

# CRYSTI

**Le nettoyage CRYogénique : Evaluation du procédé appliqué à la conservation-restauration du patrimoine Scientifique, Technique et Industriel**

**Alexis Domjan**

**Julie Schröter**

**Janvier 2016**

**PROJET SAGEX N°37377**

## Remerciements

- Haute Ecole Spécialisée de Suisse Occidentale (HES-SO) pour son soutien financier via le Réseau de Compétence Design et Arts Visuels (RCDAV)
- Unité de Recherche Appliquée et Développement (Ra&D) de la Haute Ecole Arc, Conservation-Restauration (UR-Arc CR) pour son soutien administratif et technique.
- Monsieur Tobias Schenkel, Professeur chargé d'enseignement HES
- L'ensemble de l'équipe Ra&D
- Isabel Tissot qui a initié le projet
- Ludovic Rumo, assistant dans la première phase du projet

Nous tenons également à remercier nos partenaires :

- Le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques – LRMH (Champs-sur-Marne, F) et en particulier Annick Texier (ingénieur de recherche) et Dr. Aurélia Azéma (ingénieur d'études) qui nous ont permis de mener les essais de corrosion accélérée sur des coupons de simulation au sein de leur laboratoire.
- La Fondation du matériel historique de l'armée suisse - Fondation HAM (Thoune) et en particulier Antonin Tarchini, responsable du pôle conservation-restauration, qui a été d'une aide précieuse pour la mise à disposition des objets test.
- L'Institut des Microtechnologies Appliquées – IMA (Néode, La Chaux-de-Fonds) et plus particulièrement M. Stephan Ramseyer, Collaborateur technique et Catherine Csefalvay, Collaboratrice technique, Laborantine en chimie et métallurgie (mesures profilométriques, imagerie MEB, métallographie et mesures de dureté) pour la Microscopie électronique et la microanalyse des échantillons.
- Monsieur Dominique Cerantola de l'entreprise Zeintra pour son aide et la mise à disposition des appareillages cryogéniques.
- Le domaine Ingénierie de la HE-Arc et en particulier : Monsieur Philippe Liscia, professeur HES, responsable de l'Institut de Horlogerie et Création (IHC), Monsieur Vincent Giacomini, Ingénieur ETS et Ingénieur développement, Responsable UR-LPR, Monsieur Frédéric Mathez Ingénieur développement, Ingénieur HES / Robotique industrielle / LPR et Monsieur Thierry Wampfler, Adjoint scientifique UR-Laboratoire de Proctique et Robotique

## Table des matières

Remerciements .....	2
1. Introduction, problématique de recherche .....	5
2. Etat de l'art .....	6
2.1. Nettoyage cryogénique .....	6
2.1.1. Définition, principe et procédés/appareillages sur le marché .....	6
2.1.2. Applications en industrie.....	9
2.1.3. Applications en conservation-restauration (des métaux) .....	10
2.1.4. Effets connus .....	11
2.2. Méthode de nettoyage comparative : Projection d'abrasif végétal .....	12
3. Objectifs du projet et méthodologie .....	13
4. Essais de nettoyage menés sur des objets de la fondation HAM in situ : Enlèvement d'anciennes protections.....	15
4.1. Caractérisation des surfaces : Identification des matériaux (analyse XRF), mesures de rugosité ..	15
4.2. Anciennes restaurations ; protections de surface.....	23
4.3. Fenêtres de nettoyage aux solvants, description des altérations et diagnostic (voir tableau 3 et 4 récapitulatifs).....	24
4.4. Nettoyage cryogénique sur des canons et obusiers .....	29
4.4.1. Méthodologie, état de l'art.....	29
4.4.2. Choix des surfaces d'essai.....	30
4.4.3. Dispositif, sélection de l'appareillage .....	30
4.4.4. Observations, résultats obtenus (voir tableau 7 récapitulatif) .....	33
4.5. Essais comparatifs nettoyage cryogénique / solvants organiques/sablage en atelier sur des quadrants pour obusiers .....	38
4.5.1. Dispositif, appareillage.....	38
4.5.2. Résultats obtenus aux solvants organiques .....	41
4.5.3. Résultats obtenus par projection de glace sèche et d'abrasif végétal .....	43
5. Réalisation des essais de nettoyage sur les éprouvettes en laboratoire.....	45
5.1. Choix et caractérisation des éprouvettes .....	45
5.1.1. Alliage ferreux et alliage cuivreux.....	45
5.1.2. Choix de la finition de surface.....	48
5.1.3. Marquage et perçage des éprouvettes .....	56
5.1.4. Conditionnement / stockage .....	56
5.1.5. Récapitulatif du type et nombre d'éprouvettes réalisées .....	56
5.2. Dispositif automatisé.....	58
5.2.1. Choix de la distance / des angles / de la pression de nettoyage .....	58
5.2.2. bras-robot, paramètres.....	59

5.2.3. Support de nettoyage, montage des éprouvettes .....	61
5.3. Phasage des essais.....	64
5.3.1. Dispositif d'essai .....	64
5.3.2. Rinçage des éprouvettes nettoyées par projection d'abrasif végétal .....	66
5.4. Essais complémentaires en mode statique en atelier .....	67
5.4.1. Dispositif d'essai, montage .....	67
5.5. Modes d'évaluation sélectionnés selon type d'éprouvettes, principes et mise en œuvre .....	69
5.5.1. Microscopie optique .....	70
5.5.2. Essais de dureté Vickers.....	70
5.5.3. Imagerie en électrons secondaires et en électrons rétrodiffusés .....	73
5.5.4. Mesures profilométriques .....	73
5.5.5. Essais comparatifs de mouillabilité.....	75
6. Mode d'évaluation et résultats avant/après nettoyage.....	78
6.1. Observations générales lors des essais .....	78
6.2. Alliage cuivreux.....	80
6.2.1. Les plaques et coupons satinées sans repérage .....	80
6.2.2. Mesures profilométriques .....	82
6.2.3. Les plaques satinées avec repérage.....	85
6.2.4. Mesures profilométriques .....	86
6.2.5. Les coupons gravés .....	89
6.2.6. Les coupons poli miroir.....	91
6.3. Alliage ferreux.....	96
6.3.1. Les plaques et coupons satinées sans repérage .....	96
6.3.2. Microscopie optique (annexes A36 et 37) .....	96
6.3.3. Les plaques satinées avec repérage.....	100
6.3.4. Les coupons gravés .....	104
6.3.5. Les coupons poli miroir.....	106
6.4. Conclusions.....	108
7. Essais de vieillissement artificiels : plaques satinées sans repères .....	111
7.1. Choix du vieillissement simulé : armoire à condensat .....	111
7.2. Préparation des éprouvettes : application d'un vernis de protection sur les bords et repérage.....	111
7.3. Montage, disposition des éprouvettes.....	112
7.4. Conditions d'exposition, durées de cyclage .....	113
7.5. Observations et résultats des essais.....	115
7.5.1. Laiton .....	115
7.5.2. Acier .....	122
8. Conclusions générales et perspectives.....	126

## ANNEXES

## 1. Introduction, problématique de recherche

Depuis les années 1980, le patrimoine scientifique et technique - incluant les objets industriels, qui sont des témoins essentiels de l'histoire de la recherche, de l'enseignement et de l'industrie<sup>1</sup> - suscite un intérêt croissant auprès des différents acteurs du patrimoine : historiens des techniques, archéologues, conservateurs des musées, etc. Néanmoins, la sauvegarde de ce patrimoine est encore une idée relativement nouvelle, sa conservation est une pratique récente et la littérature qui s'y consacre reste encore dispersée<sup>2</sup>. Une partie de ces objets présentent des caractéristiques spécifiques qui les distinguent des autres objets d'intérêt culturel, en particulier, leurs dimensions qui peuvent être très imposantes (par exemple les machines à vapeur, les véhicules, les lunettes astronomiques, etc.) et la présence de mécanismes de fonctionnement.

