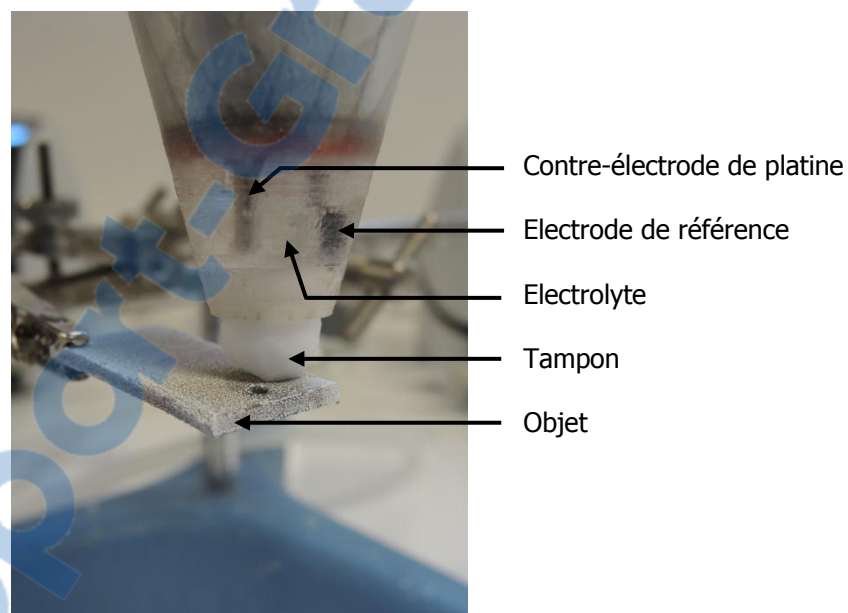


Photo 33 : Vue de la cellule électrolytique du Pleco

La solution utilisée est  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 0.1M. En effet, les premiers essais ont été menés avec une solution à 0.5M. Cependant même avec un rinçage prolongé, des sels ont cristallisé au niveau des sièges de clapet de la tête de pompe provoquant un arrêt de celle d'apport de la solution (Photo 34).

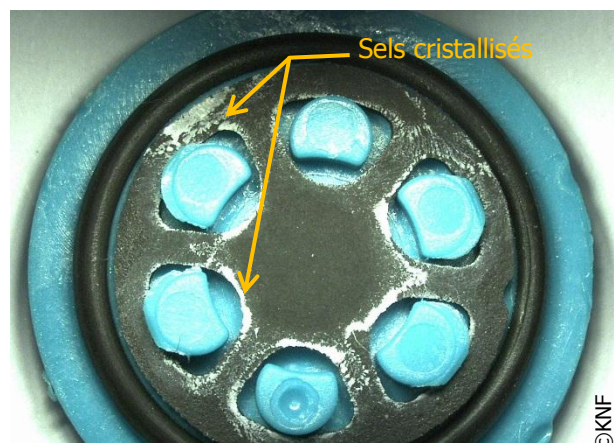


Photo 34 : Cristallisation de sels de sulfate de sodium au niveau d'un siège de clapet de la tête de pompe

Avant chaque utilisation du pinceau, le tampon de PVFM doit être longuement rincé à l'eau distillée afin d'éliminer les polluants pouvant provenir de l'éponge elle-même ou d'un précédent traitement. En effet, au cours des traitements, le tampon peut prendre une couleur orangée. Une analyse MEB-SDE a été conduite sur un prélèvement de ces résidus (Fig.31).

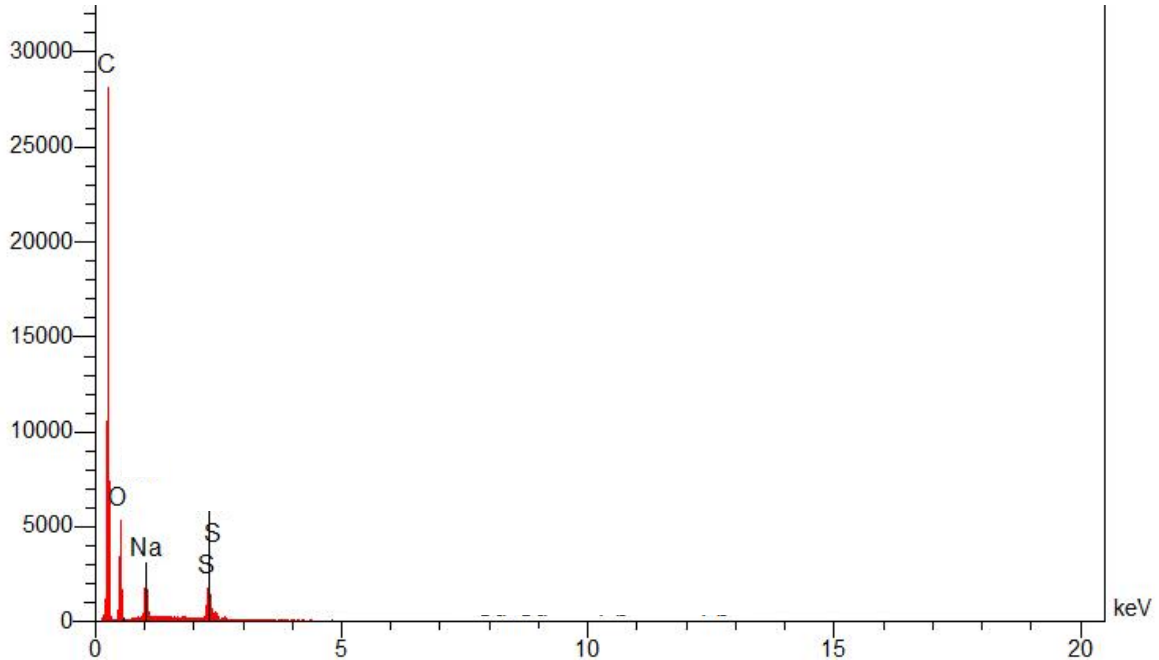


Figure 31 : Spectre SDE des résidus prélevés sur le tampon du Pleco après traitement de réduction.

Les résultats montrent une forte proportion de carbone et d'oxygène, mais aussi du soufre et du sodium. Les deux premiers éléments correspondent selon notre hypothèse aux carbonates issus de la réduction des produits de corrosion et les deux derniers à la solution de sulfate de sodium. Il se peut donc que le tampon se sature en carbonates. Ceci est au stade d'hypothèse car des particules du tampon en PVFM de formule  $C_5H_8O_2$  ont pu être prélevées. La grande quantité de carbone pourrait donc provenir du tampon.

a. Plomb

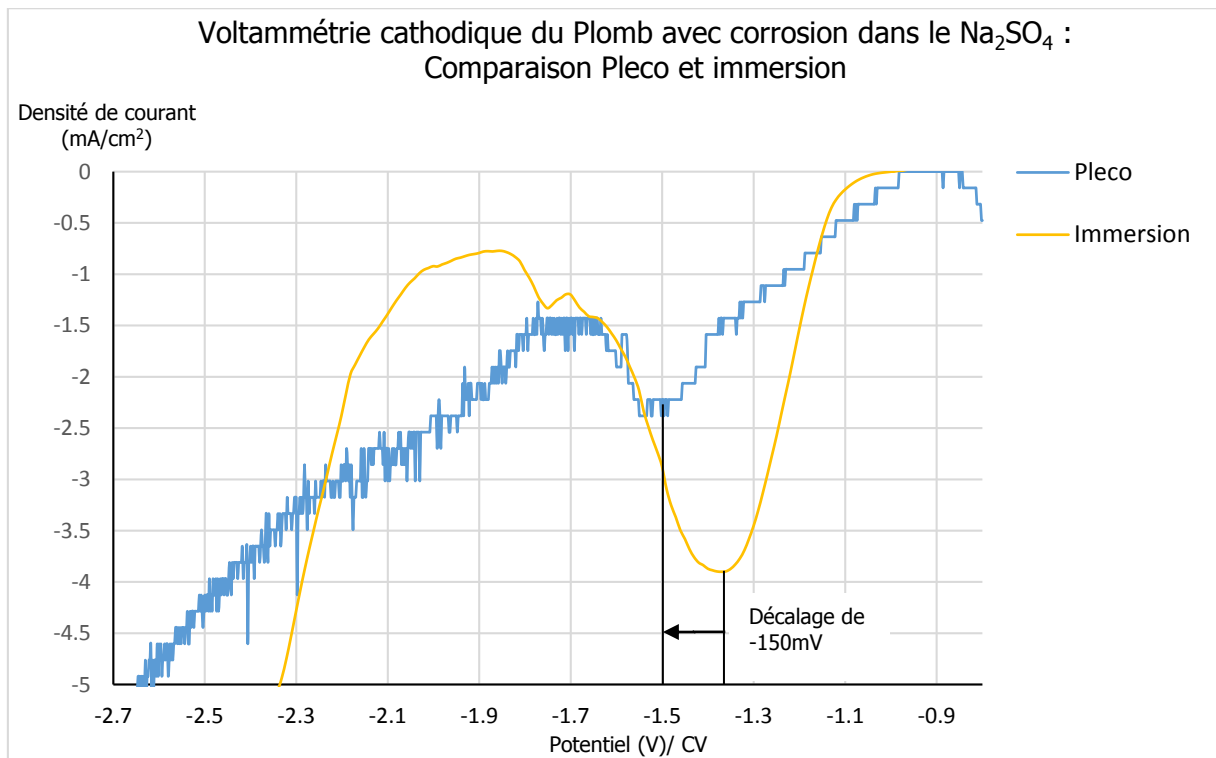


Figure 32 : Voltammétrie cathodique linéaire à 1mV/s du Plomb avec corrosion dans le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.1M) (pH=7.6), comparaison entre le Pleco et l'immersion (utilisation du CV)

Le pic de réduction des carbonates de plomb atteint son maximum à  $E=-1.50\text{V/ESS}$  avec le Pleco (Fig.32). On note un décalage de -170 mV par rapport au pic de réduction obtenu en immersion. Ce décalage peut provenir de la chute ohmique, autrement dit par une résistance ohmique plus importante lors de l'utilisation du Pleco, dû à l'emploi du tampon qui limite l'accès et la diffusion de la solution. On note par ailleurs une différence dans l'intensité du pic de réduction qui se retrouvait dans le cas de l'argent. Nous avons vu précédemment que lors de l'établissement de la densité de courant, une variation de mesure de 1mm entraînait une différence de 1.5 mA/cm<sup>2</sup> au niveau du maximum du pic de réduction. Lors de la prise de mesure avec le Pleco des erreurs ont pu se produire et provoquer cette différence dans l'intensité du pic.

b. PbSn5

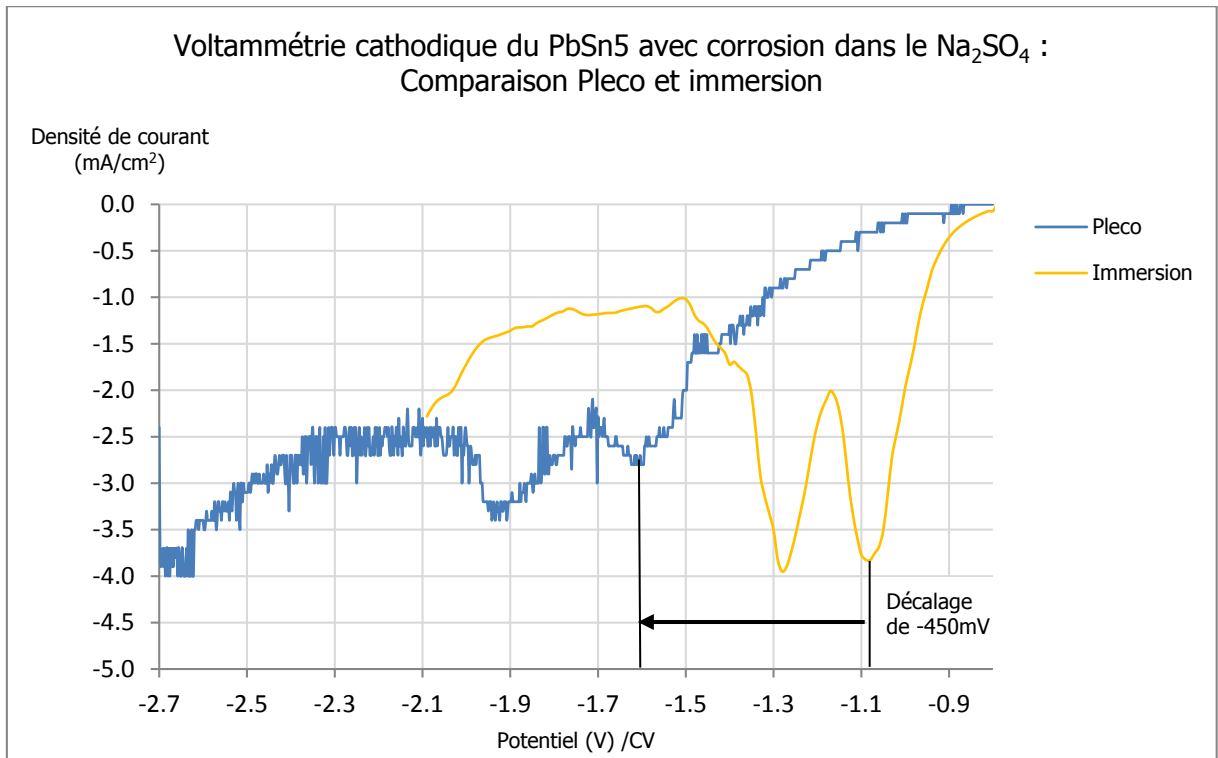


Figure 33 : Voltammétrie cathodique linéaire à 1mV/s du PbSn5 avec corrosion dans le Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.1M) (pH=7.6), comparaison entre le Pleco et l'immersion (utilisation du CV)

Tout comme les tracés obtenus en immersion, deux pics de réduction sont visibles (Fig.33). Le premier à E=-1.6V/CV (carbonates de plomb) et le second à E=-1.9V/CV (oxydes d'étain). Il y a un décalage de -450mV entre le pic de réduction des carbonates obtenus en immersion et avec le Pleco.

c. PbSn50

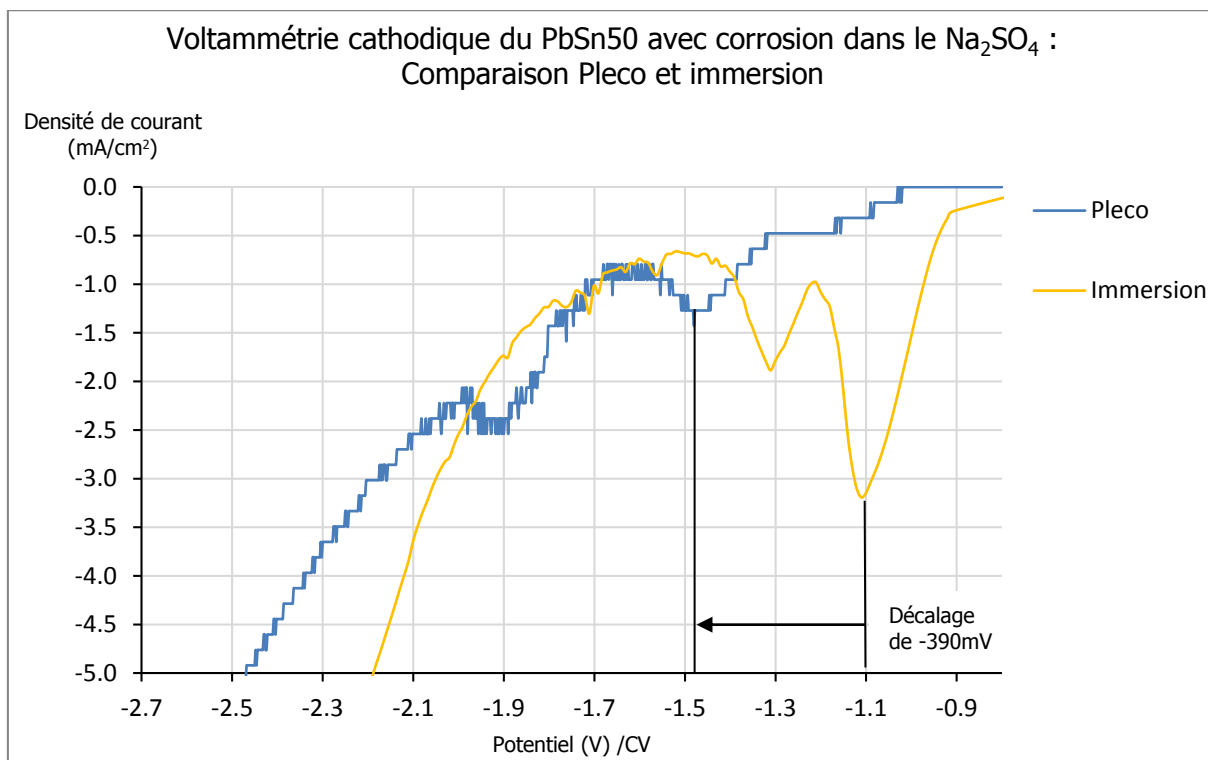


Figure 34 : Voltammétrie cathodique linéaire du PbSn50 avec corrosion dans le Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.1M) (pH=7.6), comparaison entre le Pleco et l'immersion (utilisation du CV).

Le tracé voltammétrique (Fig.34) réalisé avec le Pleco montre deux pics de réduction à  $E=-1.5$  V/CV et  $E=-1.9$  V/CV. Une différence de -400 mV est notable entre le pic de réduction des carbonates de plomb obtenu en immersion et avec le Pleco.

#### 4.5. Bilan

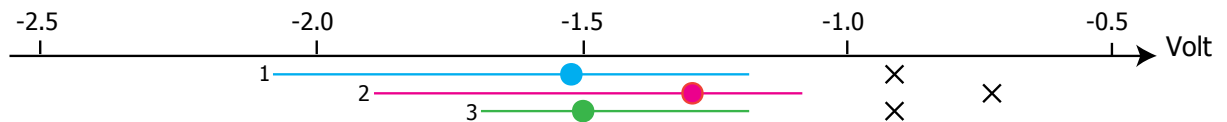
Ainsi le potentiel de réduction des carbonates de plomb se situe à environ -1.5V/CV en utilisant le Pleco. On note un décalage par rapport à la valeur obtenue en immersion dû l'utilisation du tampon qui entraine une chute ohmique. La différence de l'intensité des pics peut quant à elle être due à une erreur de mesure.

Les zones de réduction des produits de corrosion du plomb et de l'étain de chaque alliage sont présentées de manière synthétique en fonction des études menées en immersion et avec le Pleco. La valeur maximale du pic de réduction est également indiquée.

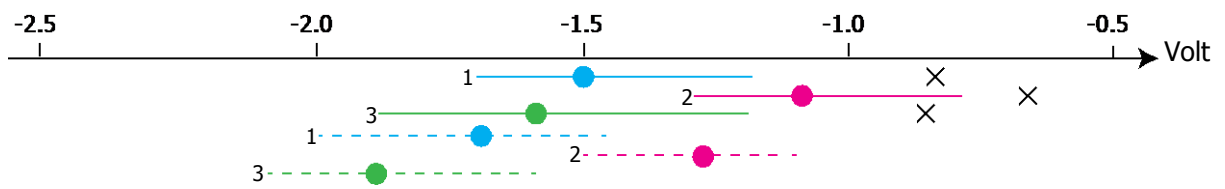
*Légende*

- |   |                 |  |   |  |
|---|-----------------|--|---|--|
| 1 | ■ Immersion ESS | — Produits de corrosion du plomb       | × | Potentiel de corrosion après stabilisation |
| 2 | ■ Immersion CV  | - - - Produits de corrosion de l'étain |   |  |
| 3 | ■ Pleco CV      | ● Valeur maximale du pic de réduction  |   |  |

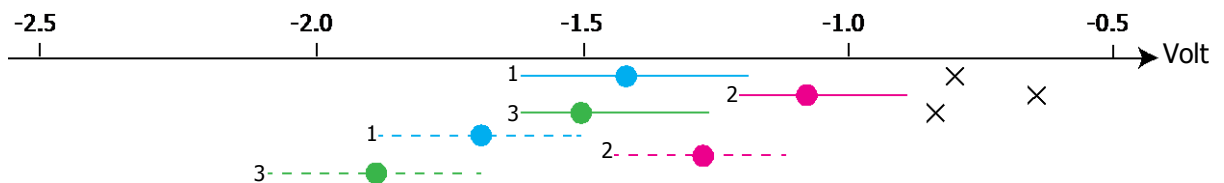
4.5.1. Plomb



4.5.2. PbSn5



4.5.3. PbSn50



Les alliages PbSn ont un comportement très proche. Par ailleurs, comme déjà mentionné les produits de corrosion de l'étain débutent leur réduction à la valeur maximale du pic de réduction des produits de corrosion du plomb. Lors de nos essais de traitements avec le Pleco nous avons choisi de nous placer au maximum du pic de réduction des produits de corrosion du plomb ( $E = -1.5V/ESS$ ). Comme nous le verrons par la suite, bien que les produits de corrosion de l'étain commencent théoriquement à se réduire à ce potentiel, en pratique cela ne semble pas poser de problèmes.