Dans un processus de conservation-restauration, le nettoyage de la surface est l'une des tâches les plus complexes et les plus importantes. Il détermine en grande partie l'efficacité des traitements subséquents, comme par exemple l'inhibition de la corrosion des métaux, ou la protection de la surface. Pour les objets S&T cette étape est particulièrement sensible car si le nettoyage est mal réalisé, il peut compromettre définitivement l'accès aux informations contenues par la surface des objets, notamment des marques d'usage, indications essentielles, qui font partie intégrante de l'objet, et qui peuvent nous apporter toutes sortes de renseignements sur la fonction, l'histoire et le vieillissement de l'objet. Pour les objets S&T de grandes dimensions souvent exposés dans des environnements non protégés, le nettoyage s'avère souvent être une opération longue et dont le coût peut même compromettre la décision d'intervention.

Dans ce contexte, le conservateur-restaurateur est régulièrement confronté non seulement à l'enlèvement de produits de corrosion, mais aussi à la difficulté d'éliminer d'anciennes protections défectueuses (sous forme d'huiles, graisse, cires ou encore des vernis) afin de pouvoir appliquer de nouveaux traitements plus adaptés. Cette problématique est rencontrée au-delà du patrimoine scientifique et technique dans le domaine de la conservation des métaux. De la même manière le conservateur-restaurateur peut être amené à renouveler des peintures anti-corrosion dans le cas d'objets exposés en extérieur.

En effet, ces matériaux organiques peuvent poser un problème de conservation pour les objets, lorsqu'ils sont discontinus, lacunaires et/ou s'ils ont -suite à leur vieillissement- interagir chimiquement avec le support métallique. C'est dans ce contexte que leur enlèvement peut alors être envisagé.

Si ce type d'intervention a pour objectif d'une part d'éliminer l'ancien revêtement, il a également pour but de retrouver une surface dégraissée, exempte de résidus de nettoyage, apte à recevoir une nouvelle protection.

Le conservateur-restaurateur sera contraint la plupart du temps à faire appel à l'usage de solvants (de toxicité avérée) ou encore en alternative/complément à un nettoyage mécanique par projection d'un abrasif « doux ».

Ces deux approches traditionnelles présentent l'inconvénient d'une logistique plus lourde et posent des problèmes en termes de protection de l'environnement et de l'opérateur. En effet, la dimension des objets implique l'utilisation d'une grande quantité de produits (cela concerne tant les solvants que les produits abrasifs) et leurs conditions de conservation, dans des environnements souvent non contrôlés (hangar, extérieur, usines...)

---

<sup>1</sup> Keene, S. (1999). Instruments of History appearance and evidence. In Proceedings of the workshop The restoration of Scientific Instruments, Florence, dec. 1998, ed. Le Lettere, Florence, Istituto e Museo di Storia della Scienza.

Brenni, P. (2006). Quelques considérations sur la restauration des instruments scientifiques. CoRé 17. 8-11

<sup>2</sup> Tomsin, P. (2007). Les patrimoines mobiliers scientifique et technique: spécificités de leur restauration, de leur conservation et de leur valorisation. CeROArt 1/2007.

ne permettent pas aux conservateurs-restaurateurs d'assurer de façon efficace la sécurité sanitaire de leurs interventions.

D'autres méthodes de nettoyage ont été étudiées et utilisées pour surmonter les limites de l'utilisation de procédés chimiques, en particulier par l'utilisation de nettoyage par micro-projection d'abrasifs. Cette technique a comme principal inconvénient la difficulté d'élimination des résidus des abrasifs, le plus souvent des noyaux de pêche broyés, des perles de verre ou des oxydes d'aluminium. Pour parer à ce dernier point, il existe des chambres de nettoyage possédant un système d'aspiration des déchets, mais l'usage de ces dispositifs implique une limitation au niveau des dimensions des objets à nettoyer. D'autre part, si on considère le nettoyage des œuvres placées à l'extérieur, la question de l'élimination des résidus des abrasifs est encore plus problématique sur le plan environnemental (quelques pays d'Europe ont même interdit l'utilisation d'agents abrasifs par projection à l'extérieur).

Dans le cas des objets scientifiques et techniques présentant des mécanismes de fonctionnement non démontables, un obstacle supplémentaire s'ajoute aux inconvénients de ces techniques de nettoyage : le risque que des résidus de produits chimiques et d'abrasifs se propagent dans les mécanismes.

Dans ce contexte, le nettoyage cryogénique paraît particulièrement intéressant. Il s'agit d'un procédé employé depuis les années 1980 en milieu industriel qui connaît un intérêt croissant en application sur les objets du patrimoine. Son principe est basé sur la projection de particules solides de CO<sub>2</sub> à la surface (à une température d'environ -78°C), qui ont pour conséquence un effet mécanique, un choc thermique et une sublimation de ces particules dès leur contact avec la matière. Au premier abord, ce procédé présente de nombreux avantages comme la faible dureté des particules, l'absence de résidus d'abrasif tout comme une faible toxicité.

En effet, le gaz CO<sub>2</sub> est classé parmi les matériaux non toxiques (il peut néanmoins limiter la pression partielle en O<sub>2</sub> dans l'atmosphère et conduire à des concentrations supérieures à 8% en volume au décès<sup>3</sup> ; valeur MAK 5000 ppm). Il est également non inflammable, sans odeur, non conducteur, chimiquement inerte et bactériostatique.

L'opérateur devra se munir d'une protection anti-bruit et d'une protection contre des brûlures éventuelles. Dans le cas de concentrations trop élevées de CO<sub>2</sub> dans l'air, un dispositif de ventilation devra être mis en place<sup>4</sup>. De plus, ce procédé ne permet pas de s'affranchir de l'évacuation des déchets parfois toxiques causés par le matériau à nettoyer.

Si cette méthode est employée depuis quelques années, ses effets à court et à long terme sur les objets métalliques du patrimoine restent néanmoins peu étudiés. L'étude présente vise à évaluer précisément d'une part l'intérêt de la méthode pour enlever d'anciennes protections et d'autre part les effets du nettoyage cryogénique sur des alliages fréquemment rencontrés dans le domaine du patrimoine scientifique et technique.

## 2. Etat de l'art

### 2.1. Nettoyage cryogénique

#### 2.1.1. Définition, principe et procédés/appareillages sur le marché

L'instrument de nettoyage au CO<sub>2</sub> fonctionne par projection de particules de glace sèche et le mécanisme est basé sur les effets combinés de l'énergie cinétique, de la puissance thermique du CO<sub>2</sub> et de l'énergie de

---

<sup>3</sup> Martin Bilz, automatisiertes Vorbehandeln vor dem Lackieren und Kleben mit CO<sub>2</sub>-Schneestrahlen, 14.

Industriearbeitskreis Trockenstrahlen, Fraunhofer IPK, document en ligne

[http://www.strahlverfahren.de/content/dam/strahlverfahren/de/documents/Bilz\\_SchneeLack\\_tcm885-60389.pdf](http://www.strahlverfahren.de/content/dam/strahlverfahren/de/documents/Bilz_SchneeLack_tcm885-60389.pdf)

<sup>4</sup> M. Krieg, Analyse der Effekte bei Trockeneisstrahlen, Technische Universität Berlin, Berlin, 2008, p.21

sublimation (voir figure 1). L'énergie thermique soustraite au cours du processus de nettoyage, par projection de particules solides de  $\text{CO}_2$  à une température de  $-78,58^\circ\text{C}$  (voir fig. 2), conduit à un gradient de température entre la matière à nettoyer et le substrat, dû à la collision des particules avec la surface. Krieg (2008) constate que l'effet mécanique (cinétique et thermique) est le principal agent de nettoyage et que l'effet de la sublimation est pratiquement négligeable.

Ces résultats sont néanmoins basés sur une expérimentation qui inclut uniquement des matériaux inorganiques à éliminer de la surface métallique (enlèvement d'un isolant céramique sur des turbines à gaz).

Dans le cas de l'enlèvement d'un revêtement organique, le choc thermique pourrait être en revanche déterminant : une basse température va avoir pour effet une contraction du matériau et réduire l'adhésion au substrat métallique, l'élasticité étant déterminante pour une bonne adhésion. Ce point explique pourquoi il est particulièrement intéressant de travailler sur des grandes surfaces qui sont soumises moins rapidement à un refroidissement des zones adjacentes (ce qui diminue le choc thermique lors de l'impact).

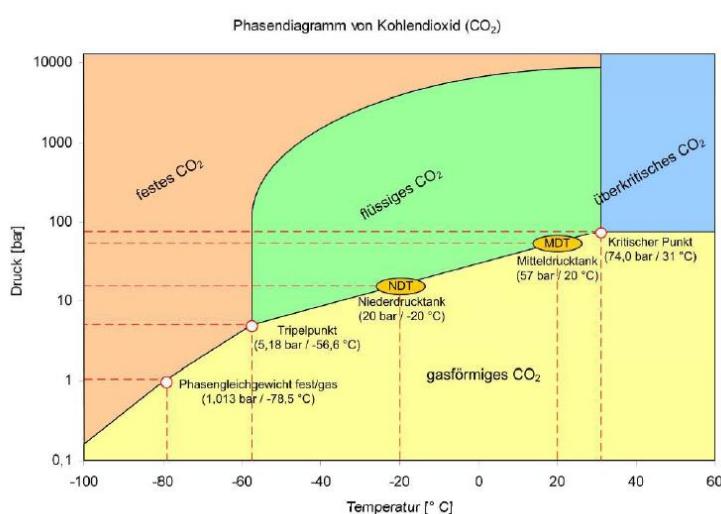
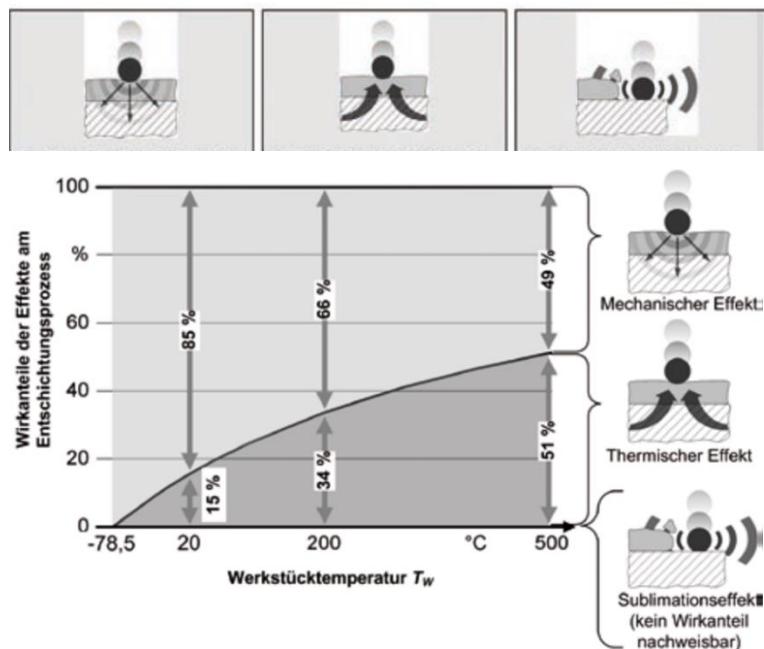


Figure 2 : Diagramme de phase du dioxyde de carbone (© Fraunhofer IPK)

Le nettoyage cryogénique met en œuvre des particules solides de CO<sub>2</sub> qui peuvent fortement varier en taille allant de micropellets (« neige »<sup>5</sup>) dont le diamètre est de l'ordre du µm<sup>6</sup> à des pellets larges de plusieurs mm ou encore des nuggets (larges de plus d'un centimètre).

On peut différencier deux types procédés, voire même trois. En fonction des conditions de température et de pression on obtient les projectiles suivants :

- le « dry-ice blasting » mettant en œuvre de la glace sèche carbonique, se présentant dans un état solide, (environ -78° C) pour le décapage ou nettoyage de résidus résistants.
- le « snow-blasting » mettant en œuvre de la « neige carbonique », généralement des particules de CO<sub>2</sub> de plus petite taille. Cette neige carbonique se présente dans un état liquide/solide.
- le CO<sub>2</sub> supercritique se situant dans un état monophasique intermédiaire entre l'état liquide et gazeux.

Lors du dry-ice blasting, l'appareil est chargé à la manière d'une sableuse avec de la glace sèche préconditionnée (sous forme de pellets<sup>7</sup>) ou encore débitée au fur et à mesure à partir d'un bloc de glace sèche dans le réservoir. Ce dispositif sous-entend que les pellets ou le bloc de glace sèche doivent être commandés 24-48h au préalable.

La fabrication préalable de pellets de glace carbonique est le résultat de la détente du CO<sub>2</sub> liquide qui produit un abaissement de la température (pression d'environ 17 bar) dans un conteneur adapté. Les particules, ou grains de glace sèche carbonique sont fabriqués par une extrudeuse cylindrique composée d'une chambre à vérin et d'une chambre à neige.

Le dioxyde de carbone est introduit sous état liquide dans la chambre à neige où il se resolidifie, formant une galette. Cette dernière est ensuite forcée par un vérin contre une matrice à plusieurs ouvertures, avec une pression telle que le dioxyde de carbone se liquéfie à l'entrée des ouvertures. En s'écoulant au travers de la matrice, le liquide change de phase pour redevenir solide, tandis que les ouvertures maintiennent la compression sur le CO<sub>2</sub> pour créer des pellets haute densité (d= 1,54)<sup>8</sup>, voir figure 3 ci-dessous :



**Figure 3** Pellets de glace sèche extrudés<sup>9</sup>

Le dosage des pellets pendant le nettoyage peut se faire de différentes manières, notamment à l'aide d'un réservoir rotatif qui assure la distribution des pellets.

Lors du « snow-blasting » une source d'azote liquide est mise en œuvre. La « neige carbonique » est alors formée pendant l'utilisation de l'appareil (formation d'un mélange neige-gaz à la sortie de buse lorsque l'azote se détend). Contrairement au premier dispositif cité, l'alimentation en projectiles se fait de manière continue sans nécessité de recharger en pellets de CO<sub>2</sub>.

<sup>5</sup> Appellation donnée par le fournisseur

<sup>6</sup> 2-200 microns de diamètre sont mentionnés comme ordre de grandeur par l'entreprise Polartech® pour la neige carbonique fournie

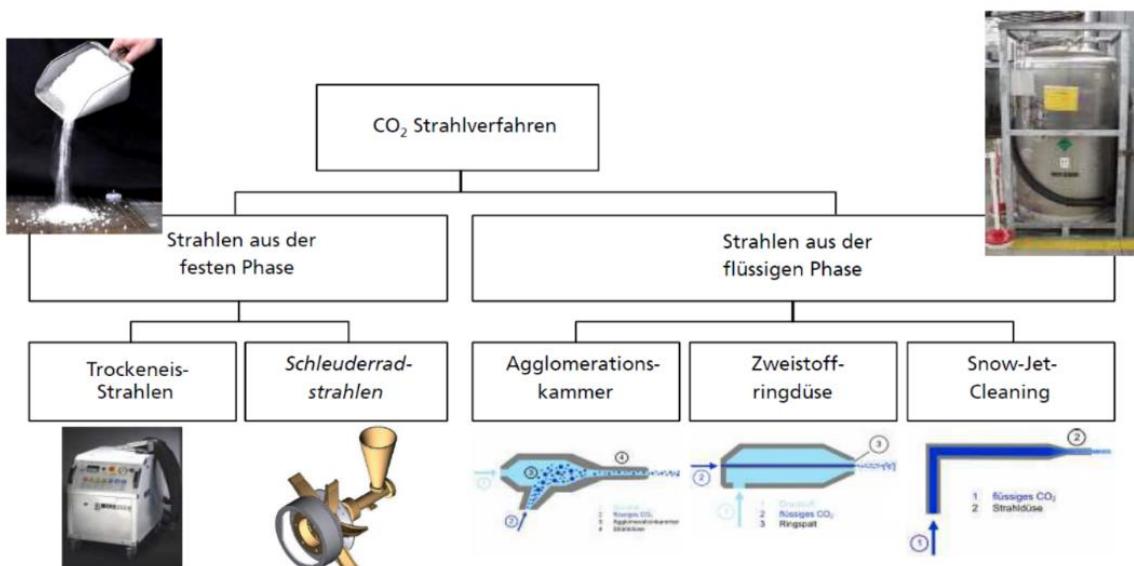
<sup>7</sup> Cette opération peut être effectuée par extrusion à l'aide d'un pelletiseur à glace carbonique comme le propose l'entreprise suisse ? Zeintra ??