## 5. ESSAIS DE REDUCTION

Les paramètres de traitement ayant été définis en immersion et avec le Pleco, différents tests de réduction des carbonates de plomb sont menés :

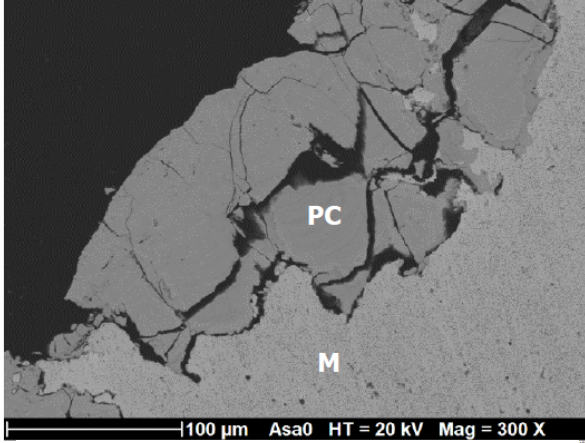
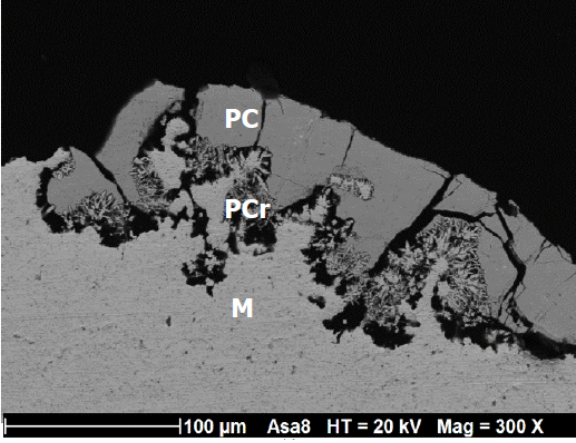
- en immersion afin de déterminer l'évolution de la réduction au cours du temps
- avec le Pleco afin de vérifier si les paramètres précédemment définis sont applicables, de comparer la vitesse de réduction par rapport à l'immersion, de vérifier si l'évolution de la réduction est similaire avec celle en immersion.

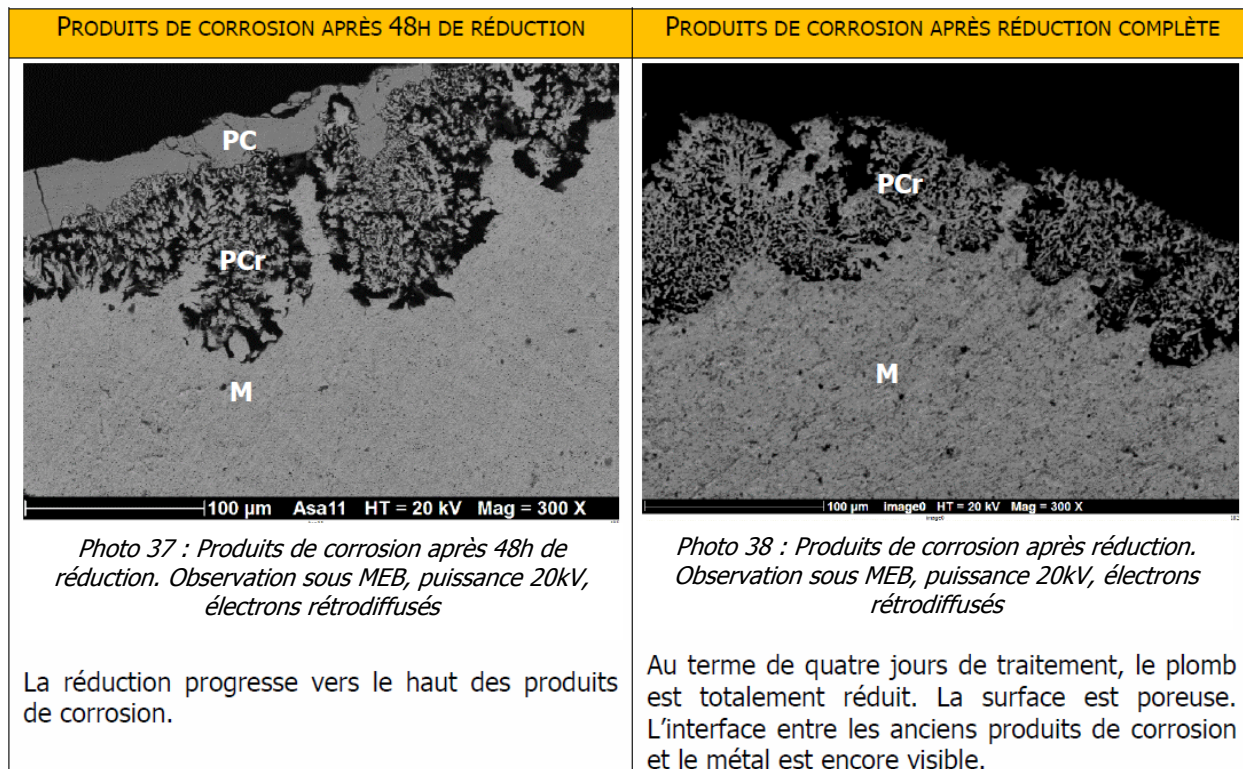
### 5.1. Essais de réduction en immersion

Les traitements de réduction en immersion ayant été longuement étudiés, nous ne reviendrons pas sur ceux-ci. Nous souhaitons cependant déterminer l'origine de la réduction des produits de corrosion. En effet, deux théories s'opposent : réduction depuis l'extérieur des produits de corrosion (hypothèse du Laboratoire Arc'Antique de par leurs observations) ou depuis l'interface métal-produits de corrosion (Thèse de Bart Schotte). Pour cela, des réductions en immersion ont été menées à  $E = -1.1V/CV$  dans du  $Na_2SO_4$  (0.1M) sur des échantillons d'un élément de métier à tisser du Musée des Art et métiers (CNAM, Paris) durant 4h, 24h et 4 jours.

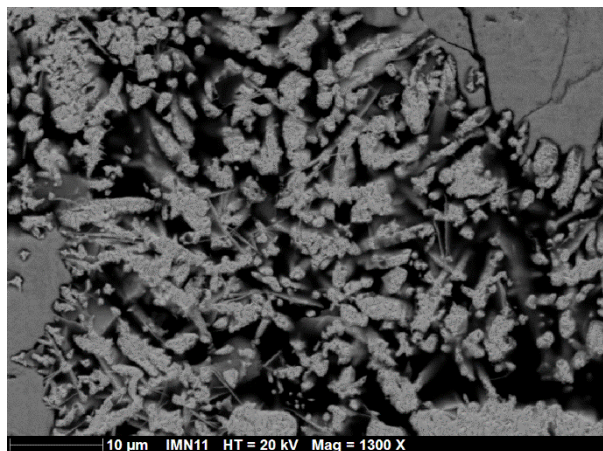
Ceux-ci ont par la suite été enrobés, polis puis observés en coupe au MEB.

*Légende : M : Métal ; PC : Produits de corrosion ; PCr : Produits de corrosion réduits.*

| PRODUITS DE CORROSION AVANT RÉDUCTION   | PRODUITS DE CORROSION APRÈS 24H DE RÉDUCTION  |
|---|---|
|  <p>100 µm Asa0 HT = 20 kV Mag = 300 X</p>   |  <p>100 µm Asa8 HT = 20 kV Mag = 300 X</p>  |
| <p><i>Photo 35 : Produits de corrosion avant réduction. Observation sous MEB, puissance 20kV, électrons rétrodiffusés</i></p> <p>La couche de carbonates de plomb, de l'ordre de 150µm, est fissurée. On note en certains points la présence de plomb encore à l'état métallique.</p> | <p><i>Photo 36 : Produits de corrosion après 24h de réduction. Observation sous MEB, puissance 20kV, électrons rétrodiffusés</i></p> <p>Après 24h, les produits de corrosion sont réduits au niveau de l'interface avec le métal. La disparition des carbonates laisse une structure poreuse faite de plomb réduit.</p> |



Cette étude nous permet de confirmer les propos de Bart Schotte, docteur en électrochimie<sup>91</sup>. La réduction débute à l'interface métal-produit de corrosion.



*Photo 39 : Vue du plomb réduit. Observation sous MEB, puissance 20kV, électrons rétrodiffusés*

## 5.2. Essais de réduction avec le Pleco

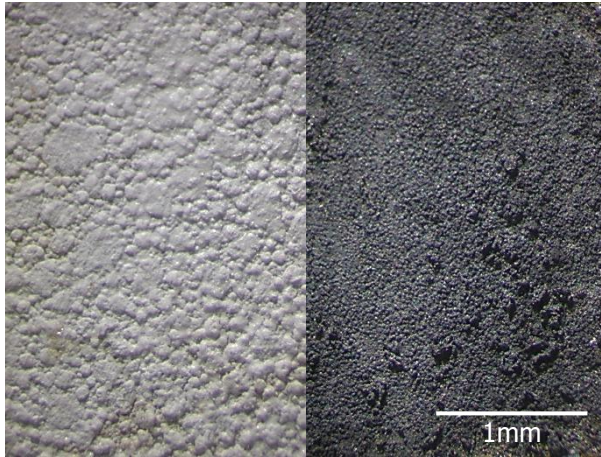
### 5.2.1. Vérification des paramètres de traitements

Pour chaque alliage, une réduction des carbonates de plomb est menée au potentiel  $E = -1.5V/CV$  durant une heure. Ces tests sont réalisés en utilisant un tampon de PVFM au profil arrondi.

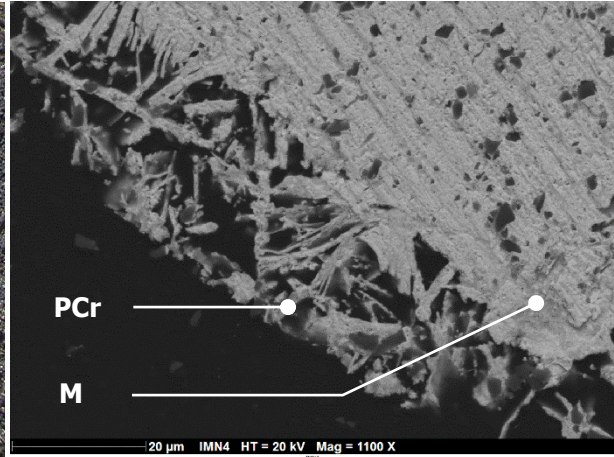
<sup>91</sup> Schotte, Bart. A study of the electrolytic reduction of corroded lead objects and the application, characterization and testind of a protective lead carboxylate coating. Thèse. Université de Gand, 2007.

Nous constatons que la réduction se produit dans tous les cas. La surface devient grise et poreuse.

a. Essai sur le plomb



Avant traitement      Après traitement  
Photo 40 : Vue avant et après traitement de la surface du plomb



M : Plomb      PCr : Produits corrosion réduits  
Photo 41 : Produits de corrosion après réduction sur le Plomb. Observation sous MEB, puissance 20kV, électrons rétrodiffusés

Exemple d'une courbe de réduction du plomb dans le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Fig.35)

Durant les 800 premières secondes, la valeur de la densité de courant croît passant de  $-1.3$  à  $-0.6\text{mA/cm}^2$ , puis se stabilise autour de cette valeur. L'augmentation du courant traduit un processus de réduction des produits de corrosion.

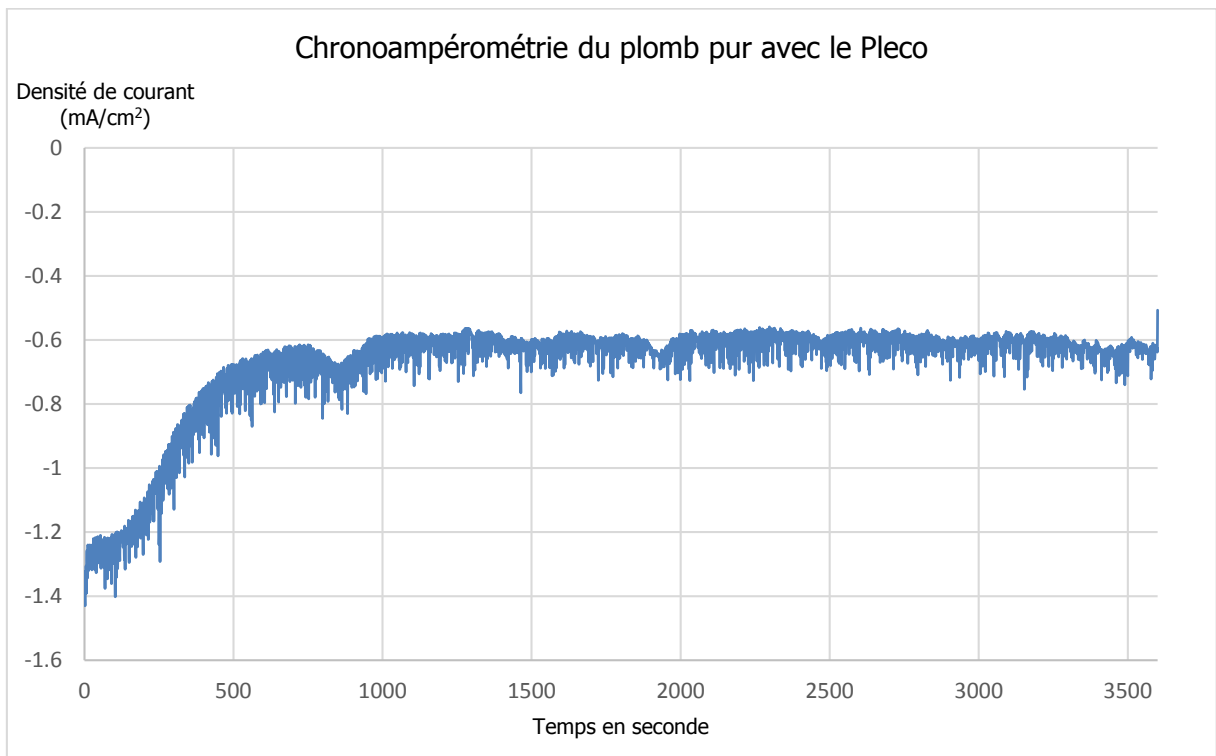
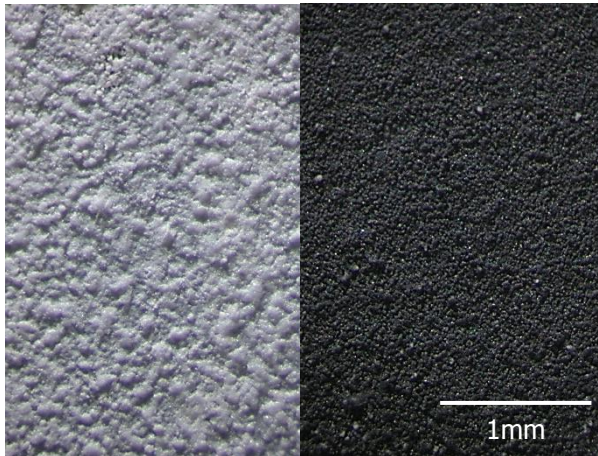


Figure 35 : Chronoampérométrie du plomb avec corrosion avec le Pleco durant une heure.

Les courbes chronoampérométriques des alliages PbSn ont un profil similaire.

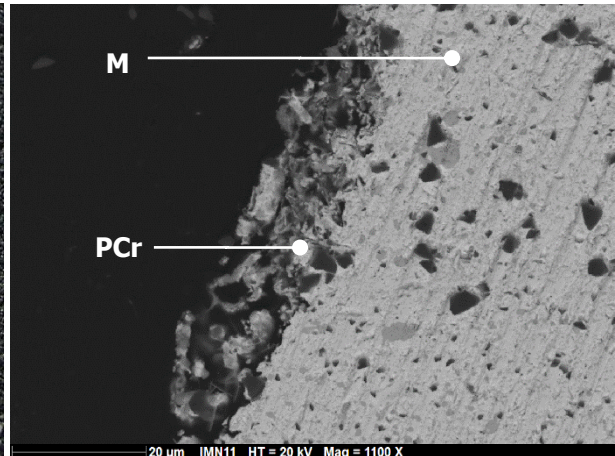
b. Essai sur le PbSn5



Avant traitement

Après traitement

*Photo 42 : Vue avant et après traitement de la surface du PbSn5*

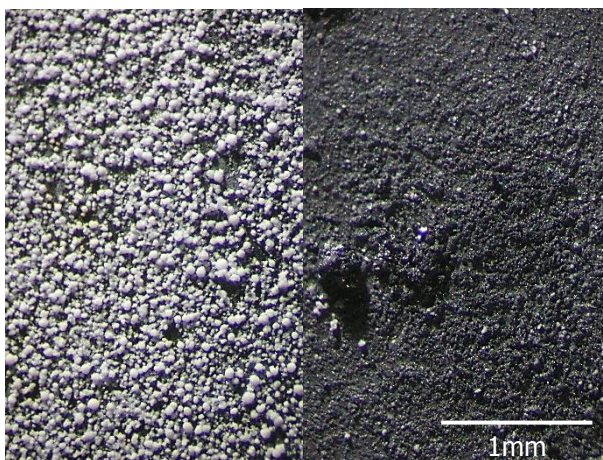


M : PbSn5

PCr : Produits corrosion réduits

*Photo 43 : Produits de corrosion après réduction sur le PbSn5. Observation sous MEB, puissance 20kV, électrons rétrodiffusés*

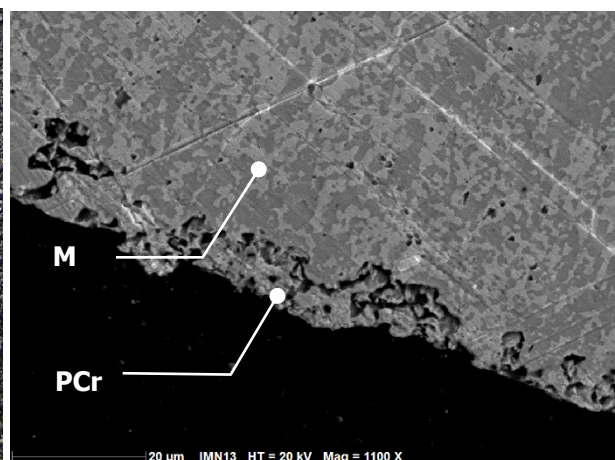
c. Essai sur le PbSn50



Avant traitement

Après traitement

*Photo 44 : Vue avant et après traitement de la surface du PbSn50*



M : PbSn50

PCr : Produits corrosion réduits

*Photo 45 : Produits de corrosion après réduction sur le PbSn50. Observation sous MEB, puissance 20kV, électrons rétrodiffusés*

Nous notons que lorsque le tampon entre en contact avec les produits de corrosion des alliages PbSn, ces derniers ont tendance à passer dans la solution. De plus, une fois réduits, ceux-ci se détachent facilement de la surface en comparaison de ceux du plomb.

Dans le cas des alliages PbSn, le traitement est poursuivi jusqu'à la réduction des produits de corrosion de l'étain en imposant un potentiel de  $-1.9V/CV$ . Si les produits de corrosion du plomb sont réduits, certains sont retirés de la surface qui prend alors un aspect métallique (Photo 46). L'hypothèse la plus plausible pour expliquer ce phénomène est la suivante : le potentiel appliqué provoque la réduction des oxydes d'étain qui se situent entre les carbonates de plomb et la surface du métal. Lors de leur réduction du fait de la diminution de leur taille, les carbonates de plomb réduits perdent leur point d'accroche et se détachent ainsi de leur surface.

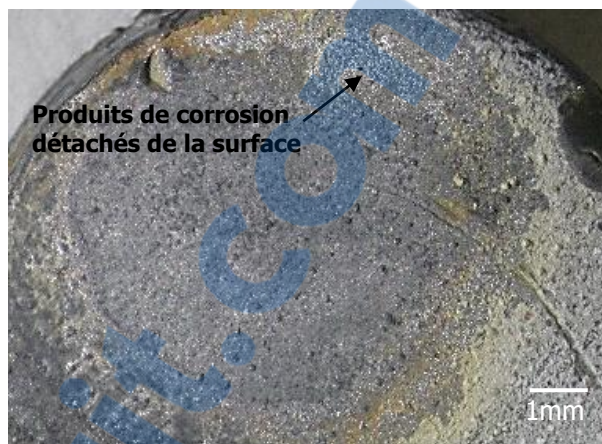


Photo 46 : PbSn50 après une réduction à  $E=-1.9V/CV$ . Une partie des produits de corrosion réduits est retirée de la surface.

### 5.2.2. Comparaison de la vitesse de réduction entre le Pleco et un traitement en immersion

Une comparaison est effectuée entre la durée de traitement en utilisant le Pleco et en immersion et ceci en considérant une surface de traitement similaire de  $1.8cm^2$ . Elles sont respectivement de 3h en moyenne pour le premier et six heures pour le second. On diminue le temps de traitement de moitié en utilisant le Pleco. Plusieurs hypothèses sont émises ci-après afin d'expliquer ce phénomène :

- La pression exercée par le tampon du Pleco comprime les produits de corrosion assurant un meilleur contact entre eux. Nous avons pu constater que lors du traitement en immersion, la surface qui est en contact avec une mousse de polyéthylène est plus vite réduite.
- L'électrolyte se renouvelle en permanence grâce au système de pompes et ne se sature pas de carbonates. En immersion, sans agitation le liquide peinera à se renouveler autour de l'objet. La vitesse peut donc être réduite.

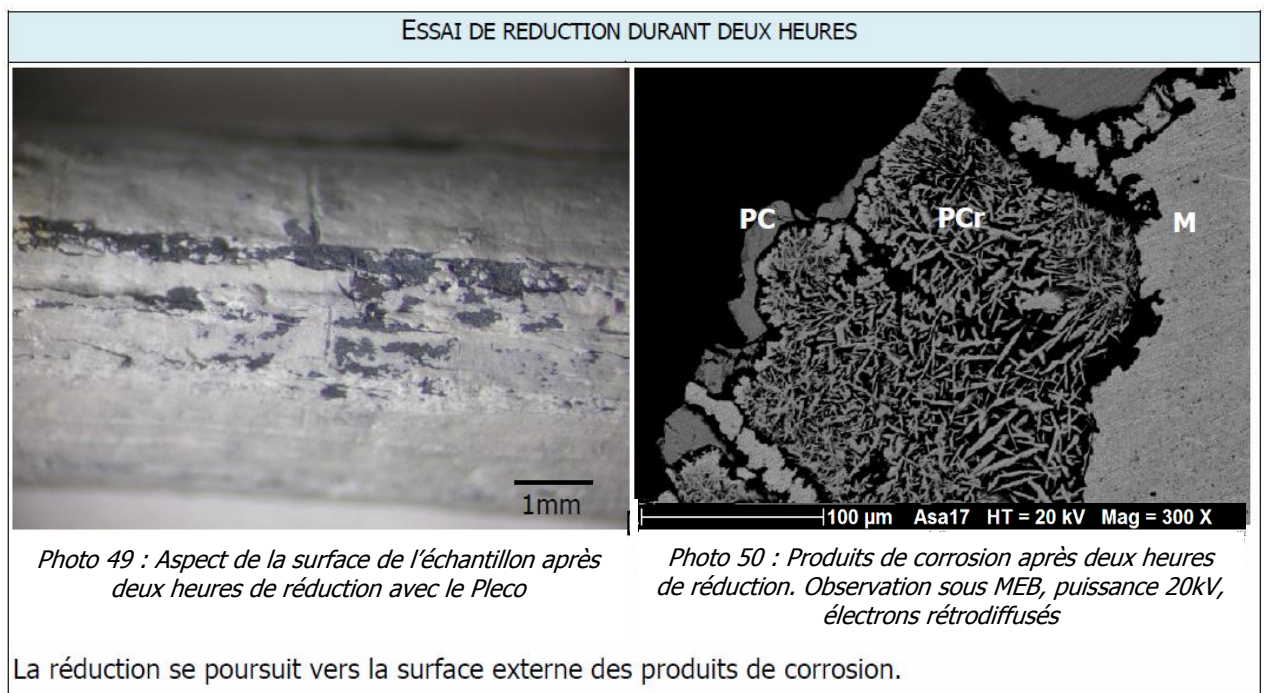
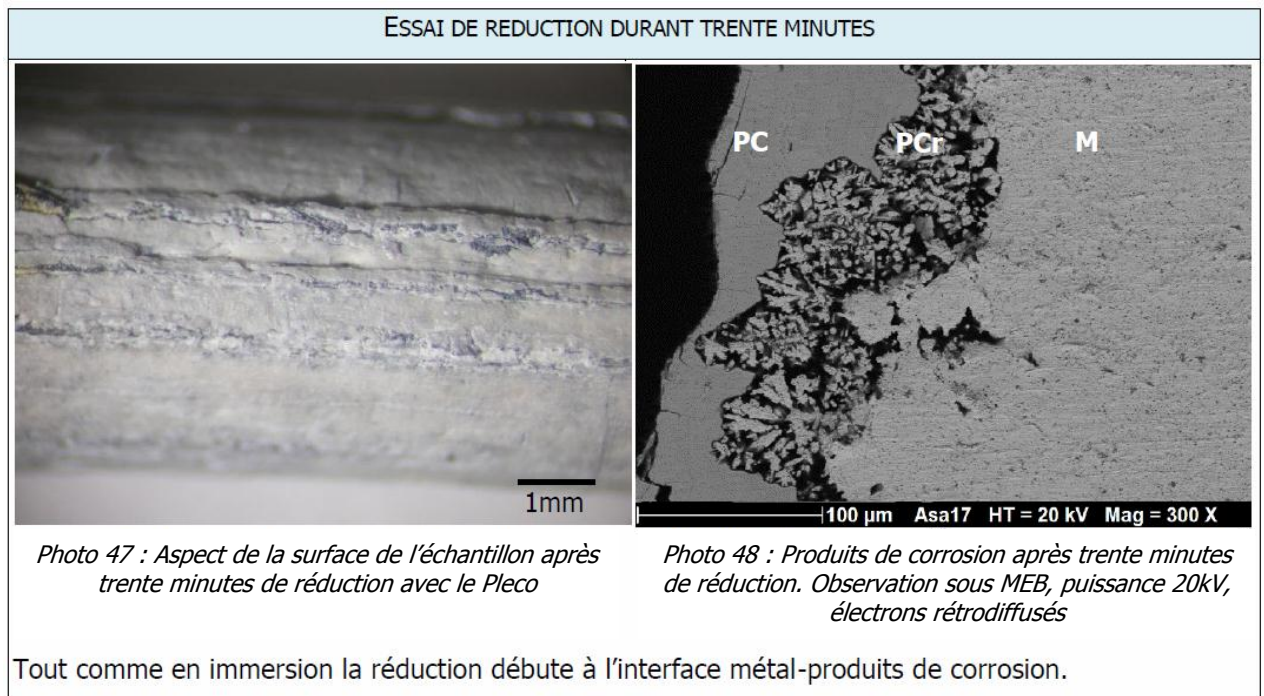
### 5.2.3. Vérification de l'évolution de la réduction depuis l'interface jusqu'à la surface.

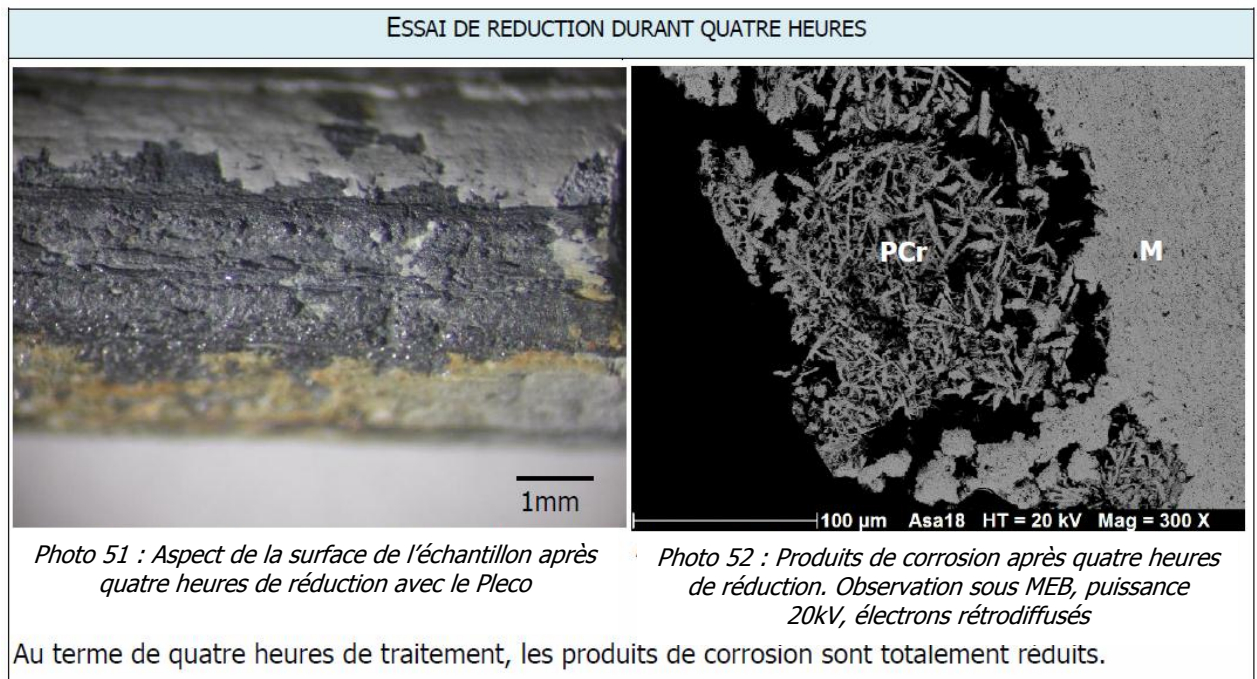
Un traitement de réduction au potentiel de  $-1.5V/ESS$  d'un élément du métier à tisser du CNAM est réalisé avec le Pleco à différents temps afin de comparer les résultats à ceux obtenus en immersion. Précisons cependant que les essais de réduction se feront, pour des raisons de temps, sur des zones plus réduites que celles en immersion (de l'ordre de  $25mm^2$  contre  $100mm^2$  en immersion). Les essais de réduction ont été conduits durant :

- trente minutes
- deux heures

- quatre heures.

Légende M : Métal ; PC : Produits de corrosion ; PCr : Préduits de corrosion réduits





### 5.3. Bilan

Les tests menés avec le Pleco montrent que ce dernier peut réduire des couches de produits de corrosion de l'ordre de 200µm jusqu'à 500µm (échantillon d'un poids d'un modèle de métier à tisser Jacquard du CNAM). Des essais devraient être menés sur des échantillons dont l'épaisseur de la couche de produits de corrosion est plus importante. Nous ne disposons malheureusement pas de ceux-ci au Laboratoire. Néanmoins d'après nos recherches bibliographiques, l'épaisseur des couches de produits de corrosion du plomb est de l'ordre de grandeur de celles que nous avons réduites. La limite de la possibilité de traitement, comme en immersion, demeure qu'un noyau métallique doit être présent et accessible pour que le contact électrique soit fait.

### 5.4. Remarques

Les courbes de réduction montrent parfois dans un premier temps une diminution du courant. La durée de cette décroissance varie. Dans un second temps seulement la réduction se produit, et le courant augmente jusqu'à une stabilisation. Ce phénomène est récurrent lors de l'utilisation du Pleco pour la réduction des produits de corrosion épais. Il peut être dû au temps de polarisation de l'échantillon (cf.p.34) ou au temps de mouillage, autrement dit de la diffusion de l'électrolyte dans les couches de produits de corrosion. Le début de la réduction se produisant à l'interface avec le métal.

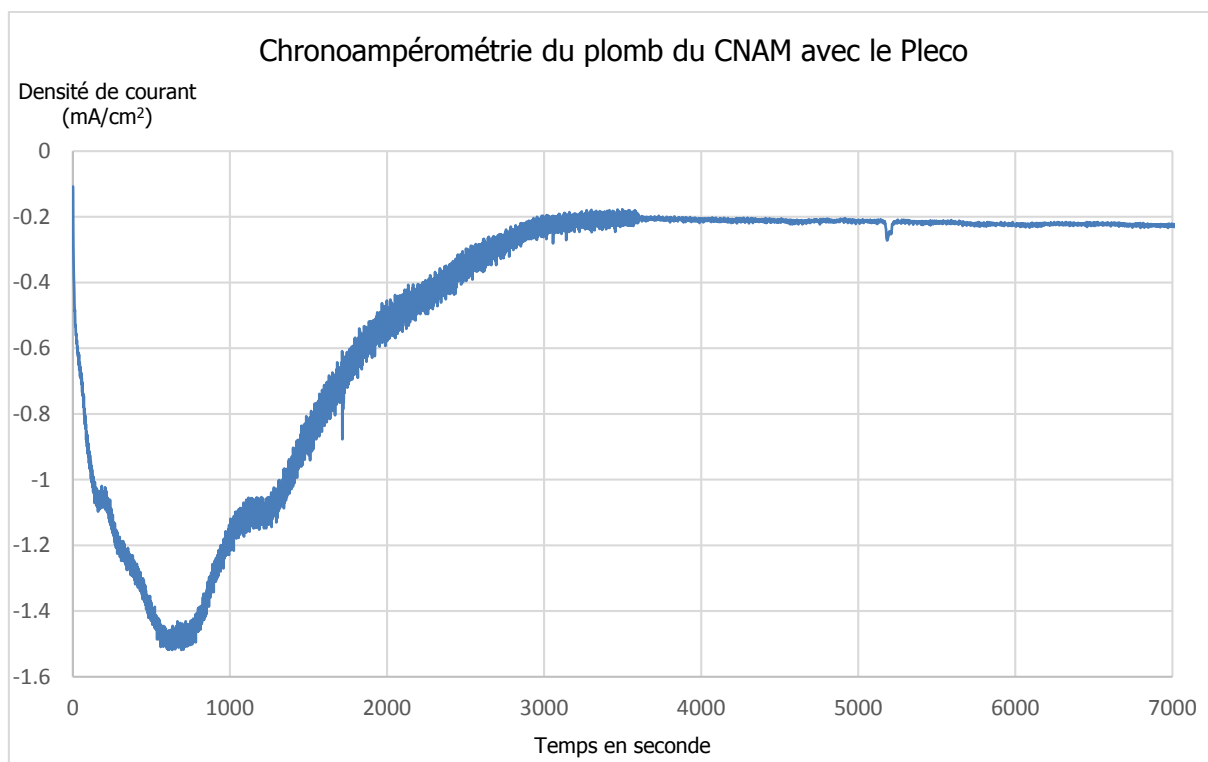


Figure 36 : Chronoampérométrie du plomb du CNAM avec le Pleco durant 7000 secondes dans le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH}=7.6$ )

## 6. TESTS DE REDUCTION SUR LES ECHANTILLONS DE TYPE 2 : SIMULATION DE BULLES AVEC LACS

Les essais précédents ont validé les paramètres de traitements de réduction. Des tests sont alors réalisés afin d'éprouver le Pleco pour intervenir localement au niveau des produits de corrosion situés à l'interface métal/lacs des bulles.

### 6.1. Préparation des échantillons pour le traitement : Protection des lacs

En amont de toute réduction, les lacs doivent être protégés. En effet, l'électrolyte peut dégrader les fibres ou les décolorer si elles sont teintées. Le protocole de protection par du cyclododécane mis en place au Laboratoire Arc'Antique est utilisé (cf. p.36). Les étapes sont les suivantes :

- Faire fondre le cyclododécane au bain-marie
- Le couler en tige
- Appliquer le cyclododécane solidifié à l'aide d'une spatule chauffante en pointe au niveau de l'interface. Un contrôle sous binoculaire est nécessaire afin de vérifier que le lacs est bien imprégné du produit (toutes les fibres doivent être recouvertes) et que celui-ci ne se dépose pas sur les produits de corrosion. Les lacs sont protégés sur une longueur d'environ un centimètre (Photo 53-54).



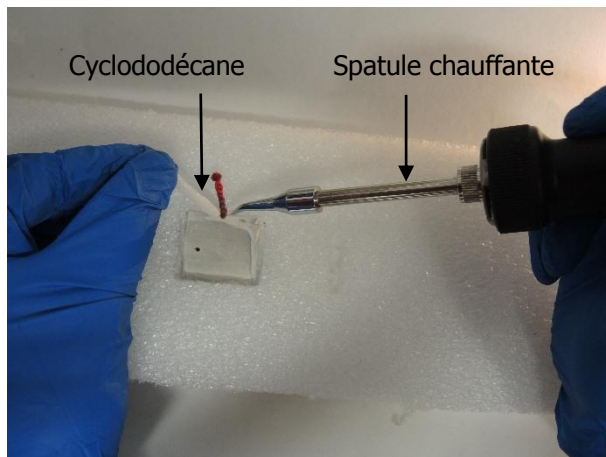


Photo 53 : Application du cyclododécane à l'aide d'une spatule chauffante

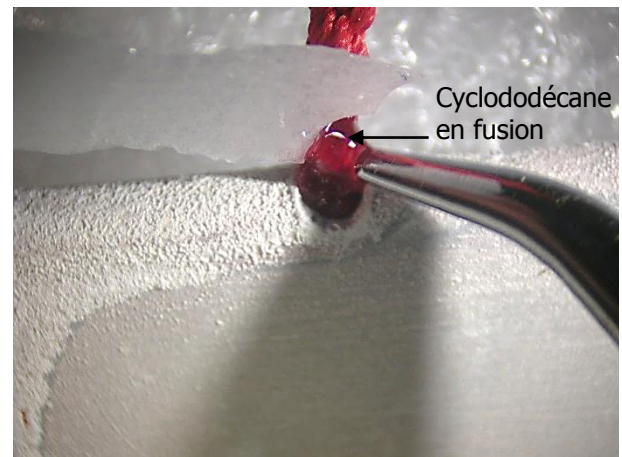


Photo 54 : Vue du cyclododécane en fusion en cours d'application

*Remarque* : un test préliminaire sur l'efficacité du cyclododécane comme moyen de protection est réalisé en imprégnant deux morceaux de cordelette d'encre de Chine. L'un est protégé avec du cyclododécane. Ils sont ensuite immergés dans l'eau. Celui qui n'est pas protégé dégorge (Photo 55).

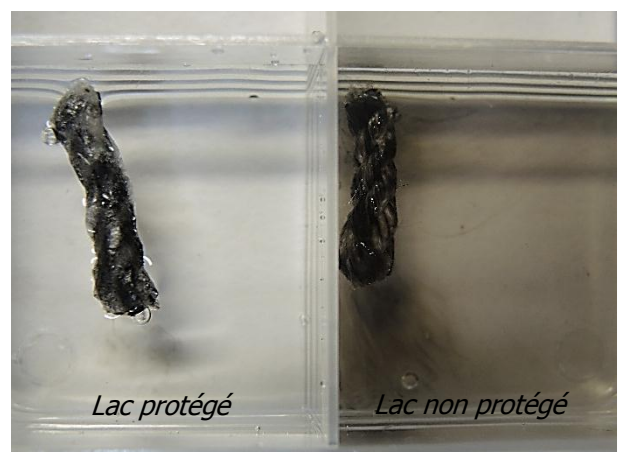


Photo 55 : Test sur l'efficacité du cyclododécane

## 6.2. Essai de réduction

### 6.2.1. Conditions opératoires

Une fois les lacs protégés, les produits de corrosion peuvent être réduits à l'aide du Pleco. Les paramètres de traitements sont ceux définis précédemment. La réduction est menée durant une heure.

Le profil du tampon PVFM est modifié afin de s'approcher au plus près de l'interface. Une pointe est formée à l'extrémité (Fig.37). Celle-ci permet d'intervenir très localement et de s'approcher au plus près de l'angle entre le lac et la surface du métal en appliquant une légère pression sur le tampon.

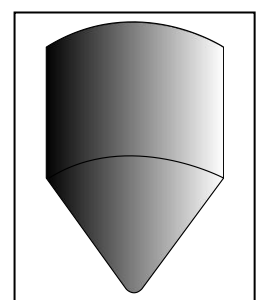


Figure 37 : Profil du tampon

### 6.2.2. Résultats

Les tests menés démontrent que le Pleco est adapté à ce type de traitement (Photo 57-58 et A14 p.59). En effet, les produits de corrosion sont réduits et ceci au plus proche du lacs mais sans que ce dernier ne soit altéré. Les pulsations du liquide dans le tampon permettent de diffuser l'électrolyte jusqu'à la base du textile. Une durée entre cinq et six heures est nécessaire pour faire le tour du lacs. Au cours du traitement, il peut être nécessaire de refaire la protection du lacs car le cyclododécane se sublime et laisse des fibres nues. La soie dégorge et le tampon prend une couleur rouge à son extrémité. Dans notre cas, ce problème est limité car les produits de corrosion sont peu épais et le traitement rapide. Au cours de la réduction, le tampon doit être rincé car il se pollue et peut entraîner des dépôts à la surface de l'objet.

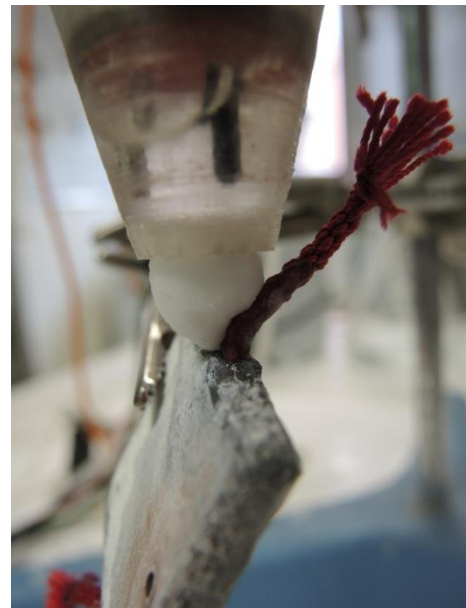


Photo 56 : Réduction des produits de corrosion à l'interface métal-lacs à l'aide du Pleco

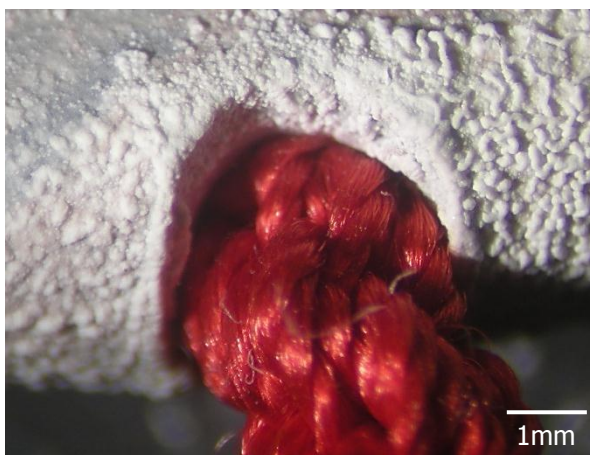


Photo 57 : Interface lacs-métal (PbSn5) avant traitement

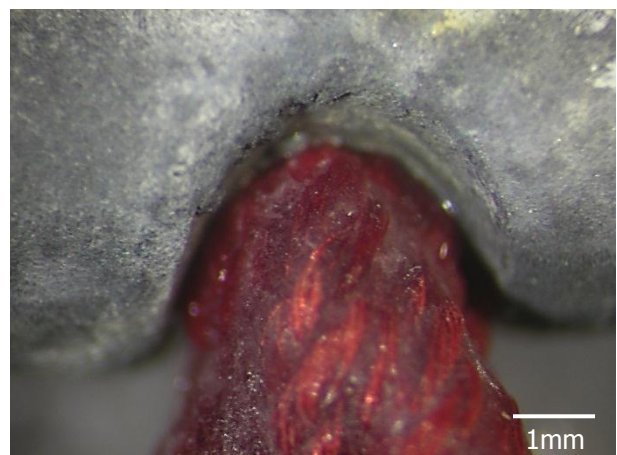


Photo 58 : Interface lacs-métal (PbSn5) après traitement

Une fois les produits de corrosion réduits, une nouvelle interface non protégée entre lac et métal apparaît (Photo 59). Il est donc nécessaire de refaire la protection avant de terminer le traitement de réduction en immersion du reste de la bulle (au potentiel de -1.3V/ESS appliquée) et de protéger le lac sur toute sa longueur.