<sup>8</sup> <http://www.surfanet.org/procedes/systeme-cryogenique>

<sup>9</sup> <http://www.surfanet.org/procedes/systeme-cryogenique> (date de consultation 07.12.2015)

On distingue ici trois variantes au niveau des appareillages employés (voir figure 4):

- Le premier dispositif se distingue par une buse à réservoir qui permet au CO<sub>2</sub> de se détendre et de former un agglomérat de particules CO<sub>2</sub> solides avant même de sortir de la buse (« réservoir à agglomérat »).
- Le second dispositif emploie une buse qui crée une accélération du gaz et la formation de neige carbonique à la sortie de la buse lors de la détente du gaz (« double buse annulaire »).
- Enfin, le « snow-jet cleaning » –développé plus récemment au Fraunhofer Institut- permet d'envoyer la neige CO<sub>2</sub> à une vitesse supersonique à l'aide d'une buse spécifique.



**Figure 4 :** Vue d'ensemble des procédés de nettoyage cryogénique au CO<sub>2</sub><sup>10</sup> (© M. Bilz, Fraunhofer IPK)

Dans le cadre de ce projet, c'est le premier type de dispositif qui est employé, à savoir le nettoyage à la glace sèche (procédé ayant été expérimenté par la conservatrice-restauratrice de métaux Isabel Tissot –initiatrice du projet- sur des objets du patrimoine).

### 2.1.2. Applications en industrie

La méthode de nettoyage par cryogénie, aussi connue sous le terme de « nettoyage vert », est encore assez nouvelle. Un tout premier brevet en lien avec cette technologie daterait néanmoins déjà de 1963<sup>11</sup> (Réginalds LINDALL : extraction de la viande des os de bovins par projection de particules de dioxyde de carbone). La technologie a été développée au début des années 1980, sur commande de l'entreprise Lockheed-Martin<sup>12</sup>, pour surmonter les problèmes associés aux méthodes de nettoyage/décapage de l'industrie tels que : les déchets liés au nettoyage par projection, les risques environnementaux inhérents à l'utilisation de solvants chimiques et

<sup>10</sup> [http://www.strahlverfahren.de/content/dam/strahlverfahren/de/documents/Bilz\\_SchneeLack\\_tcm885-60389.pdf](http://www.strahlverfahren.de/content/dam/strahlverfahren/de/documents/Bilz_SchneeLack_tcm885-60389.pdf), consulté décembre 2015

<sup>11</sup> <http://www.hightnettconcept.com/prestations/le-proc%C3%A9d%C3%A9-cryog%C3%A9nique/>

<sup>12</sup> <http://www.lockheedmartin.com/>

toxiques, la rétention de l'humidité après l'utilisation des solutions de nettoyage et la sédimentation résultant du rinçage avec des détergents. Le premier prototype a été disponible pour les tests en 1985. Cependant, les premiers brevets US sont apparus en 1986 et 1988. Bien qu'ayant commencé à la fin des années 80, l'utilisation de cette technique en Europe s'est faite au début des années 90.

La technique de nettoyage au CO<sub>2</sub> est utilisée dans les secteurs industriels les plus divers pour les applications comme le nettoyage des conduits de climatisation ou l'élimination de la graisse des cuisines industrielles et des machines d'usines sans devoir effectuer le démontage<sup>13</sup>.

D'autres domaines d'application sont l'entretien, le nettoyage des turbines dans l'aéronautique<sup>14</sup>, l'élimination de peinture et de joints de silicone<sup>15</sup>, le dégraissage et l'augmentation de l'adhérence sur des alliages d'aluminium<sup>16</sup> et le durcissement de métaux<sup>17</sup> («shot peening»).

### 2.1.3. Applications en conservation-restauration (des métaux)

Le processus de nettoyage au CO<sub>2</sub> a déjà été utilisé dans le domaine de la conservation-restauration. Les dernières années, des essais et traitements ont été réalisés sur une gamme de matériaux de plus en plus étendue (céramiques, documents graphiques, matières plastiques, peintures acryliques, matériaux archéologiques, etc.).

Dans le domaine de la conservation des métaux, le nettoyage cryogénique est notamment employé pour éliminer des produits de corrosion peu adhérents et des dépôts calcaires sur des bronzes en extérieur<sup>18</sup>, des graffitis sur de l'acier Cor-Ten A<sup>®19</sup>, des produits de corrosion peu adhérents et d'anciennes peintures anti-corrosion sur des ponts en alliage ferreux<sup>20</sup> ou encore d'anciennes protections organiques sur des surfaces métalliques.

La littérature mentionne la possibilité de dégraisser des serrures anciennes<sup>21</sup>, d'enlever des produits de corrosion peu adhérents « sans attaquer la patine » ou encore d'éliminer un ancien vernis acrylique de protection. Le procédé a également servi à l'élimination d'une ancienne protection transparente acrylique-uréthane sur une sculpture en bronze poli<sup>22</sup> ou encore à enlever une couche bitumineuse sur un canon en alliage ferreux<sup>23</sup>.

Ce champ d'application sur les revêtements organiques semble particulièrement intéressant puisque le choc thermique induit lors du nettoyage peut favoriser l'enlèvement de matières organiques particulièrement sensibles aux variations thermiques, d'autant plus qu'on attribue au nettoyage cryogénique également une action dégraissante.

---

<sup>13</sup> <http://www.ascojet.com/>

<sup>14</sup> <http://www.lufthansa-technik.com/en/co2-dry-ice-cyclean>

<sup>15</sup> Spur G., Uhlmann, Elbing F. (1999), "Dry-ice blasting for cleaning: process, optimization and application", Wear, 233-235, pp. 402-411

<sup>16</sup> Elbing F. et al. (2003), "Dry-ice blasting as pretreatment of aluminium surfaces to improve the adhesive strength of aluminium bonding joints", International Journal of Adhesion & Adhesives 23 (1), pp.69-79

<sup>17</sup> E. Uhlmann and M. Krieg, Shot peening with dry ice, Proceedings of the 9th International Conference on Shot Peening (2005), pp 197 - 201.

<sup>18</sup> Novak D. (2015), «Brunnenreinigung durch Trockeneisstrahlen, Ein Fallbeispiel zur Methode an Bronzebrunnen», Restauro, 4/2015, pp.46-51

<sup>19</sup> Brush, Mary B. 2010. Using dry ice for spray-paint removal on weathering steel. *APT Bulletin* 41 (1), p.1-5.

<sup>20</sup> Blumer R.-D., Kinder J., Schad F., Oberflächenreinigung gusseiserner Kulturdenkmale mit einem neuen Verfahren am Beispiel der Schiltachbrücke in Schramberg, in: Denkmalpflege in Baden-Württemberg, Nachrichtenblatt der Landesdenkmalpflege, 1/2007, p. 48-54.

<sup>21</sup> Piening H., Schwarz R., Der Einsatz der von Kälte in der Oberflächenreinigung. In: Restauro 4/1998

<sup>22</sup> <https://blogs.getty.edu/iris/conservation-comes-outdoors-for-henry-moores-bronze-form/>, consulté le 18.04.2016

<sup>23</sup> Isabel Tissot, *Metal 2007 Vol. 4. Study and conservation of composite artefacts, poster*

Dans le cas du patrimoine scientifique et technique, les protections sont fréquentes. On les trouve sous forme d'huiles ou graisses au niveau des mécanismes (action lubrifiante et/ou protectrice) ou encore sous forme de graisses, cires ou vernis afin de protéger les surfaces externes de la corrosion.

#### 2.1.4. Effets connus

Peu de données sont actuellement disponibles concernant les effets possibles à court et long terme de cette méthode sur les surfaces métalliques des biens culturels. En effet, si ce procédé semble comporter de nombreux avantages, il semble indispensable d'étudier les éventuels risques liés à l'emploi du nettoyage cryogénique et d'évaluer les domaines d'application les plus adaptés.

Les données accessibles concernent principalement le secteur industriel. Dans ce domaine on a pu observer sous certaines conditions (de durée de traitement /débit/pression/taille de pellets etc.), des altérations de surface comme des déformations, une usure des reliefs et la formation de micro-cratères à des pressions de 6 bar sur des alliages d'aluminium. Les dégâts ont été uniquement décrits pour ce type d'alliage particulièrement tendre.

Dans le domaine de la conservation des métaux, à notre connaissance, peu d'études font état d'altérations liées au nettoyage cryogénique. Les cas décrits se rapportent à du matériel archéologique particulièrement fragile comme les feuilles de laiton du bateau « Snow Squall » tâchées de fer et couvertes de produits de corrosion de cuivre traitées par cette méthode<sup>24</sup>. On observe ici à partir d'une pression de 5 bar, « une surface irrégulière, trop nettoyée », alors que les résultats avec 3-4 bar étaient satisfaisants.

Une étude plus approfondie a été conduite par van der Molen et al. il y a quelques années aux Pays-Bas<sup>25</sup>. Dans le cadre de cette étude, des pressions allant de 0,5-8,6 bars ont été appliquées sur des objets sacrificiels et des éprouvettes de simulation (débit 0-0,55 kg/min.)

Néanmoins, cette étude ne prend pas en compte le mouvement exercé par le praticien lors du traitement, la géométrie de surface parfois complexe des objets et la variété des angles de projection. Les surfaces nettoyées sur les éprouvettes ont seulement la taille du cône de projection, ce qui est peu représentatif des grandes surfaces du patrimoine S&T.

Il manque également une étude des effets potentiels sur la rugosité et la dureté des supports métalliques testés

D'autre part il est difficile de généraliser les résultats de ces travaux dans la mesure où la procédure de nettoyage n'a pas été analysée précisément. En particulier, la taille et la vitesse des particules de glace sèche ne sont pas mentionnées.

Il ressort ici qu'à toutes les pressions des dégâts mécaniques sont visibles sur l'alliage aluminium testé (Al99/Si1).

A l'image d'autres publications, des problèmes liés à la condensation de surface lors du procédé de nettoyage sont mentionnés

---

<sup>24</sup> Carlson, Molly O'Guinness; Lipfert, Nathan R.; Ronnberg, Erik A.R.; and Scott, David A., *Technical analysis of Muntz metal sheathing from the American clipper ship Snow Squall (1851-1864)*, Clemson University, 2010

<sup>25</sup> Van der Molen, Joosten I. et al., *Dry ice blasting for the conservation cleaning of metals*. In: *metal 2010: Charleston, South Carolina, USA*

## 2.2. Méthode de nettoyage comparative : Projection d'abrasif végétal

Le choix de la méthode de sablage à l'aide d'un abrasif végétal a été motivé par plusieurs aspects. D'une part cette méthode est fréquemment employée par les praticiens de la conservation-restauration lors d'interventions de nettoyage « douces » (à pressions relativement faibles) sur des structures de grandes tailles (soit pour éliminer des produits de corrosion peu adhérents, des anciennes protections ou encore des graffitis).

En effet, la recherche bibliographique préalable a été élargie au domaine plus large des objets du patrimoine métallique de grande dimension (les problématiques d'enlèvement de revêtements organiques pouvant être similaires). Dans le cas d'une statue en bronze vandalisée par de la peinture, le nettoyage par solvant a été complété par un sablage à la poudre calibrée de noyau de fruits afin d'accéder aux parties les plus difficilement accessibles sans pour autant préciser les paramètres de nettoyage appliqués<sup>26</sup>.

De manière plus générale, l'entretien de la statuaire en bronze en extérieur caractérisé depuis les dernières décennies par des nettoyages doux à basse pression (élimination d'ancien restes de protection sous forme de vernis acrylique et/ou de cire microcristalline, de produits de corrosion pulvérulents et parfois des dépôts localisés plus adhérents). L'intervention est fréquemment effectuée par la projection d'un abrasif végétal comme c'est le cas du Penseur de Rodin à Meudon<sup>27</sup>. On note ici l'emploi de l'abrasif à une pression environ de 4 bar et une granulométrie 100-200 µm.

Des pressions parfois plus faibles autour de 2-3 bar sont appliquées comme cela a été le cas pour tous les tests de nettoyage effectués sur la colonne Vendôme à Paris avec des abrasifs doux<sup>28</sup> (dureté maximum 3,5 sur l'échelle de Mohs, dont des noyaux de fruits avec une granulométrie de 200 – 450 µm, buse 2 mm).

D'autre part, cette méthode a été sélectionnée dans le cadre des travaux de Markus Krieg (Technische Universität, Berlin) afin d'évaluer les mécanismes d'action du nettoyage cryogénique. Le résultat de nettoyage obtenu avec un abrasif en particulier -à base de coques de noix broyées- s'est avéré comme le plus adapté afin d'effectuer la comparaison avec le nettoyage cryogénique en terme d'effet mécanique<sup>29</sup> (élimination de couches d'isolants en céramique sur des turbines à gaz métalliques).

*Cette comparaison a été basée sur l'intensité de projection produite grâce au test « Almen »<sup>30</sup>. Des intensités similaires de projection produisent généralement une finition similaire. Cette intensité de projection est caractérisée par les paramètres suivants : taille, masse, dureté et vitesse des particules tout comme le recouvrement de surface. Lors du test, cette intensité est mesurée à l'aide d'un coupon métallique d'une épaisseur définie (monté aux quatre extrémités sur un support). La zone centrale du coupon a tendance à se déformer de manière convexe en fonction de l'intensité produite (déformation plastique engendrée par la projection d'abrasif). La hauteur de la déformation est proportionnelle à l'intensité<sup>31</sup>.*

*C'est de cette manière que Krieg a démontré qu'il fallait atteindre des pressions plus élevées (double) afin d'obtenir des intensités de projection similaires pour le nettoyage cryogénique (pellets de taille inférieure à 1 mm) et les coques de noix broyées (diam. 0,45-0,8 mm)*

---

<sup>26</sup> Imbert N. et al., L'entretien de la statuaire civile en métal dans l'espace public parisien. In: Métal à ciel ouvert, La sculpture métallique d'extérieur du XIXe au début du XXe siècle, 15<sup>es</sup> journées de la SFIIC- 4&5 décembre 2014, Paris, ICOMOS France -LRMH, 2014, SFIIC, Champs-sur-Marne, pp.269-274

<sup>27</sup> Blanchetiere F., La conservation des bronzes dans les jardins du musée Rodin. In: Métal à ciel ouvert, La sculpture métallique d'extérieur du XIXe au début du XXe siècle, 15<sup>es</sup> journées de la SFIIC- 4&5 décembre 2014, Paris, ICOMOS France -LRMH, 2014, SFIIC, Champs-sur-Marne, pp.259-268

<sup>28</sup> Bottineau C. et al., Toute la subtilité d'un épiderme. In: Métal à ciel ouvert, La sculpture métallique d'extérieur du XIXe au début du XXe siècle, 15<sup>es</sup> journées de la SFIIC- 4&5 décembre 2014, Paris, ICOMOS France -LRMH, 2014, SFIIC, Champs-sur-Marne, pp.196-205

<sup>29</sup> Krieg M., Analyse der Effekte beim Trockeneisstrahlen. Berichte aus dem Produktionstechnischen Zentrum Berrlin. Technische Universität Berlin.Fraunhofer IRB Verlag, 2008, 144p.

<sup>30</sup> Développé en 1942 par J.O. Almen, il s'agit d'un procédé très employé en industrie du nettoyage par projection d'abrasif et reste l'un des seuls moyens de caractériser l'intensité de projection.