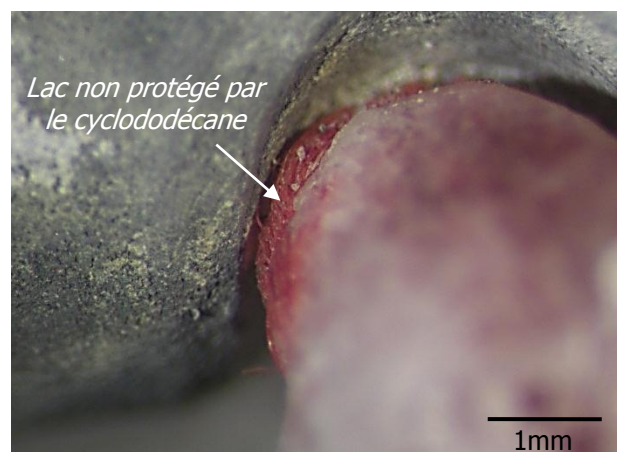


Photo 59 : Apparition d'une nouvelle interface entre lacs et métal (Pb) non protégée après traitement

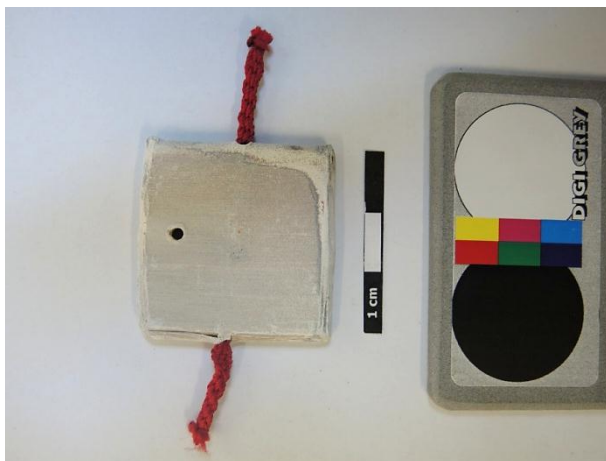


Photo 60 : Echantillon simulant une bulle en plomb avant traitement



Photo 61 : Echantillon simulant une bulle en plomb après traitement. Des restes de cyclododécane sont visibles sur les lacs.

Un traitement en immersion est mené sans réduction préalable des produits de corrosion avec le Pleco. Dans ce cas nous remarquons que si la surface de la bulle est entièrement réduite, il reste des produits de corrosion à l'interface métal-lacs.

### 6.3. Réduction sous le cyclododécane

Un test est mené afin de déterminer si dans le cas où du cyclododécane est déposé sur les produits de corrosion, ceux-ci se réduisent. Sur un échantillon du plomb du CNAM utilisé pour les études précédentes, une moitié est recouverte avec du cyclododécane, puis la réduction est menée avec le Pleco en le plaçant à l'interface zone protégée et non protégée. Une partie des produits de corrosion présents sous le film est réduite (Fig.38). La réduction débute au niveau de la partie non protégée et se poursuit sous le cyclododécane.

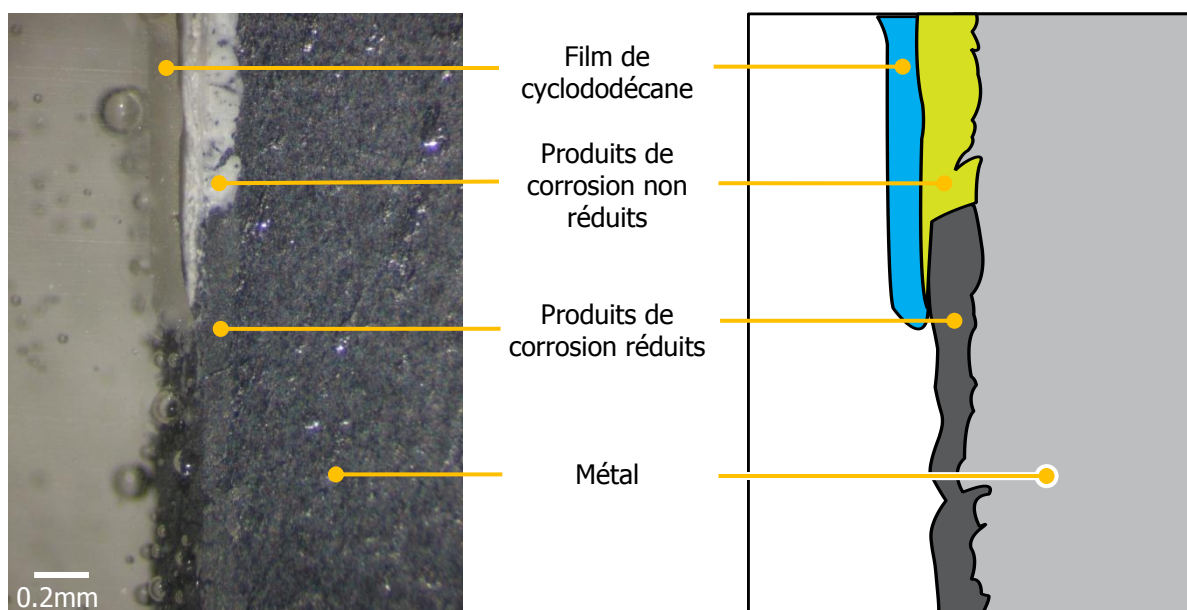


Figure 38 : Essai de réduction des produits de corrosion sous le cyclododécane (vue en coupe)

## 7. TESTS DE REDUCTION SUR LES ECHANTILLONS DE TYPE 3 : SIMULATION D'OBJETS PEINTS

Les essais de réduction sont à présents menés sur les échantillons de type 3 simulant des figurines peintes avec un revêtement lacunaire.

### 7.1. Préparation des échantillons

Une préparation est nécessaire en amont de toute intervention. En effet, des sels ont cristallisés en surface et ne sont pas réduits durant le traitement. Ils peuvent être retirés à l'aide d'un coton badigeon imbibé d'eau déminéralisée. De plus, la peinture n'étant pas conductrice, (mesure de la résistance à l'aide d'un multimètre) il est impératif de l'éliminer sur une petite zone (ex : dans un angle) afin d'assurer un contact électrique (Photo 62).

### 7.2. Essais en présence de peinture acrylique

#### 7.2.1. Conditions opératoires

Des essais ont été conduits sur les échantillons peints à la peinture acrylique en utilisant les paramètres de réduction définis. Ils ont été menés durant deux heures. L'extrémité du tampon est affinée afin d'agir plus localement.

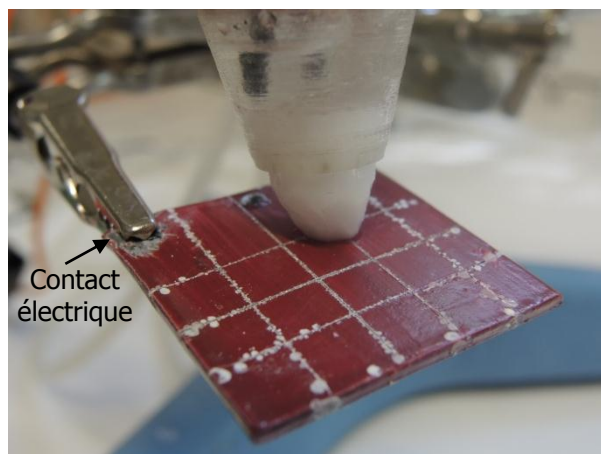
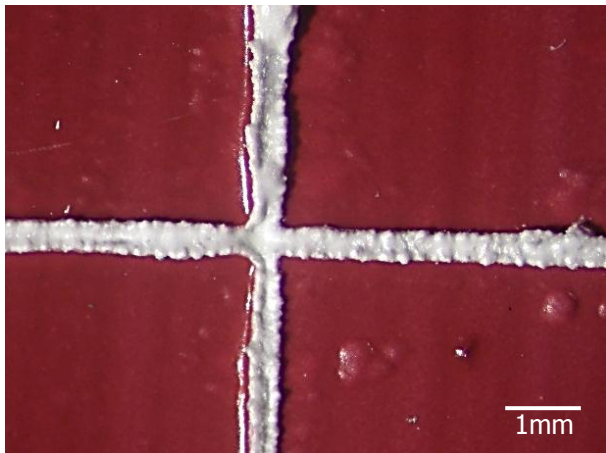


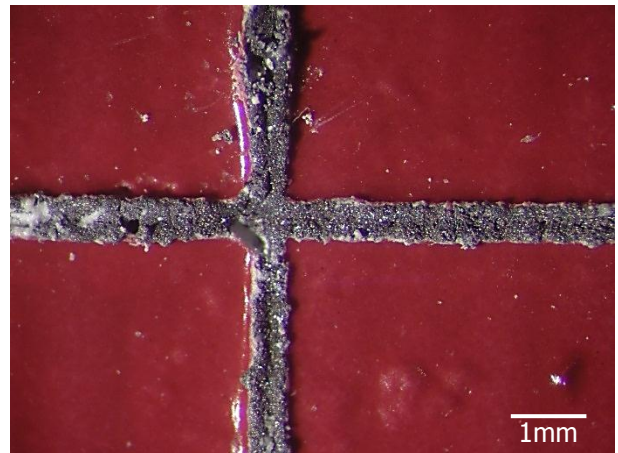
Photo 62 : Essai de réduction des produits de corrosion au niveau des lacunes de peinture acrylique sur du plomb pur

#### 7.2.2. Résultats

Les résultats obtenus sont positifs. En effet, quel que soit l'alliage, les produits de corrosion sont réduits au niveau des défauts sans que la peinture présente de dégradation apparente (Photo 63-64 et A15 p.60). Par ailleurs les produits de corrosion réduits sur les alliages se détachent facilement de la surface. Une consolidation pourrait être envisagée à la suite du traitement, par exemple en infiltrant une résine qui assurerait une cohésion à l'ensemble tout en prenant soin de ne pas replacer l'objet à des vapeurs d'acide acétique.

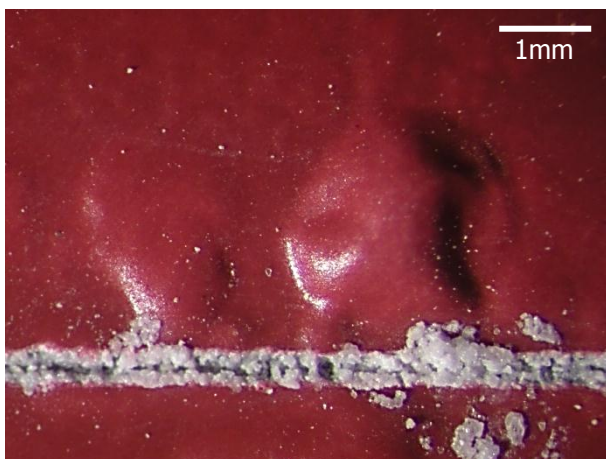


*Photo 63 : Produits de corrosion formés au niveau de la lacune de la peinture avant traitement*

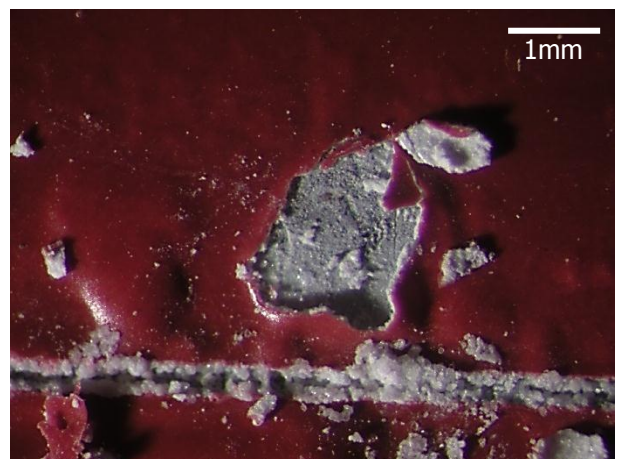


*Photo 64 : Produits de corrosion réduits au niveau de la lacune de la peinture.*

Dans le cas des alliages PbSn, des soulèvements de peinture sont présents proches des rayures créées artificiellement. Sous ces derniers, des produits de corrosion se sont développés (Photo 65-66). Cependant la peinture n'est pas conductrice. Néanmoins, si les soulèvements sont suffisamment proches (de l'ordre de 1 à 2 mm) de la lacune, lors du traitement, la réduction s'étend sous ceux-ci.



*Photo 65 : Présence de cloques au sein de la peinture acrylique recouvrant les alliages PbSn.*



*Photo 66 : Présence de produit de corrosion en dessous de la cloque.*

Si le soulèvement est isolé, les produits de corrosion ne peuvent être réduits sans qu'un accès pour le passage de l'électrolyte ne soit créé. Deux solutions sont envisagées :

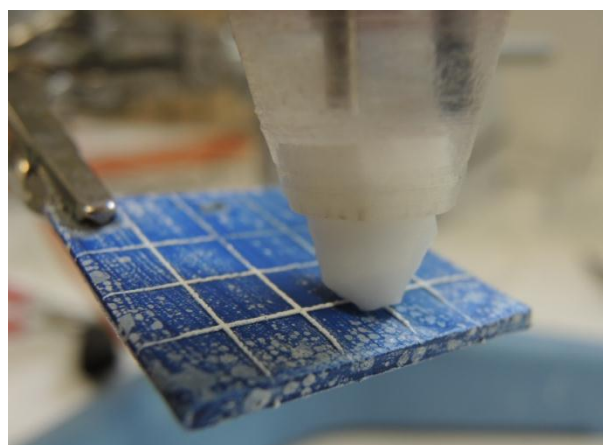
- Percer la peinture de petits trous à l'aide d'une aiguille et traiter la zone. Ceci est très facilement réalisable car la peinture est encore souple et qu'il n'y a pas de risque de fissuration.
- Inciser le pourtour du soulèvement à l'aide d'un scalpel et le retirer, traiter la zone et refixer la peinture à l'aide d'un adhésif thermoplastique.

Des essais sont menés pour les deux solutions proposées. Les produits de corrosion sont réduits. La limite dans le premier cas est de pouvoir s'assurer que le rinçage de l'électrolyte est correctement réalisé après traitement.

Les soulèvements présents sur nos échantillons étant de tailles réduites, il serait intéressant de poursuivre les tests sur des soulèvements plus importants.

### **7.3. Essais en présence de peinture à l'huile**

Des tests sont réalisés sur les échantillons présentant une peinture à l'huile selon les conditions opératoires précédentes (Photo 67).



*Photo 67 : Essai de réduction des produits de corrosion au niveau des lacunes de peinture à l'huile sur du plomb pur*

#### *7.3.1. Résultats*

Lors des essais de réduction, si les produits de corrosion se réduisent, la peinture elle, se dégrade (Photo 68-69) :

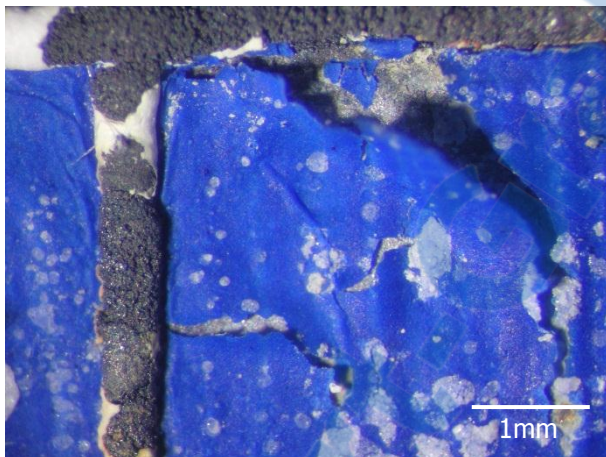
- Détachement de la surface et plissage\* (Photo 70-71)
- Mise en solution. Le tampon se colore en bleu. Il est question d'une peinture à l'huile. Par conséquent, celle-ci ne devrait pas réagir avec la solution aqueuse neutre
- Formation d'écailles après évaporation de l'électrolyte.



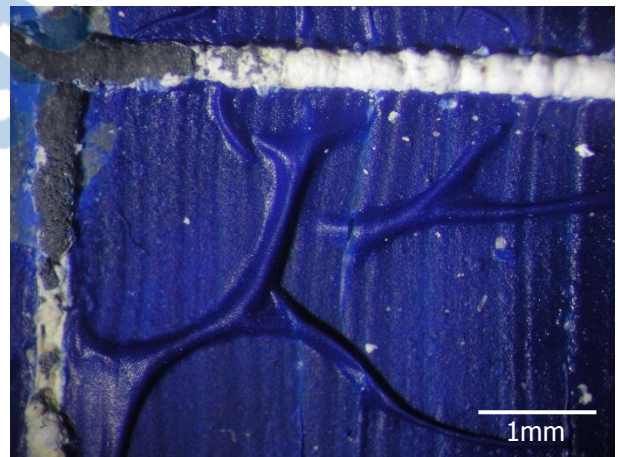
*Photo 68 : Produits de corrosion formés au niveau de la lacune de la peinture sur du plomb avant traitement*



*Photo 69 : Produits de corrosion réduits en partie au niveau de la lacune de la peinture sur du plomb et altération de celle-ci*



*Photo 70 : Soulèvement de la peinture après traitement et séchage de l'électrolyte (plomb)*



*Photo 71 : Plissage de la peinture après traitement et séchage de l'électrolyte (PbSn5)*

Cette dégradation peut être liée à l'électrolyte, à l'utilisation du Pleco ou encore au fait que la peinture ne soit pas totalement sèche. Nous nous sommes également demandés si les produits de corrosion jouaient un rôle. Des tests d'une durée de deux heures sur des échantillons de plomb corrodé et non corrodé sont alors mis en œuvre afin d'identifier l'origine de l'altération (A16 p.60):

1. Immersion dans la solution
2. Utilisation du Pleco sans effectuer de traitement de réduction (simple circulation de l'électrolyte)
3. Utilisation du Pleco en effectuant un traitement de réduction

De manière générale, les résultats étant similaires sur plombs corrodés ou non, les produits de corrosion présents ne jouent pas de rôle dans cette altération.

Lors du premier test, des petites bulles se créent en surface de la peinture. L'électrolyte semble donc agir de manière limitée sur celle-ci. Si un coton badigeon sec ou humidifié est frotté en surface, de la peinture se dépose sur ce dernier. Ceci semble indiquer que la peinture n'est pas entièrement sèche. Les résultats les plus intéressants sont ceux obtenus avec le Pleco. En effet,

lorsqu'il est utilisé sans apport de tension, la peinture ne se plisse pas, contrairement à son emploi lors d'un traitement de réduction.

La mise sous tension de l'échantillon semble donc agir de manière néfaste sur son revêtement. Pour que cette étude soit complète, il serait intéressant de mener des essais sur des échantillons dont la peinture est parfaitement sèche afin de voir si des modifications sont perceptibles. En l'état actuel des connaissances, il pourrait être envisagé d'utiliser le Pleco si le tampon ne touche pas la peinture et qu'il est mis uniquement en contact avec les produits de corrosion. Cependant si la solution est amenée à entrer en contact avec la peinture, il serait risqué d'utiliser cette technique.



## PARTIE IV. CAS PRATIQUES

Afin de mettre en application le travail de recherche mené, deux cas pratiques sont ici traités.

### 1. TRAITEMENT DE CONSERVATION-RESTAURATION DE LA BULLE DE RECOMMANDATION DU PAPE NICOLAS V

L'objet dont il est question est une bulle de recommandation du pape Nicolas V adressée au Duc en faveur du Cardinal d'Estouteville légat du St Siège (Photo 72 à 74). Elle est actuellement conservée aux Archives Départementales de Loire-Atlantique (Nantes) (numéro d'inventaire E41/8).



Photo 72 : Bulle de recommandation du Pape Nicolas V, Face interne du parchemin. Avant traitement.

© Arc'Antique Aubert


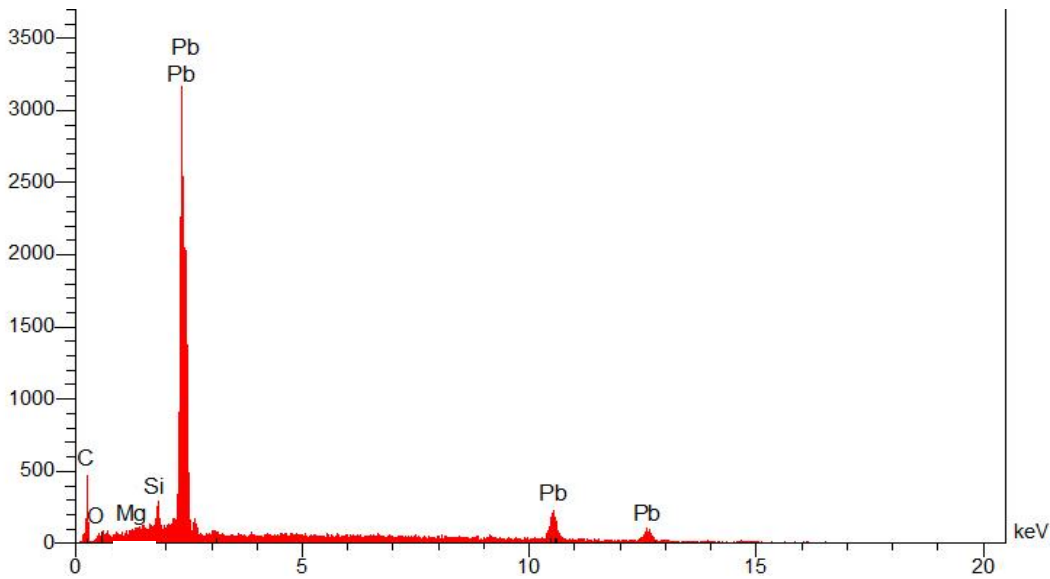


Photo 73 : Bulle métallique (Face A) avant traitement    Photo 74 : Bulle métallique (Face B) avant traitement

### 1.1. Examen diagnostique

Dans un souci de synthèse nous ne présenterons ici que l'examen diagnostique de la bulle métallique sous forme d'un tableau. L'examen complet de l'objet est exposé en annexe A17 p.66.

| Description  |
|--|
| La bulle se présente sous la forme d'un disque au travers duquel passent des lacs non teintés. Les deux faces sont frappées. L'une porte la mention du sigillant, le pape Nicolas V (face A). Sur la seconde face (face B), les initiales SPA indiquant Sanctus Paulus (Saint Paul) et SPE pour Sanctus Petrus (Saint Pierre) sont frappées. Leur visage est aussi dessiné. Des demi-sphères sont présentes sur la circonférence des deux faces. |
| Dimensions   |
| Diamètre : 39 mm<br>Épaisseur : 5mm  |
| Historique   |
| Bulle rédigée par le Pape Nicolas V le 13 septembre 1451. Elle avait pour objectif de recommander le Cardinal d'Estouteville au Duc de Bretagne.   |
| Technique de fabrication   |
| Une fois rédigé, le document est plié et deux trous sont percés dans les différentes épaisseurs afin d'insérer le lacs. Les deux extrémités du lac sont passées dans une sphère métallique trouée en son diamètre. La sphère est alors frappée avec un boullôtèrion permettant de l'aplatir et de la marquer sur les deux faces. La bulle devient alors solidaire du lacs.   |

| <b>Décor</b>   |  |
|--|--|
| Demi-sphères sur la circonférence des deux faces<br>(Photo 75)   |  |
| <i>Photo 75 : Décor en demi-sphères</i>  |  |
| <b>Marques et poinçons</b>   |  |
| Face A : NICOLAUS.PP.V mentionnant le nom du Pape Nicolas V<br>Face B : SPASPE, initiale SPA indiquant Sanctus Paulus (Saint Paul) et SPE, Sanctus Petrus (Saint Pierre) |  |
| <b>Matériaux</b>   |  |
| La bulle est faite de plomb pur. Une analyse MEB-SDE d'un prélèvement a permis de montrer qu'il ne s'agissait pas d'un alliage (Fig.39).                                 |  |
|    |  |
| <i>Figure 39 : Spectre SDE du prélèvement de la bulle</i>  |  |
| Associé à la bulle, le lacs lui est fait de chanvre.   |  |
| <b>Anciennes restaurations</b>   |  |
| Aucune   |  |
| <b>Fonction</b>  |  |
| La bulle a pour fonction de certifier le document.   |  |

### Valeurs culturelles

Les valeurs culturelles sont associées à l'ensemble de l'objet et pas uniquement à la bulle en plomb. Les principales valeurs identifiées sont esthétique (décor, calligraphie), de recherche (traitement des produits de corrosion), ancienneté (matériaux et bulle) et historique (recommandation du Pape Nicolas V). Les détails sont présentés en annexe 17.

### Constat d'état

La surface de la bulle en plomb est en partie recouverte d'une strate de produits de corrosion blancs, au dessus de laquelle se distingue localement des zones plus sombres de couleur beige. Cette strate est irrégulière, discontinue, compacte et d'une épaisseur inférieure à 1 mm. Elle est brillante en surface. Lorsque l'on gratte, il se forme une poudre de couleur blanche. Les produits de corrosion recouvrent plus particulièrement la face présentant le nom du pape et l'interface du lac sortant (Photo 76-77).

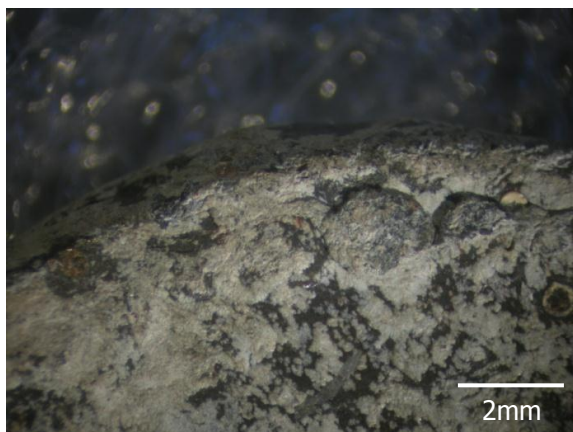


*Photo 76 : Produits de corrosion recouvrant la face A*



*Photo 77 : Produit de corrosion au niveau de l'interface avec le lacs sortant*

Les demi-sphères formant le décor de la bulle de la face mentionnant le nom du Pape sont en partie érodées (Photo 78). Toujours concernant la bulle, des fentes sont visibles au niveau du lacs entrant sur les deux faces et du lac sortant sur la face indiquant le nom du pape (Photo 79). Ces fentes sont de l'ordre de 2 à 3 mm de longueur.



*Photo 78 : Demi-sphère décoratives érodées*



*Photo 79 : Fente au niveau du lacs sortant*

### Diagnostic

La présence de produits de corrosion du plomb est due à son environnement passé de conservation. En effet, ce document était placé dans une boîte en chêne. Or comme nous avons pu le présenter dans la partie I section 1.5.2, cette essence dégage des vapeurs d'acide acétique qui entraînent une corrosion active du métal conduisant à la formation de carbonates et hydrocarbonates de plomb. Ils forment alors une strate de produits de corrosion de couleur blanche. Les zones beiges consistent en un mélange avec des particules composées de silicium, calcium, aluminium et magnésium. Une analyse MEB-SDE sur un prélèvement a en effet permis d'identifier ces éléments (Fig.40). Il s'agit sans doute de particules d'argile et autres poussières qui se sont déposées à la surface de l'objet et se sont mélangées avec les produits de corrosion. Nous avons par ailleurs signalé que la face A était plus corrodée que la B. Celle-ci était peut-être en contact direct avec le chêne tandis que la seconde pouvait être protégée par un autre document dans la mesure où la boîte en contenait plusieurs. Cette dégradation entraîne une diminution de la valeur esthétique. La corrosion ne semble pas à leur actuelle évoluer. En effet, le document est sorti de sa boîte en chêne et est conservé dans un milieu stable.

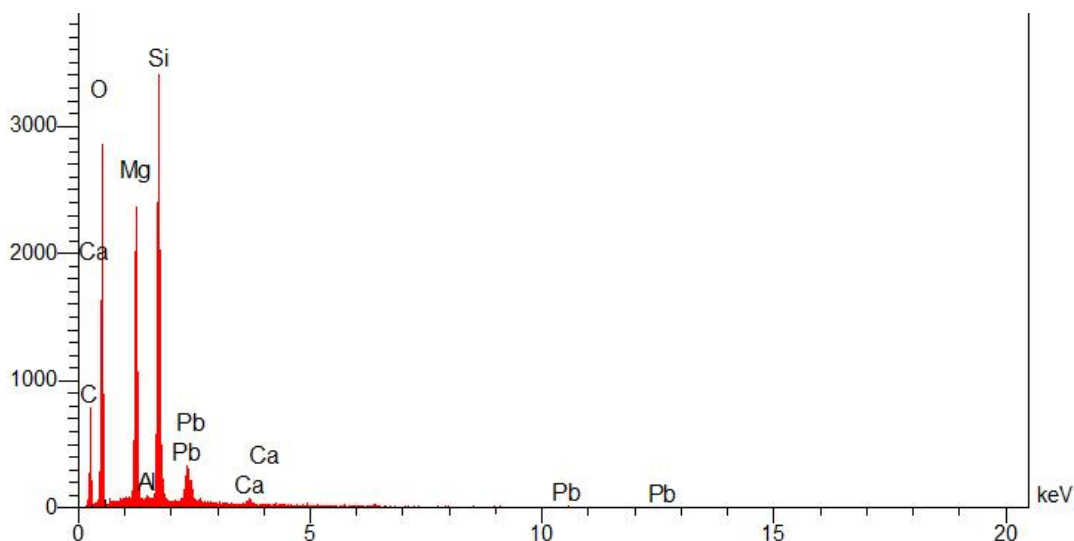


Figure 40 : Spectre SDE des inclusions dans les produits de corrosion

Les produits de corrosion en se formant, comme nous avons pu le voir, détachent d'autres déjà présents et à terme entraînent une perte de la limite de la surface d'origine. Nous pouvons observer ce phénomène au niveau des demi-sphères qui sont en quelque sorte érodées en surface, conduisant à une perte de leur forme initiale. Cette perte de la forme originelle limite l'accès à la valeur esthétique, une partie des décors étant altérée.

Les fentes présentes au niveau des lacs sont selon notre hypothèse formées lors de la frappe de la bulle sur les lacs. Le plomb étant un métal particulièrement mou, il se déforme facilement. Sous l'effet de la contrainte contre les lacs, celui-ci a pu se fendre. Cette altération n'affecte pas les valeurs culturelles de l'objet et n'évoluera pas avec le temps.

## 1.2. Propositions de traitement

### 1.2.1 Objectif

Le traitement de conservation-restauration concerne plus particulièrement la bulle en plomb. Il s'agit à court terme d'améliorer la lisibilité de la surface. Les produits de corrosion masquent en partie les décors et les inscriptions et diminuent la valeur esthétique de l'objet. Il semble que ce dernier ait été laissé à l'abandon. A court et long terme, il s'agit de garantir la préservation de la limite de la surface d'origine. En effet, bien que la strate de produits de corrosion soit compacte, elle demeure fragile et des risques de pertes de surface sont possibles.

### 1.2.2. Propositions

Les propositions de traitements sont les suivantes :

#### a. Traitement électrolytique localisé

Les produits de corrosion se trouvant au niveau de l'interface avec les lacs seront réduits localement à l'aide du Pleco. Les lacs sortant seront tout d'abord entièrement protégés par du cyclododécane (cf. p.84) et les lacs entrant le seront sur environ 1.5 cm.

#### b. Traitement électrolytique en immersion

Une fois les produits de corrosion réduits localement, une nouvelle interface de lac non protégé sera mise au jour. Les lacs seront protégés à l'aide de cyclododécane. Les lacs entrant et le parchemin seront placés dans des pochettes de polyéthylène dont les bords seront scellés à chaud et l'ouverture à l'aide de paraffine. La bulle en plomb sera alors traitée en immersion afin de réduire le reste des produits de corrosion.

Les propositions ont été acceptées par Mme Luce Gaume, conservateur en chef du patrimoine, adjointe au directeur des Archives Départementales de Loire-Atlantique.

## 1.3. Traitement

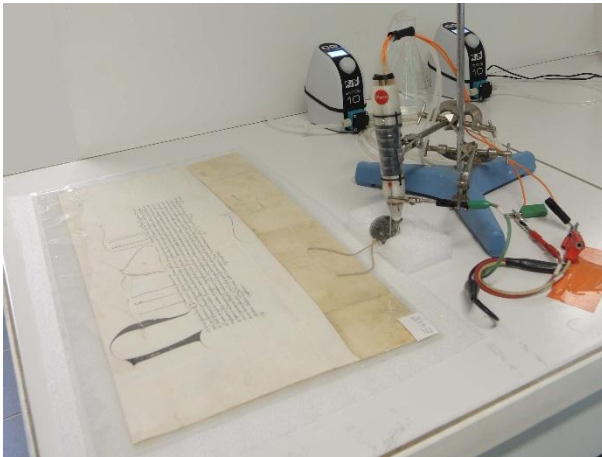
Le traitement de la bulle a donc consisté en une réduction des produits de corrosion situés à l'interface avec les lacs entrant et sortant à l'aide du Pleco. Ces derniers ont cependant dans un premier temps été protégés comme explicités dans les propositions précédentes à l'aide de cyclododécane appliqué à chaud (Photo 80). La protection a dû être renouvelée plusieurs fois au cours de



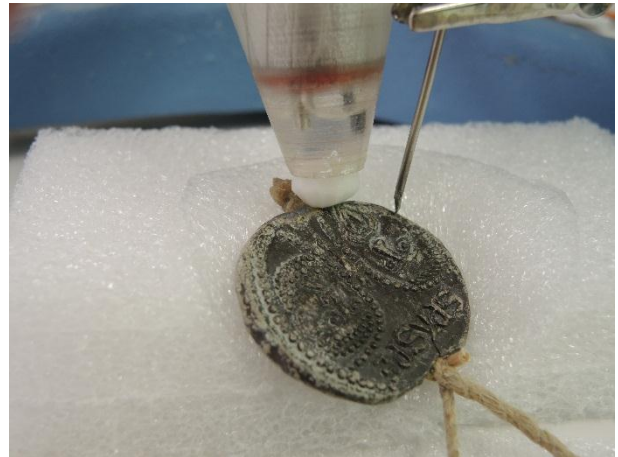
*Photo 80 : Application du cyclododécane sur le lac sortant sous binoculaire.*

l'intervention.

Les paramètres de traitement définis précédemment ont été appliqués pour réduire les produits de corrosion autour du lacs. Le contact électrique au niveau de la bulle se fait à l'aide d'une pointe en acier inoxydable. Afin d'intervenir très localement, le tampon de PVFM est taillé en pointe. Durant le traitement, le parchemin était placé dans une pochette de polyéthylène afin de limiter les risques de dégradation dus à d'éventuelles projections d'électrolyte (Photo 81-82).



*Photo 81 : Montage du Pleco pour le traitement de la bulle.*



*Photo 82 : Vue du Pleco en contact avec les produits de corrosion lors du traitement*

Le temps nécessaire au traitement des deux interfaces fut de 42 heures.

#### **1.4. Résultats**

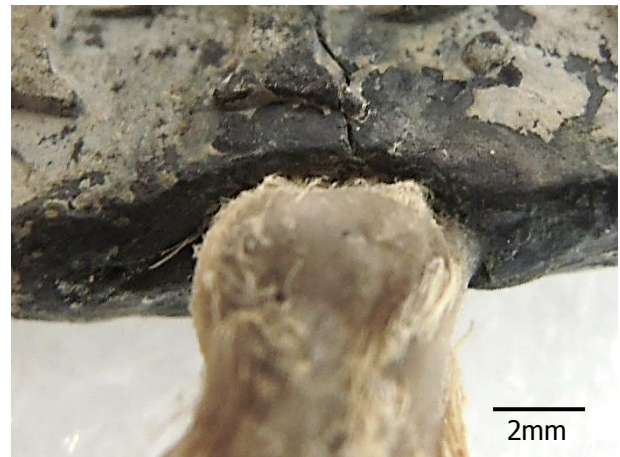
Le traitement de réduction à l'aide du Pleco a permis de réduire les produits de corrosion au plus près du lacs sans que ceux-ci ne soient dégradés. Les lacs ont dû être reprotégés plusieurs fois au cours du traitement car une nouvelle interface non protégée était mise à jour à la suite de la réduction des produits de corrosion (Photo 83 à 89).



*Photo 83 : Nouvelle interface du lacs non protégé après réduction*



*Photo 84 : Interface du lacs sortant (Face A) avant traitement*



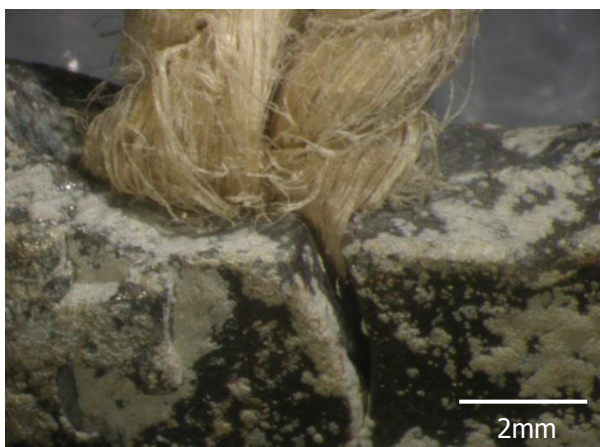
*Photo 85 : Interface du lacs sortant (Face A) après traitement (reste de cyclododécane dans le lacs)*



*Photo 86 : Interface du lacs sortant (Face B) avant traitement*



*Photo 87 : Interface du lacs sortant (Face B) après traitement (reste de cyclododécane dans le lacs)*



*Photo 88 : Interface du lacs entrant (Face A) avant traitement*



*Photo 89 : Interface du lacs entrant (Face A) après traitement (reste de cyclododécane dans le lacs)*

Le reste des produits de corrosion seront réduits ultérieurement en immersion selon le protocole décrit dans les propositions de traitement. Il est également possible de traiter le reste de la surface en utilisant le Pleco. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de protéger le parchemin et le reste de la longueur des lacs. La solution n'entre en effet pas en contact avec ces derniers.



## 2. TRAITEMENT DE CONSERVATION-RESTAURATION D'UN ELEMENT DE CABLE RATTIER-MENIER

Le second objet étudié est un câble armé Rattier-Menier pour lignes télégraphiques et téléphoniques sous-terraines. Il est actuellement conservé au Musée des Arts et Métiers de Paris (numéro d'inventaire 15842) (Photo 90).

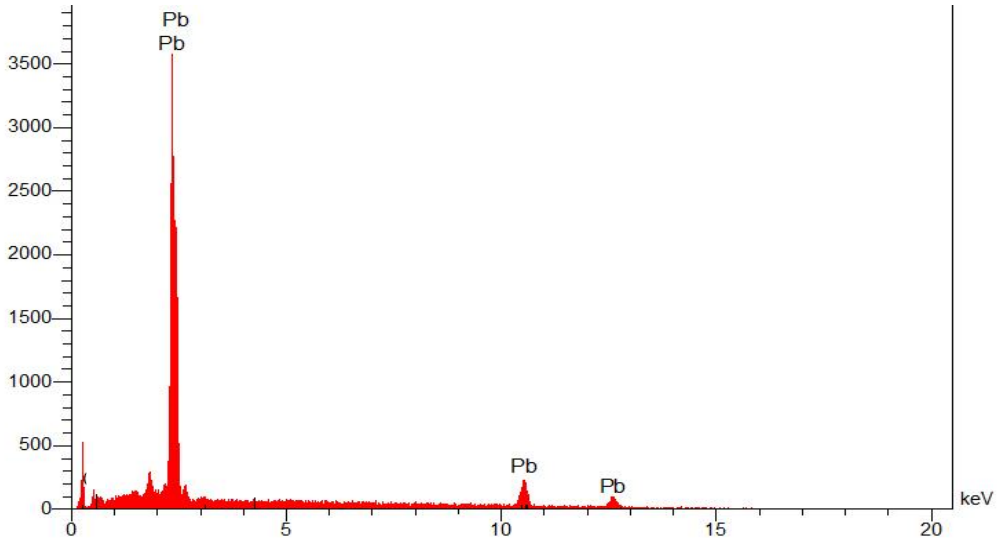


Photo 90 : Élément de câble Rattier-Ménier avant traitement

### 2.1. Examen diagnostique

Comme précédemment, nous présentons ici que l'examen relatif à l'élément central en plomb. La partie détaillée se trouve en annexe A18 p.71.

| Description   |
|---|
| Le câble est un objet didactique. Il se divise en six parties présentant sous forme d'écorché les différents éléments constitutifs d'un câble et maintenues entre elles par des bagues métalliques. La partie en plomb, de forme cylindrique, se situe entre le textile recouvrant les fils de cuivre gainés de gutta-percha et entourés de fils textiles et les tiges en acier. Au sein d'un câble, le plomb recouvre la partie textile. |
| Dimensions  |
| Diamètre : 25 mm<br>Longueur : 41 mm  |
| Historique  |
| Les câbles Rattier-Ménier, sous gutta-percha, pour lignes télégraphiques et téléphoniques souterraines, étaient employées vers 1886 sur le réseau français. Cet élément provient des collections constituées par l'Ecole supérieure des Postes et Télégraphes (fondée en 1878) et qui ont été cédées en 1920 au Conservatoire des Arts et métiers.  |
| Technique de fabrication  |
| Une tôle de plomb laminée est entourée autour de la partie textile de sorte à former un tube. Celle-ci est ensuite recouverte d'un vernis transparent protecteur.   |
| Décor   |
| Aucun   |

| Marques et poinçons  |
|--|
| Aucun  |
| Matériaux  |
| <p>Cette partie est faite de plomb pur. Une analyse MEB-SDE d'un prélèvement a permis de montrer qu'il ne s'agissait pas d'un alliage (Fig.41).</p>  <p>Figure 41 : Spectre SDE d'un prélèvement de la partie centrale</p> <p>Le plomb est recouvert d'une revêtement transparent et n'émettant aucune fluorescence sous rayonnement ultraviolet. Une analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier<sup>92</sup> a été conduite afin d'identifier la nature du vernis (Fig.42). Le spectre obtenu est comparé avec ceux d'une base de données en cours de construction au sein du Laboratoire Arc'Antique .</p> <p>En comparant avec le spectre de la colophane (un diterpène) le vernis possède en commun avec le produit frais les raies à 1240, 632, 608, 533, 495, 461 et 430 cm<sup>-1</sup>. Il possède en commun avec le produit vieillis les raies à 1709, 1240, 1165, 633, 533, 495 et 430 cm<sup>-1</sup>.</p> <p>Par comparaison avec celui du dammar (triterpène) le vernis possède en commun les raies à 1709, 1115, 1070, 1026, 532, 495, 463 et 430 cm<sup>-1</sup> chez les composés frais et vieillis.</p> <p>Celle-ci nous permet de dire qu'il s'agit probablement d'une résine végétale di ou triterpénique. Nous ne sommes cependant pas en mesure d'indiquer plus précisément la nature de ce vernis.</p> |

<sup>92</sup> Analyse réalisée Emmanuelle Casanova (stagiaire ingénieure à Arc'Antique) sur un appareil infrarouge à Transformée de Fourier modèle Vertex 70 de marque Brucker sur platine ATR (Attenuated Total Reflexion). Elle ne nécessite pas de préparation préalable mais un prélèvement assez important pour recouvrir la totalité du diamant (2x2 mm).