<sup>31</sup> Krieg M., Analyse der Effekte beim Trockeneisstrahlen. Berichte aus dem Produktionstechnischen Zentrum Berrlin. Technische Universität Berlin.Fraunhofer IRB Verlag, 2008, p.39

### 3. Objectifs du projet et méthodologie

Ce projet constitue une première étape d'un vaste champ de recherche actuellement émergent. Sur la base des connaissances existantes dans le domaine du nettoyage cryogénique et afin de répondre à une problématique particulièrement présente en conservation-restauration, nous avons choisi de centrer ce travail sur l'enlèvement d'anciennes protections sur les métaux du patrimoine scientifique et technique à l'aide du nettoyage cryogénique. L'objectif est de mesurer précisément l'impact de cette approche sur les matériaux, afin d'évaluer l'efficacité du nettoyage ainsi que les éventuels dommages à court et à long termes. Dans un contexte professionnel où la technique de nettoyage au CO<sub>2</sub> commence à susciter beaucoup d'intérêt, il nous a semblé essentiel de prendre le temps de mener une étude ciblée et systématique afin de s'assurer de l'innocuité de cette approche.

Nous avons mis en place une méthodologie basée sur une approche expérimentale et comparative. L'accès à la collection de la Fondation HAM nous a également permis de réaliser des essais sur des objets réels.

Plusieurs approches ont ainsi été combinées :

- Sélection d'un corpus d'objets de la Fondation HAM représentatifs de la problématique du nettoyage de métaux recouverts de protections.
- Essais préalables de nettoyage cryogénique afin de préciser les paramètres de nettoyage efficaces à partir des conditions réelles.
- Etude expérimentale : le choix des alliages et des caractéristiques de surface des éprouvettes a été réalisé sur la base des objets du corpus de la Fondation HAM
- Etude comparative : les premiers essais de nettoyage cryogénique ont été couplés avec des essais de nettoyages par solvants et l'étude expérimentale a intégré des tests de nettoyage par sablage végétal.

Dans un premier temps, afin d'étudier les effets de l'utilisation du nettoyage cryo pour l'enlèvement d'anciennes protection. Nous avons sélectionné un corpus d'objets de la Fondation HAM (principalement des canons de grandes dimensions) comportant ce type de problématique et réalisé des essais de nettoyage cryogénique sur ce corpus.

Les essais ont été réalisés sur des surfaces de plusieurs cm sur des éléments qui présentaient peu de risques d'altération (les zones sélectionnées au fur et à mesure avec les conservateurs-restaurateurs de la collection ne présentaient pas d'interstices dans lesquels la glace pouvait s'infiltrer).

La caractérisation des surfaces métalliques de ces objets a permis d'orienter les choix concernant la sélection d'alliages et la fabrication d'éprouvettes d'essai. Ainsi, le projet a pris en compte la présence de reliefs parfois très faibles sur les objets à traiter comme les marques de fabrication (gravures, poinçons, etc.) ou encore les traces d'usinage/d'usure à conserver.

Les résultats obtenus ont également permis d'orienter les paramètres de nettoyage appliqués aux éprouvettes d'essai. Les différents choix et résultats ont également été confrontés à la littérature disponible dans ce domaine.

Afin d'évaluer de manière plus approfondie l'innocuité de la méthode de nettoyage cryogénique pour le patrimoine métallique S&T de grande dimension, il a semblé intéressant de réaliser une comparaison avec un procédé alternatif habituellement employé et validé en conservation-restauration afin d'obtenir des informations qui peuvent être remises dans un contexte pratique de la discipline. C'est pourquoi une série d'éprouvettes identique a été nettoyée en parallèle par un sablage végétal.

Le processus de nettoyage des éprouvettes sera automatisé en partie de manière à obtenir des données reproductibles, mais aussi créer des conditions proches de la pratique (balayage de la surface à une certaine vitesse par le praticien).

Une série d'éprouvettes sera soumise, après nettoyage et évaluation à un vieillissement artificiel afin d'observer et d'étudier les effets du nettoyage sur une reprise de corrosion. En effet, aucune étude concernant le vieillissement à long terme des surfaces ayant été nettoyées par ce procédé n'est actuellement disponible.

## 4. Essais de nettoyage menés sur des objets de la fondation HAM in situ : Enlèvement d'anciennes protections

### 4.1. Caractérisation des surfaces : Identification des matériaux (analyse XRF), mesures de rugosité

Les essais ont été conduit principalement sur du matériel militaire des collections de la fondation HAM abrité dans un hangar (climat non contrôlé), voir figures 5 et 6

Lors d'une première visite, la totalité des objets a pu être évaluée visuellement, avant de sélectionner quatre canons de dimensions importantes (jusqu'à 4 mètres de longueur) et un mortier de plus petite taille (hauteur environ 70 cm) qui ont été sélectionnés pour les essais de nettoyage in situ.

Un lot de trois quadrants pour obusier a également été mis à disposition (voir tableau 1). Une seconde série d'essais a pu être réalisée plus tard en atelier. L'avantage de ces objets est qu'ils ont été produits en série et présentent des problématiques comparables. Ils peuvent être démontés de manière à réaliser des essais sur une plaque, donc une surface plane et relativement homogène.

En comparaison, des fenêtres de nettoyage de l'ordre du cm<sup>2</sup> ont également été réalisées à l'aide de solvants organiques afin de mesurer l'intérêt et l'efficacité d'une méthode chimique (habituellement également employée en conservation) en comparaison avec les méthodes mécaniques. De plus, il s'agit de déterminer au préalable le résultat/l'objectif souhaité lors du nettoyage.



**Figures 5 et 6 :** Vue de détail du hangar où sont conservés les canons de la fondation HAM

<b>Objet test 1</b> Canon de campagne de 7.5 cm, Krupp Ord 1903 /40 L30 (Nr.45) Pas encore inventorié 4000 x 1700 x 1750 mm Krupp, Essen, 1904	<b>Objet test 2</b> Canon de 8 livres 10.5 cm (Nr.61) Inv. : LM15881 (Musée National) 3400 x 1450 x 1600 mm Gebruder Sulzer, Winterthur, 1807	<b>Objet test 3</b> Canon de 12 livres 12 cm, ord. 1869 (Nr.282) Pas encore inventorié 3300 x 1800 x 1400 mm Karlsruhe Maschinenbau und Gesellschaft, 1867	<b>Objet test 4</b> Canon de 8 livres 10.5 cm (Nr.38) Inv.: LM15961 (Musée National) 4500 (avec arrière-train) x 1900 x 1450 mm, Karlsruhe Maschinenbau und Gesellschaft, 1867
			
<b>Objet test 5</b> Mortier (Nr.5009), Pas encore inventorié, 700 x 650 x 700 mm Fabricant non connu 1ère moitié du 20ème S.	<b>Objet test 6</b> Quadrant pour obusier plaque (plaque n° 36), 2 <sup>ème</sup> modèle Non intégré à la collection 180 x 200 x 35 mm Fabricant non connu Début du 20 <sup>ème</sup> siècle	<b>Objet test 7</b> Quadrant pour obusier (plaque n° 29), 2 <sup>ème</sup> modèle (plaque n° 29), Non intégré à la collection 180 x 200 x 35 mm Fabricant non connu Début du 20 <sup>ème</sup> siècle	<b>Objet test 8</b> Quadrant Modèle 1894 pour obusier 12 cm (plaque n° 35), 2 <sup>ème</sup> modèle Non intégré à la collection 180 x 200 x 35 mm Fabricant non connu Début du 20 <sup>ème</sup> siècle
			

**Tableau 1 :** Identification des objets test, vue d'ensemble

Des analyses (voir annexe 1 pour les résultats détaillés d'analyse) ont été effectuées grâce à un appareil portatif XRF (voir figure 7) *in situ* afin de caractériser plus précisément les alliages constitutifs.

#### Alliages ferreux

Elles ont permis de mettre en évidence sur les canons la présence d'acières faiblement alliés (au niveau des manivelles, platines, boitiers) contenant parfois une petite quantité de manganèse (inférieure à 0,8%) et d'autres éléments sous forme de traces.