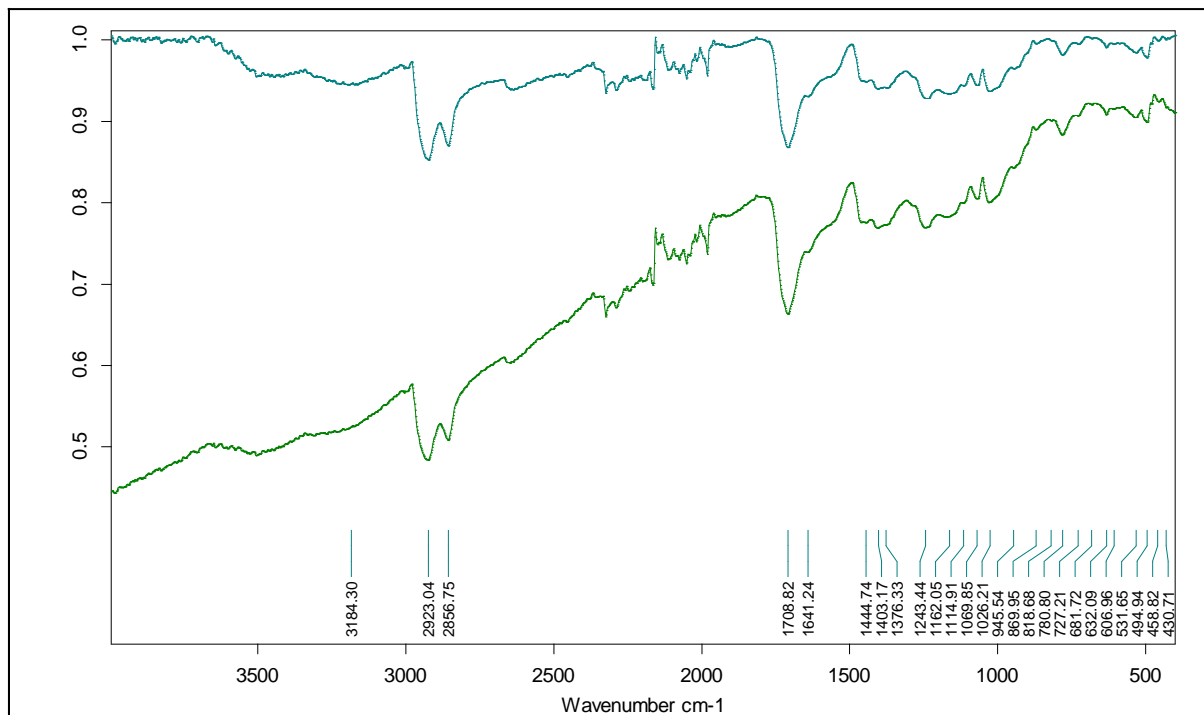


Figure 42 : Spectre Infrarouge à Transformée de Fourier du vernis

**Anciennes restaurations**

Aucune à notre connaissance.

**Fonction**

Cet élément avait pour objectif dans le cas d'un véritable câble de protéger les fils de cuivre recouverts de gutta-percha des risques de rupture accidentelles, mais également des rats.

**Valeurs culturelles**

Deux valeurs principales peuvent être associées à cet objet, celles de recherches (altération du plomb et traitement de celle-ci) et historiques (un des premiers câbles téléphoniques et télégraphiques souterrains et sous-marins utilisés au cours du XIXe siècle). Les valeurs culturelles sont associées à l'ensemble de l'objet. Les principales valeurs identifiées sont de recherche et historique. Les détails sont présentés en annexe.

### Constat d'état

La surface est recouverte d'une strate de produits de corrosion blanche-beige friable partiellement maintenue par la résine transparente. Lorsque l'on gratte la strate, il se forme une poudre de couleur blanche-grise. Les produits de corrosion se présentent sous deux formes distinctes:

- la première, irrégulière et recouvrant de larges surfaces. Des particules exogènes que nous avons identifiées comme étant du fer (analyse MEB-SDE sur prélèvement) sont présentes dans les produits de corrosion. Au dessus de ces derniers, se distinguent des zones non corrodées, (Photo 91, Fig.43),
- la seconde formant des bubons isolés (Photo 92, Fig.44).



Photo 91 : Produits de corrosion recouvrant de larges surfaces

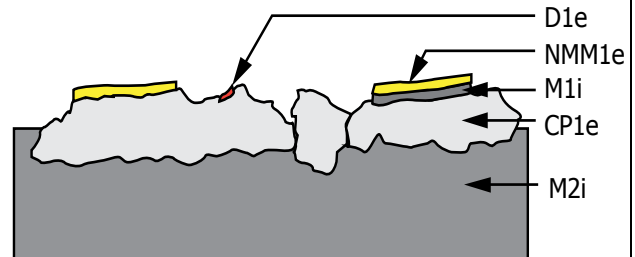


Figure 43 : Stratigraphie des produits de corrosion recouvrant de larges surfaces

Légende: D1e: particule de fer (dépôt) ; NMM1: vernis (matériau non métallique) ; M1i: plomb (métal) ; CP1e: produits de corrosion du plomb ; M2i: plomb  
 e: externe ; i: interne



Photo 92 : Produits de corrosion sous forme de bubons

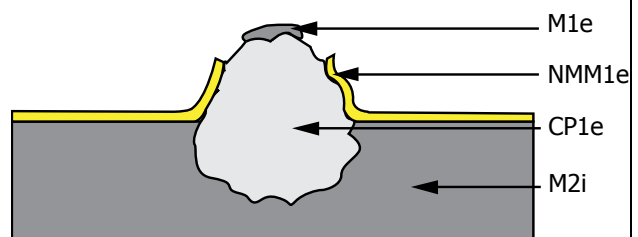


Figure 44 : Stratigraphie des produits de corrosion sous forme de bubons

Légende: NMM1: vernis (matériau non métallique) ; M1i: plomb (métal) ; CP1e: produits de corrosion du plomb ; M2i: plomb  
 e: externe ; i: interne

### Diagnostic

La présence de produits de corrosion du plomb est due au fait que le câble ait été placé lors de son utilisation à l'Ecole supérieure des Postes et Télégraphes, puis lors de son stockage dans les réserves du Musée des Arts et Métiers à partir de 1997, dans une vitrine en chêne. Il s'agit donc d'un cas similaire à celui de la bulle papale. La forme bubonique s'explique par la présence du vernis en surface, même s'il n'est pas étanche, a limité l'effet des vapeurs d'acide acétique sur le plomb. Cette altération entraîne une perte de la limite de la surface d'origine. Nous pouvons constater qu'en certains points nous sommes en dessous de celle-ci et ceci du fait de la friabilité et de la faible adhérence des produits de corrosion. A long terme cette dégradation peut entraîner une perte irréversible de la limite de la surface d'origine et donc des informations qu'elle contient. Cette altération permet d'éprouver le Pleco comme outil de traitement localisé sur les objets composites.

## 2.2. Propositions de traitement

### 2.2.1. Objectifs

L'objectif de ce traitement de conservation-restauration est d'assurer à court et long terme la conservation de la partie en plomb. En effet, les produits de corrosion étant friables, ils se détachent de la surface entraînant une perte de la limite de la surface d'origine. De plus, cette altération donne le sentiment que l'objet est resté à l'abandon. Le traitement permettra d'en améliorer la visibilité et l'esthétisme. En outre, en consolidant ces produits friables, cela en limitera la dispersion et par suite toute contamination.

### 2.2.2. Propositions

En amont de toute intervention, il est nécessaire de protéger les fils de cuivre enrobés de gutta-percha. Du fait de la fragilité de cette dernière, des fragments se sont détachés du cuivre. Les frottements doivent être limités. Une protection à base de mousse de polyéthylène sous la forme d'un capuchon (cylindre) est donc proposée.

Les produits de corrosion seront réduits localement en utilisant le Pleco. La réduction sera menée en laissant en place le vernis. Ceci peut être intéressant si celui-ci fait partie originellement de l'objet. Si la réduction ne se produit pas, suite à l'effet isolant du vernis pouvant encore se trouver sur certains produits de corrosion, il sera envisagé de le retirer à l'aide de compresse d'acétone. Il est nécessaire de limiter au maximum un effet abrasif sous peine de perdre une partie des produits de corrosion pulvérulents.

Certaines zones du plomb (tranche du tube) sont en contact avec le textile recouvrant les fils. Afin de limiter les risques de dégradation de ce dernier durant le traitement suite à un contact avec l'électrolyte, il sera protégé avec du cyclododécane.

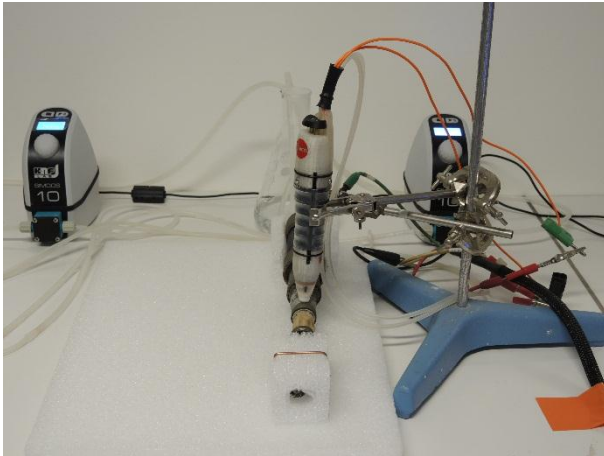
Les propositions de traitement ont été acceptées par Mme Marie-Sophie Corcy, conservatrice responsable de la partie télécommunication au CNAM.

*Rapport-gratuit.com*   
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MEMOIRE

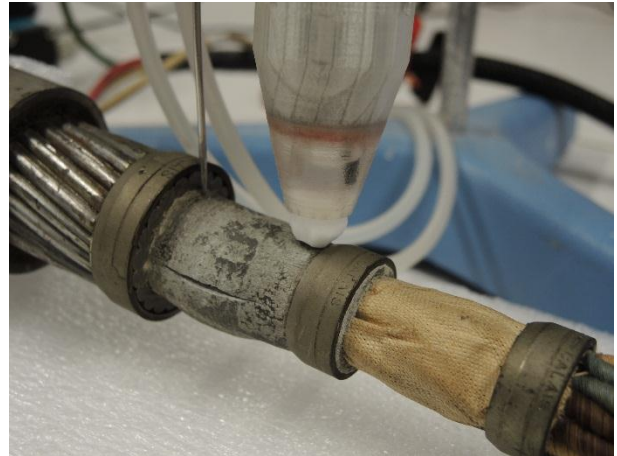
## 2.3. Traitement

Les fils de cuivre avec gutta-percha ont été protégés à l'aide d'un conditionnement en mousse de polyéthylène.

Les premiers essais de traitement, sans retrait du vernis, ont été menés sur les produits de corrosion de la surface de la partie cylindrique. Le Pleco est dans ce cas muni d'un tampon avec un embout d'un diamètre d'environ 1 cm<sup>2</sup> afin de réduire un maximum de produits de corrosion. Les paramètres sont ceux définis lors du travail de recherche. Le contact électrique avec le câble s'effectue avec une pointe en acier inoxydable (Photo 93-94).



*Photo 93 : Montage du Pleco lors du traitement du câble*

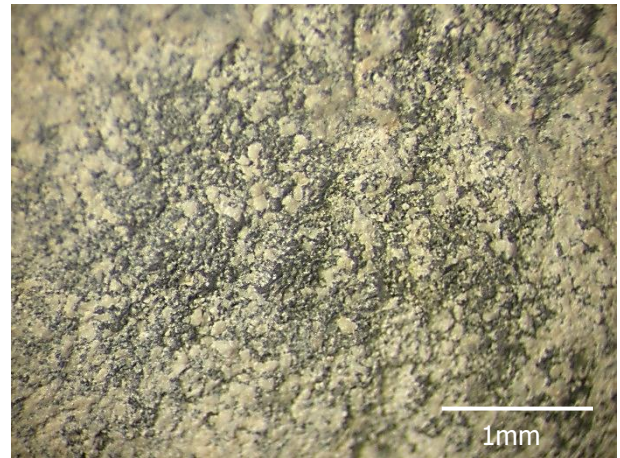


*Photo 94 : Vue du Pleco en contact avec les produits de corrosion lors du traitement*

Nous remarquons qu'après une durée d'environ six heures de traitements sur une même zone, les produits de corrosion ne sont pas entièrement réduits. La réduction à l'interface avec le métal semble se produire mais il est impossible de réduire ceux qui sont le plus en surface (Photo 95-96). Ceux-ci peuvent être enrobés du vernis. Dans ce cas, ils sont isolés et le courant ne pouvant passer, ils ne se réduisent pas.



*Photo 95 : Zone traitée avec le Pleco*



*Photo 96 : Vue de la zone traitée*

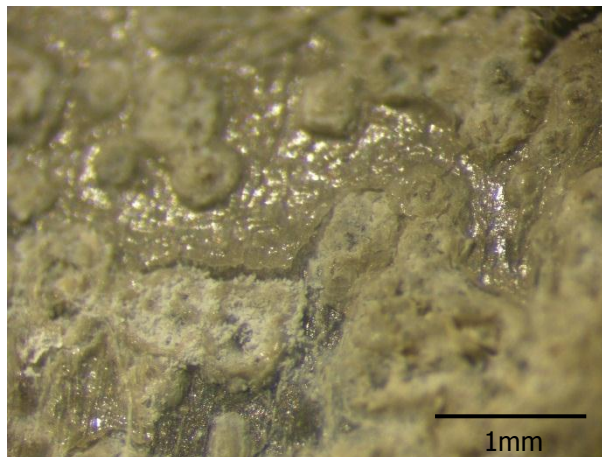
Afin de poursuivre le traitement, il est nécessaire de retirer le vernis. Nous avons appliqué sur une zone réduite d'environ 1 cm<sup>2</sup> une compresse d'acétone, dans lequel le vernis, est soluble durant trois heures. Un nouvel essai de réduction a été mené et nous obtenons un résultat similaire au précédent.

Si le traitement doit être poursuivi, les compresses devraient être appliquées durant un temps plus long.

## 2.4. Résultats

Ce traitement montre un cas limite de réduction des produits de corrosion. En effet, si ceux-ci sont enrobés d'un vernis isolant, il est impossible de les réduire (Photo 97). La difficulté réside alors dans la possibilité de le retirer sans altérer la limite de la surface d'origine.

Le retrait du vernis peut être contesté si dernier fait partie originellement de l'objet. Cependant le conserver peut entraîner la perte d'une partie de la surface d'origine de la pièce, les produits de corrosion restant friables, et donc des informations qu'elle contient. Il semble ainsi nécessaire de l'éliminer pour avoir accès à une partie « en danger » nécessitant un traitement pour assurer sa conservation. La décision devra donc être prise avec la responsable de l'objet.



*Photo 97 : Produits de corrosion enrobés de vernis*

Ceci montre également qu'il peut être contestable à la suite d'un traitement de réduction d'appliquer en surface un vernis protecteur. Si l'objet est à nouveau soumis à des vapeurs d'acide acétique et que de nouveaux produits de corrosion se forment et sont enrobés de vernis, il sera par la suite difficile de les réduire sans passer par un retrait du vernis, ce qui peut s'avérer complexe.

## SYNTHESE ET DISCUSSION

---

Les produits de corrosion de type carbonates et hydroxycarbonates de plomb peuvent être réduits de manière localisée en utilisant le Pleco. Par une étude voltammétrique, la valeur du potentiel de réduction de ceux-ci est de  $-1.5V/CV$ . Dans le cas des alliages PbSn, si le traitement est mené au potentiel de réduction des oxydes d'étain ( $E=-1.9V/CV$ ), les produits de corrosion du plomb réduits se détachent de la surface. Ceci montre la nécessité d'avoir une électrode indicatrice stable pour ne pas dépasser ce potentiel. Dans le cas contraire, on peut appliquer un potentiel à l'objet par rapport au CV mais qui n'est en réalité pas celui choisi. Au lieu de conserver le plomb réduit, celui-ci serait éliminé.

Des tests sur des simulations de bulles en plomb avec lacs et d'objets peints ont par la suite été menés. Le Pleco s'est avéré particulièrement utile comme outil de prétraitement afin de réduire les produits de corrosion à l'interface métal/lacs en amont d'un traitement en immersion. Compte tenu des bons résultats obtenus, nous avons mis en œuvre le protocole de traitement éprouvé sur une bulle en plomb d'un document de recommandation du pape Nicolas V datant du XV<sup>e</sup> siècle, conservé aux archives départementales de Loire-Atlantique. L'interface des lacs entrant et sortant a ainsi été traitée à l'aide du Pleco. La réduction de ces produits de corrosion s'est avérée plutôt aisée du fait de la finesse de la strate. La difficulté se trouvait dans les possibilités de se placer au plus près de l'interface. En effet, compte tenu de l'angle entre la surface du métal et le lacs rigide car protégé avec du cyclododécane, il est parfois difficile de se placer très proche des produits de corrosion bien que le tampon soit souple et taillé en pointe. Il pourrait être intéressant d'avoir un embout d'un diamètre moindre permettant d'utiliser un tampon plus petit et d'aller plus facilement dans les creux.

Les essais menés sur les simulations de plomb peints se sont avérés concluants dans le cas de la peinture glycérophthalique dans la mesure où celle-ci n'est pas dégradée, ce qui n'est pas le cas de la peinture à l'huile. En effet, celle-ci se plisse sous l'effet du traitement de réduction. Ce phénomène peut néanmoins être dû au fait que la peinture ne soit pas complètement sèche. Des tests complémentaires devraient être menés sur des échantillons où nous sommes assurés du séchage du revêtement.

Après les essais menés sur les différents objets, il apparaît donc que le Pleco est un outil adapté pour traiter des surfaces de tailles réduites :

- Objets de petites dimensions
- Prétraitement (cas des bulles)
- Objets avec peinture lacunaire
- Test de réduction avant traitement en immersion
- Intervention après traitement en immersion sur des zones non réduites.



Il présente l'avantage de pallier aux insuffisances des traitements traditionnellement utilisés pour le plomb. En effet, il permet de réduire les produits de corrosion et donc de préserver au maximum la limite de la surface d'origine, comme cela est le cas pour un traitement en immersion mais qui lui ne permet pas de traiter des objets composites ; tout en intervenant localement, comme cela était auparavant fait avec un traitement chimique ou mécanique mais qui a l'inconvénient d'éliminer cette limite. De plus, il est simple d'utilisation et de montage (on compte vingt minutes pour le mettre en place).

L'emploi du Pleco présente néanmoins certaines limites :

- Lors du traitement, certains produits de corrosion réduits restent crochés dans le tampon. Cependant cette perte est moindre en comparaison de celle qui se produirait si aucun traitement n'était réalisé.
- Sous l'effet de la pulsation du liquide dans le tampon, les produits de corrosion pulvérulents qui se trouvent en extrême surface peuvent être poussés en périphérie ou mis en solution, entraînant ainsi une altération de la surface. Cela semble toutefois très léger.
- Le Pleco étant utilisé de manière statique du fait du temps important du traitement, des pertes de contact sont possibles.

Enfin, à l'heure actuelle aucun essai n'a été mené sur des surfaces présentant des décors. Il serait intéressant de poursuivre la recherche dans cette optique.

## CONCLUSION

---

Développé dans le cadre du Projet Saint Maurice originellement pour le traitement électrolytique localisé du ternissement de l'argent et de l'argent doré des pièces composites, l'étude menée montre que le Pleco apparaît aujourd'hui comme un outil adapté à la réduction des produits de corrosion du plomb. A la suite de la définition des paramètres de traitement menée sur des échantillons corrodés artificiellement, deux problématiques ont été abordées au cours de ce travail permettant d'éprouver le Pleco pour réduire les produits de corrosion au niveau :

- de l'interface métal/lacs des bulles en plomb. Au vu des résultats menés sur des simulations de bulles et sur un bien patrimonial des Archives départementales de Loire-Atlantique, le Pleco semble tout à fait adapté à cette problématique.
- de défauts dans le revêtement polychromes des objets peints. En présence de peinture glycérophtalique, la réduction peut être réalisée sans porter atteinte au revêtement, contrairement à la peinture à l'huile. Dans ce dernier cas, la recherche devrait se poursuivre.

Cet outil conjugue donc l'avantage de la préservation de la limite de la surface d'origine du traitement de réduction en immersion et celui de l'intervention localisée du traitement mécanique et chimique. Néanmoins, bien que le Pleco ait fait ses preuves pour réduire les produits de corrosion du plomb, une étude comparative avec d'autres traitements, mécanique et chimique, employés localement devrait être menée ultérieurement afin de légitimer son utilisation, dans la mesure où nous nous sommes ici concentrés uniquement sur le Pleco. Cette étude tiendrait compte notamment de la préservation de la limite de la surface d'origine, de l'aspect de l'objet après traitement, des problèmes de rinçage ou encore de la durée et du coût du traitement, facteurs déterminants dans le domaine de la conservation-restauration.

Par ailleurs, les pièces du Pleco ont été fabriquées au sein du FabLab Nantais Plateforme C et ceci afin de tester les possibilités de construire cet outil en dehors de son lieu de conception d'origine. Nous avons ainsi constaté une différence dans les finitions des pièces entre celles réalisées sur Neuchâtel et sur Nantes. L'assemblage était parfois difficile du fait de leur état de surface après réalisation. Cette expérience montre qu'il serait intéressant pour les futurs utilisateurs qu'ils fabriquent eux-mêmes leurs pièces lors de workshops sur Neuchâtel par exemple, qu'ils construisent ensuite leur Pleco et qu'ils apprennent à le maîtriser avec ceux qui l'ont conçu ou qui en ont une expérience.

Le Pleco ayant été éprouvé pour le traitement de l'argent et du plomb, de nouveaux essais sont souhaités par le Laboratoire Arc'Antique afin de traiter la corrosion active du cuivre. Celle-ci est due à la présence de nantokite (chlorure de cuivre I) située à l'interface avec le métal et qui lorsqu'elle est mise en contact avec l'humidité de l'air par endommagement, fissuration ou élimination

des strates supérieures, réagit avec l'humidité et forme des hydroxychlorures de cuivre. Ils se manifestent sous la forme de produits de corrosion verts clairs et poudreux<sup>93</sup>. L'objectif serait de réduire les chlorures de cuivre tout en conservant les autres produits de corrosion stables. Ce traitement existe en immersion<sup>94</sup>, mais il y a des risques de modifications de la patine et la corrosion active se manifeste parfois très localement. Il serait alors souhaitable d'utiliser le Pleco, limitant ainsi tout changement de la patine.

---

<sup>93</sup> Selwyn, 2004, p.73.

<sup>94</sup> Bertholon *et al*, 1997, p.209-219.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- AFNOR 2008 : AFNOR. Norme NF EN ISO 10062. *Corrosion des métaux et alliages. Essais de corrosion en atmosphère artificielle à très faible concentration en gaz polluants*. AFNOR, 2008.
- Arminjon et Bilimoff, 1998 : Armajon, Catherine et Bilimoff, Michèle. *L'art du Métal. Vocabulaire technique*. Editions du patrimoine, Paris, 1998, p.40-43.
- Barralis et Maeder, 2002 : Barralis, Jean et Maeder, Gérard. *Précis de Métallurgie. Elaboration, structure, propriétés, normalisation*. Editions Nathan, Paris, 2002, p.22.
- Bertholon, Régis. *La limite de la surface d'origine des objets métalliques archéologiques. Caractérisation, localisation et approche des mécanismes de conservation*. Thèse de Doctorat. Université Paris I, Paris, 2000.
- Bertholon *et al*, 1997 : Bertholon, Régis *et al*. « Stabilisation de la corrosion d'un objet archéologique en alliage cuivreux par électrolyse à faible polarisation dans le sesquicarbonate de sodium. Dernières expériences ». In : MacLeod, Ian *et al* (ed). *Metal 95*. James & James Ltd, Londres, 1997, p.209-219.
- Blaskett et Boxall, 1990 : Blaskett, D.R. et Boxall, D. *Lead and its alloys*. Ellis Horwood, Angleterre, 1990, p.13-71 à 83-128.
- BNF. Tous les savoirs du monde [en ligne] : BNF. Tous les savoirs du monde [en ligne]. [consulté le 3 mars 2014] [www.classes.bnf.fr/dossism/b-plinea.htm](http://www.classes.bnf.fr/dossism/b-plinea.htm)
- Brusic *et al*, 1991: Brusic, V *et al*. « Corrosion of lead, tin and their alloys ». In : *Corrosion*, Volume 47, n°7. National Association of corrosion Engineers, 1991, p.513-514.
- Caillerie et Wilmotte [en ligne] : Caillerie, Jean-Louis et Wilmotte, François. *Plomb et alliage de plomb*, p.3 [en ligne]. [consulté le 3 juin 2013] <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/metaux-et-alliages-materiaux-magnetiques-et-multimateriaux-42357210/plomb-et-alliages-de-plomb-m510/>

- Caley, 1955: Caley, Earle R. « Coatings and incrustations on lead objects from the Agora and the methods used for their removal ». In : *Studies in conservation*. Volume 2. IIC, Londres, 1955, p.51-52.
- CNRTL [en ligne] : CNRTL [en ligne]. [consulté le 2 juillet 2014]  
<http://www.cnrtl.fr/definition/gutta-percha>
- Chiavari, 2008: Chiavari, Cristina et al. « Atmospheric corrosion of historical organ pipes : The influence of environment and materials ». In : *Corrosion Science*. N°50. Elsevier, 2008, p.2452.
- Costa, Virginia et Urban, Françoise. « Lead and its alloys : metallurgy, deterioration and conservation ». In : *Reviews in conservation*. Volume 6. IIC, Londres, 2005, p.55.
- Degrigny, 2000 (non publié) : Degrigny, Christian. *Altérations des tuyaux d'orgues en étain et alliage étain/plomb de l'église Saint Sauveur du Petit Andély. Proposition d'un traitement de conservation-restauration d'une section de tuyaux*. Laboratoire Arc'Antique, Nantes, 2000, p.27 (non publié).
- Degrigny, 1997 (non publié) : Degrigny, Christian. *Etude de la dégradation des objets en plomb dans les collections publiques et des moyens de les stabiliser et de les conserver à long terme*. Laboratoire Arc'Antique, Nantes, 1997, p.12-13 (non publié)
- Degrigny, Christian. *Etude de la protection par sulfatation de plombs anciens altérés prétraités électrochimiquement. Programme Plomb-Rapport 6*. Laboratoire Arc'Antique, Nantes, 1996 (non publié).
- Degrigny, 2012 (non publié) : Degrigny, Christian. *Métaux et alliages modernes. Le plomb et l'étain. Support de cours*. Haute Ecole Arc de conservation-restauration, Neuchâtel, 2012 (non publié).
- Degrigny, Christian. *Mise au point d'un traitement électrochimique de conservation/restauration de composites plomb/textile. Contrat MRT*. Laboratoire Arc'Antique, Nantes, 1998 (non publié)
- Degrigny, 2009 (non publié) : Degrigny, Christian. « Use of electrochemical techniques for the conservation of metal artefacts : a review ». In : *Journal of solid state electrochemistry*. Springer, 2009, p.354.

- Degrigny, Christian et al. *Mise au point d'un traitement de conservation-restauration de composites plomb/textile. Influence des traitements électrochimiques sur des lacs teints reliés aux bulles des documents écrits*. Laboratoire Arc'Antique, Nantes, 1999 (non publié).
- Degrigny et Le Gall, 1999 : Degrigny, C. et Le Gall, R. « Conservation of ancient lead artefacts corroded in organic acid environments : electrolytic stabilisation/consolidation ». In : *Studies in conservation*. Volume 44. ICC, Londres, 1999, p157 à 169.
- Techniques d'analyses électrochimiques pour l'étude de la corrosion [en ligne] : Techniques d'analyses électrochimiques pour l'étude de la corrosion [en ligne]. [consulté le 21 mai 2014] <http://www.guyane.univ-ag.fr/l3ma/images/PDF/potensioestat.pdf>
- De Porville, 1893 : De Porville, Henri. *L'électricité et ses applications. Expositions de Paris*. Masson G, Paris, 1893, p.210-211.
- Domjan, 2010 (non publié) : Domjan, Alexis. *Support de cours sur les polymères*. Haute Ecole Arc de conservation-restauration, La Chaux-de-Fonds, 2010 (non publié).
- Embryologie humaine [en ligne] : Embryologie humaine [en ligne]. [consulté le 7 juin 2014] <http://www.embryology.ch/francais/qblood/blut02.html>
- Encyclopédie Larousse en ligne [en ligne] : Encyclopédie Larousse en ligne [en ligne]. [consulté le 22 mars 2013] <http://www.larousse.fr/encyclopedie/divers/plomb/80632>
- Encyclopédia Universalis [en ligne] : Encyclopédia Universalis [en ligne]. [consulté le 19 mars 2014] <http://www.universalis.fr/encyclopedie/etain/2-proprietes-du-metal/>
- Futura Matière [en ligne] : Futura Matière [en ligne]. [consulté le 19 mars 2014] <http://www.futura-sciences.com/magazines/matiere/infos/dossiers/d/chimie-metal-tout-savoir-etain-1416/page/5/>
- Garnier, 2005 : Garnier, R. « Toxicité du plomb et de ses dérivés ». In : *EMC-Toxicologie Pathologie 2*. Elsevier, 2005, p.67-68-69-72
- Gibson et Watt, 2009: Gibson, L.T et Watt, C.M. « Acetic and formic acids emitted from wood samples and their effect on selected materials in museum environments ». In : *Corrosion science*. Elsevier, 2009, p.1-7.

- Gibson et Watt, 2010: Gibson, L.T et Watt, C.M. « Acetic and formica acids emitted from wood samples and their effect on selected materials in museum environments ». In : *Corrosion science*, Volume 52. Elsevier, 2010, p172 à 178.
- Giovannini, s.d : Giovannini, Andrea. *La restauration des bulles en plomb : une nouvelle méthode*. Sd, p.3.
- Grosfogeat et Colon, 2009-2012 : Grosfogeat, B et Colon, P. *La Corrosion. Société Francophone de Biomatériaux Dentaires*. Support de cours. 2009-2012. [en ligne]. [consulté le 30 avril 2012] <http://umvf.univ-nantes.fr/odontologie/enseignement/chap6/site/html/cours.pdf>
- Guerin et Guilminot, 1996 (non publié) : Guerin, Estelle et Guilminot, Elodie. *Mise au point d'un traitement de stabilisation-consolidation d'objets anciens en plomb altérés à la suite de l'exposition en atmosphère organique corrosive*. Projet de 3<sup>e</sup> année à l'ISITEM. Nantes, 1996, p.7-9. (non publié)
- Guilminot, 2011 : Guilminot, Elodie (coord). *Prévention des risques associés au plomb en conservation-restauration : de l'atelier au musée : Rapport PNRCC PPb*. Laboratoire Arc'Antique, Nantes, 2011, p.6,19 à 29 (non publié).
- INSERM, 1999 : INSERM. *Plomb dans l'environnement. Quels risques pour la santé ?*. INSERM, 1999, (le numéro de page n'est pas donné).
- IRUG. Infrared and Raman users group [en ligne] : IRUG. Infrared and Raman users group [en ligne]. [consulté le 7 avril 2014] <http://www.irug.org/search-spectral-database>
- Jeanneret, Romain. *Pinceau électrolytique, développement et aspects techniques*. Recherche appliquée & Développement de la Haute Ecole Arc de conservation-restauration, Neuchâtel, 2014, p.1 à 6 (non publié).
- Jenkinson, 1924 : Jenkinson, Hilary. « Some notes on the preservation, Moulding and castings of seals ». In : *The antiquaries journal*, Volume4. The Society of Antiquaries of London, Londres, 1924, p.396.
- La fonderie. Dossier pédagogique [en ligne] : La fonderie. Dossier pédagogique, p.18 [en ligne]. [consulté le 22 mars 2013] [http://www.lafonderie.be/images/stories/musee/dossier\\_pedagogique\\_metaux.pdf](http://www.lafonderie.be/images/stories/musee/dossier_pedagogique_metaux.pdf)

- Lakhtine, 1971 : Lakhtine, I. *Métallographie et traitements thermiques des métaux*. Editions MIR, Moscou, 1971, p.65.
- Lane, 1979 : Lane, Hannah. « Some comparisons of lead conservation methods, including consolidative reduction ». In : *The conservation and restoration of metals. Proceedings of the symposium held in Edinburgh 30-31 mars 1979*. Scottish society for conservation&restoration, Edimbourg, 1979, p.55-56.
- Lefrou, 2013 : Lefrou, Christine et al. *Electrochimie. Concepts fondamentaux illustrés*. ECP Science, Les Ulis, 2013, p.85.
- MacLeod, Ian. « The decay and conservation of museum objects of tin ». In : *Studies in conservation*. Volume 50. IIC, Londres, 2006, p.2.
- Matières et formes [en ligne] : Matières et formes [en ligne]. [consulté le 11 juin 2014]  
<http://classes.bnf.fr/dossisup/supports/art13d.htm>
- Marché de prestation de service. Chantier des collections de figurines [en ligne] : Conservation préventive et traitement matériel des collections. Ministère de la défense [en ligne]. [consulté le 7 avril 2014]  
<https://www.marches-publics.gouv.fr/>
- Martens, Wayde *et al.* « Single crystal Raman spectroscopy of cerrusite ». In : *Queensland University of Technology*. Australia [en ligne]: Martens, Wayde *et al.* « Single crystal raman spectroscopy of cerrusite ». In : *Queensland University of Technology*. Australia [en ligne]. [consulté le 11 avril 2014]  
[http://eprints.qut.edu.au/21651/1/Single\\_crystal\\_raman\\_spectroscopy\\_of\\_cerrusite.pdf](http://eprints.qut.edu.au/21651/1/Single_crystal_raman_spectroscopy_of_cerrusite.pdf)
- Monde sociaux Magasine des sciences humaines et sociales toulousaines [en ligne] : Monde sociaux Magasine des sciences humaines et sociales toulousaines [en ligne]. [consulté le 9 juin 2014]  
<http://sms.hypotheses.org/2014>
- Muller, 2010 (non publié) : Muller, Yan. *Evaluation des expositions professionnelles lors de différents processus de retrait de revêtements et de peintures contenant du plomb*. Mémoire de diplôme en Hygiène du travail. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2010 (non publié), p.14.



- Naud, 1994 : Naud, Colette. *Notes de l'ICC 10/11. Constat d'état pour les tableaux-Partie III : Glossaire*. ICC, Ottawa, 1994, p.4-9.
- Organ, 1977: Organ, Robert. « The current status of the treatment of the corroded metal artifacts ». In : *Proceedings of a seminar corrosion and metal artefacts. A dialogue between conservators and archaeologists and corrosion scientists*. 1977, p.134-135.
- Pelosi *et al* [en ligne]: Pelosi, Claudia *et al.* « Artificial yellow pigments : production and characterization through spectroscopic methods of analysis ». In : *Morana* [en ligne]. [consulté le 11 avril 2014] [www.moran-rtd.com/e-preservation-science/2010/Pelosi-10-05-2010.pdf](http://www.moran-rtd.com/e-preservation-science/2010/Pelosi-10-05-2010.pdf)
- Perego, 2005 : Perego, François. *Dictionnaire du peintre*. Editions Belin, Paris, 2005, p.40.
- Plenderleith, 1966: Plenderleith, Harold. *La conservation des antiquités*. Eyrolles, Paris, 1966, p.281-283.
- Pourbaix, 1963 : Pourbaix, Marcel. *Atlas d'équilibre électrochimiques à 25°C*. Gauthier-Villars & Cie éditeur, Paris, 1963, p.476 et 486-489.
- Quantum. L'encyclopédie gratuite [en ligne] : Quantum. L'encyclopédie gratuite [en ligne]. [consulté le 20 mars 2014] <http://www.encyclopedie-gratuite.fr/Definition/chimie/durete-materiaux.php>
- Rathgen, 1924: Rathgen. *Die Konservierung von altertumsfunden*. Teil, Berlin, 1924, p.108.
- Ruff [en ligne] : Ruff [en ligne]. [consulté le 7 avril 2014] <http://ruff.info/>
- Sarah (ed), 1985: Sarah (ed). *Lead and tin studies in conservation and technology. Occasional Papers*. Numero 3. United Kingdom institute for conservation, Londres, 1985, p.44.
- Schotte, 2007: Schotte, Bart. *A study of the electrolytic reduction of corroded lead objects and the application, characterization and testind of a protective lead carboxylate coating*. Thèse. Université de Gand, 2007, p.3-73-74.

- Science en ligne [en ligne] : Science en ligne [en ligne]. [consulté le 7 juin 2014]  
[http://www.sciences-en-ligne.com/DIST/Data/Ressources/lic2/chimie/chi\\_exp/materiel/electrodes/electrod\\_esm.htm](http://www.sciences-en-ligne.com/DIST/Data/Ressources/lic2/chimie/chi_exp/materiel/electrodes/electrod_esm.htm)
- Scott, 1991 : Scott, David. *Metallography and Microstructure of ancien and historic metals*. The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1991, p.12.
- Selwyn, 2004 : Selwyn, Lyndsie. *Métaux et corrosion. Un manuel pour le professionnel de la conservation*. Institut Canadien de Conservation, Ottawa, 2004, p.73-131-132.
- Selwyn, 2010 : Selwyn, Lyndsie. *Notes de l'ICC 1/8. La présence de plomb dans les collections muséales et les édifices patrimoniaux*. Institut Canadien de Conservation, Ottawa, 2010, p.2.
- Shreir (ed), 1963 : Shreir, L.L. (ed). *Corrosion of metals and alloys*. Volume 1. George Newnes Limited, Londres, 1963, p.4.93-4.96.
- Société industrielle des téléphones [en ligne] : Société industrielle des téléphones [en ligne]. [consulté le 18 juin 2014] <http://pone.lateb.pagesperso-orange.fr/societe%20industrielle%20des%20telephones.htm>
- Spectral database for organic compounds [en ligne] : Spectral database for organic compounds [en ligne]. [consulté le 7 avril 2014] [http://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/cre\\_index.cgi?lang=eng](http://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng)
- Tétreault *et al*, 2003 : Tétreault, Jean *et al*. « Corrosion of copper and lead by formaldehyde, formic and acetic acid vapors ». In : *Studies in conservation*. Volume 48. IIC, Londres, 2003, p.245.
- Tétreault *et al*, 1998 : Tétreault, Jean *et al*. « Studies of lead corrosion in acetic acid environments ». In : *Studies of conservation*. Volume 43. IIC, Londres, 1998, p.23.
- Turgoose, sd: Turgoose, S. *The corrosion of lead and tin: Before and after excavation*. Sd, p.15.
- Watson, 1985: Watson, J. « Conservation of lead and lead alloys using EDTA solutions ». In : Gwyn, Myles et Pollars, Sarah (ed). *Lead and tin studies in conservation and technology*. Occasional Papers. Number 3. United Kingdom institute for conservation, Londres, 1985, p.44

Wikipédia [en ligne] : Wikipédia [en ligne]. [consulté le 9 juin 2014]  
[http://fr.wikipedia.org/wiki/Nicolas\\_V](http://fr.wikipedia.org/wiki/Nicolas_V)

Wright, 2001 : Wright, David. *Failure of plastics and rubber products. Causes, effects and case studies involving degradation*. Rapra technology limited, Grande Bretagne, 2001, p.75.