L'objet n°1 est notamment composé d'acier de fabrication Krupp (1903), usine basée à Essen en Allemagne depuis 1811 et spécialisée dans la fonte d'acier, alors que la bouche à feu du canon datant de 1969 (objet test 3), a été réalisé en bronze.

Certaines manivelles en alliage de fer ont été probablement réalisées en fonte d'acier comme l'atteste l'importante porosité de surface et les traces de coutures de moule sur certaines d'entre-elles.

#### Alliages cuivreux

Les alliages cuivreux identifiés sur les canons sont des laitons, dont certains sont plombifères (échelles graduées, pièces de montage) ou encore des bronzes stannifères (boitiers sur les canons, bouche à feu). Les différentes parties constitutives du mortier (objet test n°5) en alliage cuivreux correspondent à des bronzes stannifères et

un alliage cupro-aluminium. Les alliages cupro-aluminium sont connus pour leur bonne résistance mécanique, mais aussi leur bonne résistance à la corrosion (aux chlorures notamment). Ils peuvent être coulés en sable ou encore en coquille pour la réalisation de pièces.



**Figure 7 : Analyse en cours**

Les plaques démontées des quadrants pour obusier, contiennent quant à elle principalement du cuivre, du zinc et une plus faible quantité de nickel. Il s'agit d'un maillechort (alliage mis en point par Maillet et Chorier en 1819 connu pour sa bonne résistance à la corrosion)<sup>32</sup>. L'alliage constitutif des quadrants contient en moyenne 61% de cuivre, 13% de nickel et 22 % de zinc.

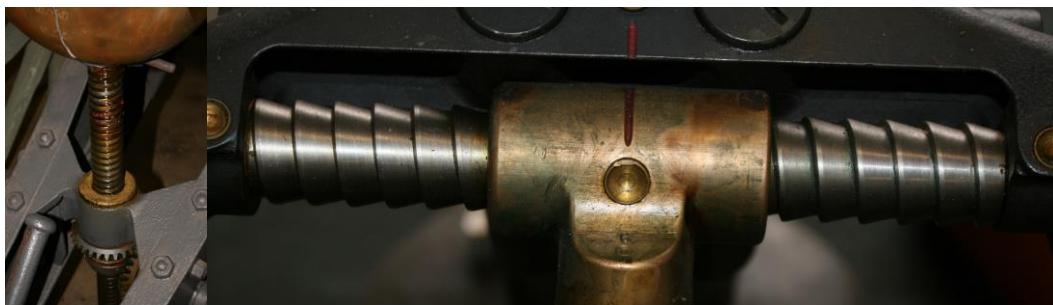
#### **Morphologie, rugosité de surface**

*Observations visuelles générales sur les objets stockés dans le hangar:*

De manière générale, on constate que les objets conservés dans le hangar présentent la plupart du temps des surfaces non polies et portent des rayures agencées de manière plus ou moins régulières.

Ces rayures (voir figures 8-10) peuvent correspondre à des traces de fabrication <sup>33</sup> comme les :

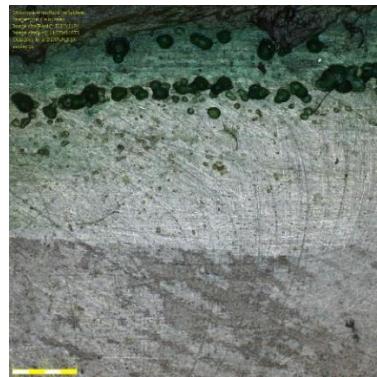
- traces de tournage (fines stries parallèles peu profondes) sur la plupart des formes cylindriques
- les traces de fraisage (en bout ou roulant) ;
- la taille des pignons ;
- l'ajustage éventuel à la main, traces de limes ;



**Figure 8 et 9 : Vue de détail d'un canon / d'un mortier**

<sup>32</sup> Proportions de l'alliage : Cu 45 à 65%, Ni 10 à 25% et Zn 20 à 25% / Réf. : [www.cuivre.org](http://www.cuivre.org)

<sup>33</sup> Hatahet R., "L'illusion du mouvement", étude et conservation-restauration d'un Double projecteur Gaumont, environ 1926, La Cinémathèque française, Paris, Mémoire de fin d'études, INP, 2013



**Figure 10 :** Vue de détail d'une plaque de quadrant pour obusier

Des zones d'usure naturelle peuvent également présenter des rayures liées au frottement répété comme c'est le cas des parties coulissantes sur les canons.

Enfin, l'entretien et le nettoyage de ces objets par des méthodes plus ou moins abrasives a pu influencer la rugosité de surface (voir figures 11 et 12):



**Figures 11 et 12 :** Vue de détail de surfaces ferreuses et cuivreuses ayant été nettoyées récemment

On note également la présence de nombreuses marques de fabrication /d'identification (notamment du fondeur) sur les objets :



**Figure 13 :** Vues de détail de marques repérées sur les objets



**Figure 14 :** Vue de détail d'un canon, marque du fabricant Krupp

*La surface porte de ce fait un certain nombre d'informations qui sont à sauvegarder. Toutes ces traces permettent de définir le niveau d'intervention lors d'un nettoyage et constituent la limite de la surface d'origine.*

### Evaluation de la rugosité de surface (voir tableau 2)

#### *Introduction*

Des empreintes ont été effectuées sur les six objets test sélectionnés afin d'évaluer leur état de surface en terme de rugosité. En effet, la taille importante des objets ne permettait pas de réaliser des mesures in situ à l'aide d'un microscope confocal<sup>34</sup>.

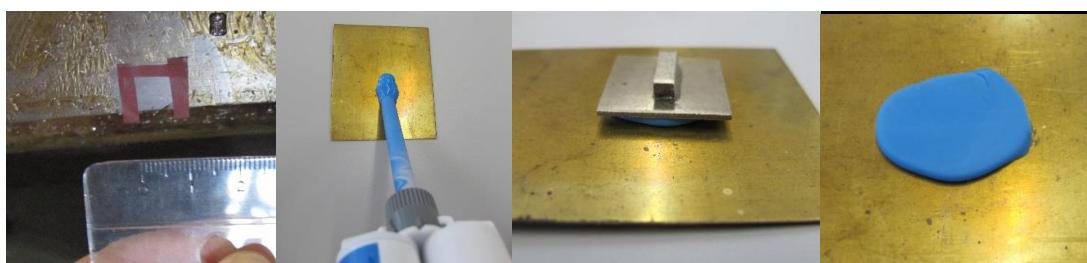
Une surface se caractérise par trois paramètres : la forme (liée à la forme nominale de la pièce, par ex. un cylindre, l'ondulation et la rugosité (qui correspond aux anfractuosités que l'on trouve sur l'ondulation). Chacun des paramètres peut être filtré afin d'isoler un des trois aspects (voir chapitre 5.3. modes d'évaluation).

Dans le cadre de cette étude, il s'est avéré être le plus pertinent pour les besoins de l'exploitation des données et de leur comparaison de travailler avec un filtre gaussien de faible taille (8  $\mu$ ) qui permet de caractériser la micro-rugosité de surface.

#### *Mise en œuvre*

Les empreintes ont été réalisées avec un élastomère à faible retrait (Plastiform®, un silicium de polyaddition) sur une surface sélectionnée d'environ 2 mm<sup>2</sup> (voir Figures 15-18).

Une zone d'un cm<sup>2</sup> environ a été délimitée avec un ruban adhésif isolant (3M®) suite à un dégraissage au coton imbiber d'acétone. Ce dégraissage a également permis de mieux se rendre compte de l'état de conservation du métal sous-jacent.