## LISTE DES FIGURES

---

|  |    |
|--|----|
| Figure 1 : Diagramme d'équilibre du système PbSn et position des quatre alliages considérés .....  | 22 |
| Figure 2 : Schéma de la microstructure d'un alliage PbSn 0 à 1.9% à température ambiante.....  | 22 |
| Figure 3 : Schéma de la microstructure d'un alliage PbSn 1.9 à 19.1% à température ambiante .....  | 23 |
| Figure 4 : Schéma de la microstructure d'un alliage PbSn 19.1 à 61.8% à température ambiante .....   | 23 |
| Figure 5 : Schéma de la microstructure d'un alliage Pb-Sn 61.8% à température ambiante .....   | 23 |
| Figure 6 : Diagramme de potentiel-pH pour le système Pb-H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> ; pCO <sub>2</sub> = 10 <sup>-2</sup> atm, Pb <sup>2+</sup> = 10 <sup>-6</sup> M, T°C= 25°C.....  | 24 |
| Figure 7 : Diagramme de potentiel-pH pour le système Pb-H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -Cl <sup>-</sup> ; pCO <sub>2</sub> =10 <sup>-2</sup> atm, Pb <sup>2+</sup> =10 <sup>-6</sup> M, T°C= 25°C .....   | 24 |
| Figure 8 : Etape 1 de la corrosion .....   | 25 |
| Figure 9 : Etape 2 de la corrosion .....   | 25 |
| Figure 10 : Etape 3 de la corrosion.....   | 26 |
| Figure 11 : Etape 4 de la corrosion.....   | 26 |
| Figure 12 : Diagramme de potentiel-pH pour le système Sn-H <sub>2</sub> O ; Sn <sup>2+</sup> = 10 <sup>-6</sup> M, T°C= 25°C.....  | 27 |
| Figure 13 : Diagramme de potentiel-pH pour le système Sn-H <sub>2</sub> O simplifié.....   | 27 |
| Figure 14 : Schéma d'un exemple de montage électrolytique pour la réduction de produits de corrosion.....  | 29 |
| Figure 15 : Exemple du suivi du potentiel de corrosion du plomb dans le Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.1M) par rapport à l'électrode de référence au sulfate mercurique saturée au K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ESS* en immersion. Le plomb se passive dans la solution.....   | 30 |
| Figure 16 : Exemple d'une voltammétrie cyclique du Plomb corrodé dans le Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5M) en immersion. Le potentiel est donné par rapport à ESS. ....   | 31 |
| Figure 17 : Exemple d'une chronoampérométrie de réduction des produits de corrosion d'un échantillon de poids de métier à tisser du Musée des arts et métiers dans du Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en immersion. Le potentiel appliqué est de -1.3V/ESS.....  | 32 |
| Figure 18 : Chronoampérométries /I <sub>red</sub> / = f(t) et Log (/I <sub>red</sub> /)= g(t) au potentiel E =-0.9V/ECS (électrode au calomel) d'un élément d'un poids de métier à tisser du CNAM dans une solution de sulfate de sodium 0.5M. Le tracé est ici inversé par rapport à celui de la figure 17 car les données sont en valeur absolue. .... | 35 |
| Figure 19 : Vue en coupe du principe de fonctionnement du Pleco lors de la réduction des produits de corrosion du plomb .....  | 43 |
| Figure 20 : Système de circulation de l'électrolyte.....   | 43 |
| Figure 21 : Echantillons placés dans un bocal Le parfait® en présence de copeaux de chêne.....   | 52 |

|   |     |
|---|-----|
| Figure 22 : Voltammétrie cyclique à 1mV/s du platine dans une solution de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5M).....   | 60  |
| Figure 23 : Suivi du potentiel de corrosion des alliages dans le Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.1M) (pH=7.6).....   | 61  |
| Figure 24 : Voltammétrie cyclique à 1mV/s du plomb sans corrosion dans une solution de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5M) (pH=7.53).....  | 62  |
| Figure 25 : Voltammétrie cyclique à 1mV/s du PbSn5 sans corrosion dans une solution de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5M) (pH=7.6).....   | 63  |
| Figure 26 : Voltammétrie cyclique à 1mV/s du PbSn50 sans corrosion dans une solution de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5M) (pH=7.5).....  | 64  |
| Figure 27 : Suivi du potentiel de corrosion du carbone vitreux dans le Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.1M) (pH7.5).....  | 66  |
| Figure 28 : Voltammétrie cathodique linéaire à 1mV/s du plomb avec corrosion dans le Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5M) (pH=7.6), comparaison des électrodes .....                                    | 67  |
| Figure 29 : Voltammétrie cathodique linéaire à 1mV/s du PbSn5 avec corrosion dans le Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5M) (pH=7.7), comparaison des électrodes .....                                    | 68  |
| Figure 30 : Voltammétrie cathodique linéaire à 1mV/s du PbSn50 avec corrosion dans le Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5M) (pH=7.5), comparaison des électrodes.....                                    | 69  |
| Figure 31 : Spectre SDE des résidus prélevés sur le tampon du Pleco après traitement de réduction.  | 71  |
| Figure 32 : Voltammétrie cathodique linéaire à 1mV/s du Plomb avec corrosion dans le Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.1M) (pH=7.6), comparaison entre le Pleco et l'immersion (utilisation du CV) ..... | 72  |
| Figure 33 : Voltammétrie cathodique linéaire à 1mV/s du PbSn5 avec corrosion dans le Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.1M) (pH=7.6), comparaison entre le Pleco et l'immersion (utilisation du CV).....  | 73  |
| Figure 34 : Voltammétrie cathodique linéaire du PbSn50 avec corrosion dans le Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.1M) (pH=7.6), comparaison entre le Pleco et l'immersion (utilisation du CV). .....       | 74  |
| Figure 35 : Chronoampérométrie du plomb avec corrosion avec le Pleco durant une heure. ....   | 78  |
| Figure 36 : Chronoampérométrie du plomb du CNAM avec le Pleco durant 7000 secondes dans le Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH=7.6) .....   | 83  |
| Figure 37 : Profil du tampon .....  | 84  |
| Figure 38 : Essai de réduction des produits de corrosion sous le cyclododécane (vue en coupe) .....   | 86  |
| Figure 39 : Spectre SDE du prélèvement de la bulle.....   | 94  |
| Figure 40 : Spectre SDE des inclusions dans les produits de corrosion .....   | 96  |
| Figure 41 : Spectre SDE d'un prélèvement de la partie centrale .....  | 101 |
| Figure 42 : Spectre Infrarouge à Transformée de Fourier du vernis.....  | 102 |
| Figure 43 : Stratigraphie des produits de corrosion recouvrant de larges surfaces .....   | 103 |
| Figure 44 : Stratigraphie des produits de corrosion sous forme de bubons .....  | 103 |

## LISTE DES PHOTOGRAPHIES

---

|   |    |
|---|----|
| Photo 1: Tuyaux en plomb de termes romains de Bath, Angleterre .....  | 20 |
| Photo 2 : Chronomètre de marine de Berthoud (1782). La partie inférieure grise servant de poids est en plomb .....                            | 20 |
| Photo 3 : Enseigne de pèlerin, Saint-Georges tuant le dragon (XIV <sup>e</sup> siècle).....   | 21 |
| Photo 4 : Photo du montage d'un traitement de réduction électrolytique au Laboratoire Arc'Antique .   | 33 |
| Photo 5 : Médaille de la Bibliothèque Nationale de France avant et après traitement de réduction en immersion dans le sulfate de sodium ..... | 36 |
| Photo 6 : Lac sortant imprégné de cyclododécane .....   | 37 |
| Photo 7 : Protection du parchemin et du lac sortant à l'aide de pochette de polyéthylène.....   | 37 |
| Photo 8 : Bulle en cours de traitement de réduction.....  | 37 |
| Photo 9 : Eléments constitutifs du Pleco (parties externes).....  | 41 |
| Photo 10 : Eléments du Pleco (parties internes) .....   | 42 |
| Photo 11 : Découpe laser Smoothigstech (ouverte) .....  | 44 |
| Photo 12 : Pièces en PE après découpe laser.....  | 44 |
| Photo 13 : Imprimante 3D Asimov en cours d'utilisation .....  | 45 |
| Photo 14 : Embout du Pleco en cours de fabrication .....  | 45 |
| Photo 15 : Finition du bouton poussoir au microtour .....   | 46 |
| Photo 16 : Pleco réalisé au Laboratoire Arc'Antique.....  | 46 |
| Photo 17 : Changement des câbles de la connectique du Pleco.....  | 47 |
| Photo 18 : Joint de Téflon autour du CV .....   | 47 |
| Photo 19 : CV inséré dans la tête de piston avec le joint en téflon.....  | 47 |
| Photo 20 : Document de l'armée suisse scellé avec un bulle en plomb et un lien textile .....  | 48 |
| Photo 21 : Figurine d'indien, marque "Britain" début 20 <sup>ème</sup> siècle, présentant des lacunes avec produits de corrosion .....        | 48 |
| Photo 22 : Exemple d'un échantillon de type 1 en plomb.....   | 49 |
| Photo 23 : Exemple d'un échantillon de type 2 en PbSn5.....   | 50 |
| Photo 24 : Vue de l'interface métal-lac .....   | 50 |
| Photo 25 : Echantillon de type 3 : apprêt et peinture glycérophalique, rayures perpendiculaires .....   | 51 |
| Photo 26 : Echantillon de type 3 : peinture à l'huile, rayures croisées .....   | 51 |
| Photo 27 : Mesure de la concentration en acide acétique à l'intérieur des bords présentant des copeaux de chêne.....                          | 53 |
| Photo 28 : Vue en coupe d'un échantillon de plomb pur corrodé en présence de copeaux de chêne. .  | 55 |
| Photo 29 : Vue en coupe d'un échantillon de PbSn5 corrodé en présence de copeaux de chêne. ....   | 56 |
| Photo 30 : Vue en coupe d'un échantillon de PbSn50 corrodé en présence de copeaux de chêne.....   | 57 |

|  |    |
|--|----|
| Photo 31 : Montage de la cellule électrolytique en immersion. Les différentes électrodes sont reliées au Potentiostat Biologic. ....   | 59 |
| Photo 32 : Montage du Pleco. ....  | 70 |
| Photo 33 : Vue de la cellule électrolytique du Pleco.....  | 70 |
| Photo 34 : Cristallisation de sels de sulfate de sodium au niveau d'un siège de clapet de la tête de pompe.....                        | 70 |
| Photo 35: Produits de corrosion avant réduction. Observation sous MEB, puissance 20kV, électrons rétrodiffusés.....                    | 76 |
| Photo 36 : Produits de corrosion après 24h de réduction. Observation sous MEB, puissance 20kV, électrons rétrodiffusés.....            | 76 |
| Photo 37: Produits de corrosion après 48h de réduction. Observation sous MEB, puissance 20kV, électrons rétrodiffusés.....             | 77 |
| Photo 38: Produits de corrosion après réduction. Observation sous MEB, puissance 20kV, électrons rétrodiffusés.....                    | 77 |
| Photo 39 : Vue du plomb réduit. Observation sous MEB, puissance 20kV, électrons rétrodiffusés.....                                     | 77 |
| Photo 40 : Vue avant et après traitement de la surface du plomb .....  | 78 |
| Photo 41 : Produits de corrosion après réduction sur le Plomb. Observation sous MEB, puissance 20kV, électrons rétrodiffusés.....      | 78 |
| Photo 42 : Vue avant et après traitement de la surface du PbSn5 .....  | 79 |
| Photo 43 : Produits de corrosion après réduction sur le PbSn5. Observation sous MEB, puissance 20kV, électrons rétrodiffusés.....      | 79 |
| Photo 44 : Produits de corrosion après réduction sur le PbSn50. Observation sous MEB, puissance 20kV, électrons rétrodiffusés.....     | 79 |
| Photo 45: Vue avant et après traitement de la surface du PbSn50.....   | 79 |
| Photo 46 : PbSn50 après une réduction à $E=-1.9V/CV$ . Une partie des produits de corrosion réduits est retirée de la surface. ....    | 80 |
| Photo 47 : Aspect de la surface de l'échantillon après trente minutes de réduction avec le Pleco .....                                 | 81 |
| Photo 48 : Produits de corrosion après trente minutes de réduction. Observation sous MEB, puissance 20kV, électrons rétrodiffusés..... | 81 |
| Photo 49 : Aspect de la surface de l'échantillon après deux heures de réduction avec le Pleco.....                                     | 81 |
| Photo 50: Produits de corrosion après deux heures de réduction. Observation sous MEB, puissance 20kV, électrons rétrodiffusés.....     | 81 |
| Photo 51 : Aspect de la surface de l'échantillon après quatre heures de réduction avec le Pleco .....                                  | 82 |
| Photo 52 : Produits de corrosion après quatre heures de réduction. Observation sous MEB, puissance 20kV, électrons rétrodiffusés.....  | 82 |
| Photo 53 : Application du cyclododécane à l'aide d'une spatule chauffante .....  | 84 |
| Photo 54 : Vue du cyclododécane en fusion en cours d'application.....  | 84 |



|   |    |
|---|----|
| Photo 55 : Test sur l'efficacité du cyclododécane .....   | 84 |
| Photo 56 : Réduction des produits de corrosion à l'interface métal-lacs à l'aide du Pleco .....                                       | 85 |
| Photo 57 : Interface lacs-métal (PbSn5) avant traitement .....  | 85 |
| Photo 58 : Interface lacs-métal (PbSn5) après traitement.....   | 85 |
| Photo 59 : Apparition d'une nouvelle interface entre lacs et métal (Pb) non protégée après traitement .....                           | 85 |
| Photo 60 : Echantillon simulant une bulle en plomb avant traitement .....   | 86 |
| Photo 61 : Echantillon simulant une bulle en plomb après traitement .....   | 86 |
| Photo 62 : Essai de réduction des produits de corrosion au niveau des lacunes de peinture acrylique sur du plomb pur .....            | 87 |
| Photo 63 : Produits de corrosion formés au niveau de la lacune de la peinture avant traitement .....                                  | 88 |
| Photo 64 : Produits de corrosion réduits au niveau de la lacune de la peinture. ....  | 88 |
| Photo 65 : Présence de cloques au sein de la peinture acrylique recouvrant les alliages PbSn.....                                     | 88 |
| Photo 66 : Présence de produit de corrosion en dessous de la cloque.....  | 88 |
| Photo 67 : Essai de réduction des produits de corrosion au niveau des lacunes de peinture à l'huile sur du plomb pur.....             | 89 |
| Photo 68 : Produits de corrosion formés au niveau de la lacune de la peinture sur du plomb avant traitement.....                      | 90 |
| Photo 69 : Produits de corrosion réduits en partie au niveau de la lacune de la peinture sur du plomb et altération de celle-ci ..... | 90 |
| Photo 70 : Soulèvement de la peinture après traitement et séchage de l'électrolyte (plomb) .....                                      | 90 |
| Photo 71 : Plissage de la peinture après traitement et séchage de l'électrolyte (PbSn5) .....   | 90 |
| Photo 72 : Bulle de recommandation du Pape Nicolas V, Face interne du parchemin. Avant traitement. ....                               | 92 |
| Photo 73 : Bulle métallique (Face A) avant traitement.....  | 93 |
| Photo 74 : Bulle métallique (Face B) avant traitement.....  | 93 |
| Photo 75 : Décor en demi-sphères .....  | 94 |
| Photo 76 : Produits de corrosion recouvrant la face A .....   | 95 |
| Photo 77 : Produit de corrosion au niveau de l'interface avec le lacs sortant .....   | 95 |
| Photo 78 : Demi-sphère décoratives érodées.....   | 95 |
| Photo 79 : Fente au niveau du lacs sortant .....  | 95 |
| Photo 80 : Application du cyclododécane sur le lac sortant sous binoculaire. ....   | 97 |
| Photo 81 : Montage du Pleco pour le traitement de la bulle. ....  | 98 |
| Photo 82 : Vue du Pleco en contact avec les produits de corrosion lors du traitement .....  | 98 |
| Photo 83 : Nouvelle interface du lacs non protégé après réduction.....  | 98 |
| Photo 84 : Interface du lacs sortant (Face A) avant traitement .....  | 99 |
| Photo 85 : Interface du lacs sortant (Face A) après traitement .....  | 99 |



|   |     |
|---|-----|
| Photo 86 : Interface du lacs sortant (Face B) avant traitement .....                      | 99  |
| Photo 87 : Interface du lacs sortant (Face B) après traitement .....                      | 99  |
| Photo 88 : Interface du lacs entrant (Face A) avant traitement.....                       | 99  |
| Photo 89 : Interface du lacs entrant (Face A) après traitement.....                       | 99  |
| Photo 90 : Elément de câble Rattier-Ménier avant traitement .....                         | 100 |
| Photo 91 : Produits de corrosion recouvrant de larges surfaces.....                       | 103 |
| Photo 92 : Produits de corrosion sous forme de bubons .....                               | 103 |
| Photo 93 : Montage du Pleco lors du traitement du câble .....                             | 105 |
| Photo 94 : Vue du Pleco en contact avec les produits de corrosion lors du traitement..... | 105 |
| Photo 95 : Zone traitée avec le Pleco.....  | 105 |
| Photo 96 : Vue de la zone traitée .....   | 105 |
| Photo 97 : Produits de corrosion enrobés de vernis.....                                   | 106 |

## LISTE DES TABLEAUX

---

|   |    |
|---|----|
| Tableau 1 : Caractéristiques du plomb et de l'étain .....                                   | 18 |
| Tableau 2 : Comparaison des coûts de fabrication du Pleco entre la France et la Suisse..... | 46 |
| Tableau 3 : Résultats des analyses Raman et DRX pour le plomb.....                          | 54 |
| Tableau 4 : Résultats des analyses Raman et DRX du PbSn5 .....                              | 56 |
| Tableau 5 : Résultats des analyses Raman et DRX du PbSn50 .....                             | 57 |
| Tableau 6 : Résultats des analyses voltammétriques et DRX du plomb .....                    | 63 |
| Tableau 7 : Résultats des analyses voltammétriques et DRX du PbSn5 .....                    | 64 |

## LISTE DES ABREVIATIONS ET DES SIGLES

---

|                  |  |
|------------------|--|
| <b>A.</b>        | Annexe   |
| <b>CNAM</b>      | Centre National des Arts et Métiers                  |
| <b>CV</b>        | Carbone vitreux                                      |
| <b>DRX</b>       | Diffraction des rayons X                             |
| <b>EDTA</b>      | Ethylène diamine tetraacétique                       |
| <b>ESS</b>       | Electrode au sulfate mercurieux saturée en $K_2SO_4$ |
| <b>HE-Arc CR</b> | Haute Ecole Arc de conservation-restauration         |
| <b>Fig.</b>      | Figure   |
| <b>MEB</b>       | Microscope électronique à balayage                   |
| <b>MO</b>        | Microscope optique                                   |
| <b>PE</b>        | Polyéthylène   |
| <b>PEHD</b>      | Polyéthylène Haute-Densité                           |
| <b>PLA</b>       | Acide PolyLactique                                   |
| <b>PMMA</b>      | PolyMétacrylate de Méthyle                           |
| <b>PVFM</b>      | Polyvinyle Formal                                    |
| <b>SDE</b>       | Spectroscopie à rayons X en Dispersion d'Énergie     |
| <b>Ra&amp;D</b>  | Recherche appliquée & Développement                  |

## LEXIQUE/GLOSSAIRE

---

**Ductilité :** Propriété d'un matériau de pouvoir être étiré sans se rompre.

**Electrode de référence au sulfate mercurieux saturée en  $K_2SO_4$  :** elle est constituée d'un premier tube en verre à l'intérieur duquel se trouve un fil de cuivre, où est établie une liaison électrique. A son extrémité se trouve du mercure puis un précipité de sulfate de mercure II et enfin un coton. Ce tube est placé dans un second rempli d'une solution sulfate de potassium saturée. A son extrémité est présent un fritté. Le potentiel standard de ce type d'électrode est de +0.65V/électrode standard à l'hydrogène<sup>95</sup>.

**Emboutissage à la main :** « *Mise en forme d'un flan de métal, au marteau ou à la presse, pour obtenir une forme en creux. L'emboutissage est exécuté soit par frappe directe avec des maillets et des marteaux à emboutir sur des formes concaves en bois, soit par frappe indirecte avec des grosses bouterolles dans les cavités d'un dé à emboutir*<sup>96</sup>»

**Emboutissage au tour :** Mise en forme d'une feuille de métal à l'aide d'une contre-forme, insérée sur un tour. On force la feuille contre la contre-forme à l'aide d'outil, lorsque le tour est en rotation

**Estampage :** « *Mise ne forme et technique de décor en relief d'une feuille de métal, à partir d'une empreinte, la matrice (moule) permettant d'exécuter plusieurs exemplaires. [...] Celui-ci s'effectue en enfonçant la feuille de métal dans la matrice, soit directement au marteau avec des bouterolles, [...]; soit par frappe et pression au marteau d'une contrepartie constituée d'une matrice molle et malléable, en général du plomb ; soit encore à la machine*<sup>97</sup>».

---

<sup>95</sup> Science en ligne [en ligne].

<sup>96</sup> Arminjon et Bilimoff, 1998, p.36.

<sup>97</sup> Ibidem, p.53.

**Hématopoïétique :** Le système hématopoïétique est responsable de la création et du renouvellement des cellules sanguines<sup>98</sup>.

**Lacs :** Élément de textile se présentant sous la forme de simples fils ou de cordonnet de chanvre ou de soie teintée ou non, reliant une bulle à un parchemin.

**Peinture glycérophtalique :** Peinture polyesters résultant de la condensation d'un polyol, le glycérol, avec un polyacide (un phatlique) modifié aux acides gras insaturés. Les acides gras et une partie du glycérol peuvent être introduits sous forme d'huile siccativ<sup>99</sup>.

**Plissage de la peinture :** « *altération d'une couche de peinture ou de vernis qui se manifeste pendant le séchage par l'apparition de rides, de plis, d'ondulation<sup>100</sup>* ».

**Phase :** « *Une phase est une partie d'un matériau physiquement distincte, mécaniquement séparable, ayant une composition et une structure propre<sup>101</sup>* ».

**Repoussé :** « *Mise en forme et technique de décor en relief d'une feuille de métal. Les reliefs sont obtenus en repoussant le métal directement de l'envers sur l'endroit, pour faire ressortir les formes à l'aide d'outils de forme e ou bouterolles frappés au marteau<sup>102</sup>* ».

---

<sup>98</sup> Embryologie humaine [en ligne].

<sup>99</sup> Perego, 2005, p.40.

<sup>100</sup> Naud, 1994, p.9.

<sup>101</sup> Barralis et Maeder, 2002, p.22.

<sup>102</sup> Arminjon et Bilimoff, 1998, p.40.