**Figures 15-18 :** Délimitation de l'empreinte à l'aide d'un ruban adhésif /application de l'élastomère à l'aide du doseur / étalement de l'élastomère/ après durcissement

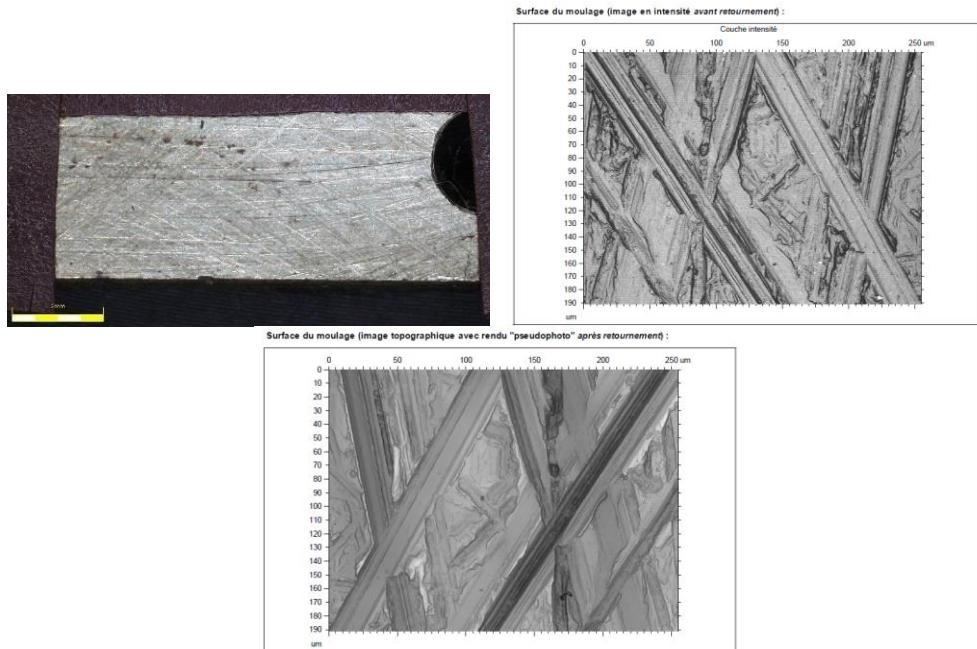
#### *Validation de la méthode*

Afin de valider cette méthodologie et d'obtenir une information concernant la précision de ce procédé, des mesures profilométriques ont été effectuées à la fois sur l'empreinte et la surface originale d'un objet plan et peu épais qui pouvait être positionné directement sous le microscope confocal (dans ce cas, une plaque usinée

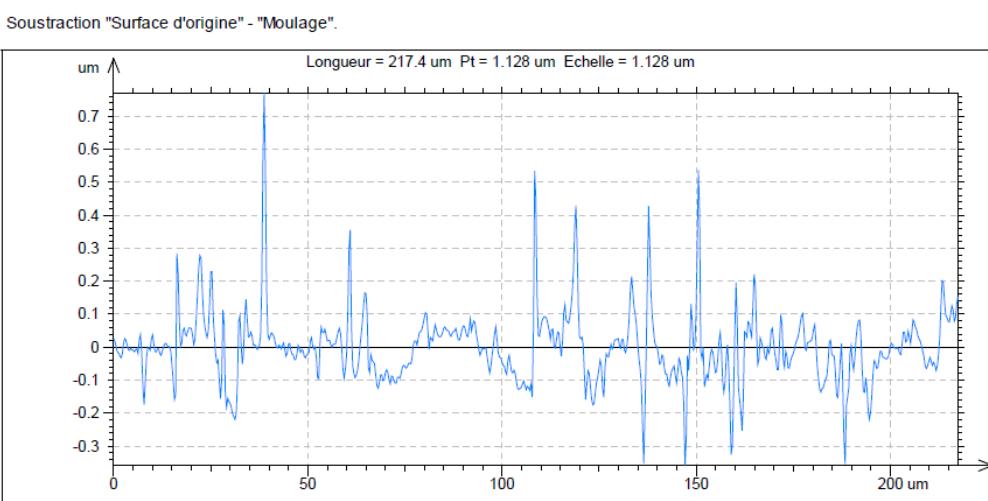
<sup>34</sup> Ces empreintes ont été caractérisées en plusieurs points à l'aide d'un microscope confocal LEICA DCM 3D.

provenant du quadrant pour obusier, n°35, zone non corrodée, dégraissée). En effet, le fabricant de l'élastomère Plastiform® indique une précision de moulage inférieur au micron35 par rapport à l'étalement du rugosimètre (voir annexes 16 et 17).

La soustraction du profil d'origine (mesuré sur l'objet) du profil obtenu après « inversion » du moulage confirme un degré de précision élevé (de l'ordre du micron), voir figures 19-22.



**Figures 19-21:** Vue de détail de la surface étudiée délimitée par l'adhésif / image obtenue de l'empreinte en négatif au microscope confocal / après inversion positive du relief



**Figure 22 :** Soustraction du profil d'origine (mesuré sur l'objet) du profil obtenu après « retournement » du moulage

La réflectivité des empreintes obtenues sur les objets a dû être améliorée par l'application d'une couche d'argent (procédé sous vide, « sputtering », dépôt d'une épaisseur de 30-40 nm) n'ayant pas d'incidence sur la forme de

<sup>35</sup> « Résultat de mesure sur l'empreinte réalisée avec le produit « R.G.X » (texture pâteuse), l'empreinte finale semi-rigide (dureté 80 Shore A) donne un résultat identique à l'étalement du rugosimètre jusqu'à 0,4 μ/mm, une dérive intervient en augmentant la précision par mesure avec un appareil électronique à capteur ou un appareil optique : Rugosimètre »

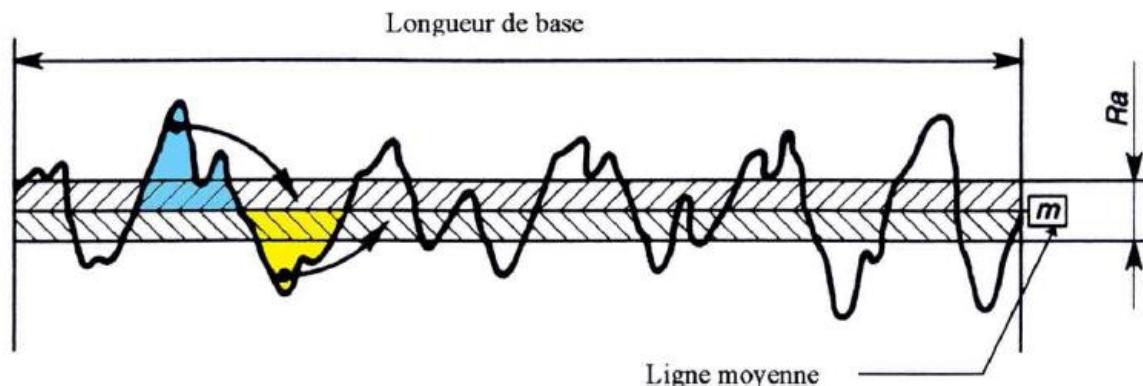
surface à l'échelle considérée pour les mesures profilométriques. Etant donnée la taille relativement importante des empreintes (env. 2x2mm) les « topographies » que l'on rencontre à échelle microscopique sur ces surfaces peuvent être assez hétérogènes. C'est pourquoi les mesures ont été rendues parlantes en augmentant la taille du champ acquis en appliquant un filtre gaussien relativement important (0,8 mm).

La rugosité des surfaces étudiées a été déterminée par le paramètre  $S_a$  afin d'effectuer des comparaisons. Il s'agit de la hauteur arithmétique moyenne de la surface<sup>36</sup> (ISO 25178, paramètres de hauteur 3D) qui ne quantifie que l'axe perpendiculaire à la surface (voir figure 24)

Il s'agit de la donnée équivalente à la valeur 2D  $R_a$  (Ecart moyen arithmétique du profil de rugosité, voir tableau 2), valeur exprimée en microns qui permet de caractériser la rugosité des surfaces usinées (pour référence une surface polie peut présenter en moyenne une valeur  $R_a = 0,2$ , un usinage fin une valeur  $R_a = 0,8$  et un usinage ordinaire une valeur  $R_a = 3,2$ <sup>37</sup>).

Dans le cas des alliages ferreux, l'interprétation a été rendue plus complexe en raison de la présence de piqûres de corrosion parfois nombreuses en surface (sous forme de cratères) qui ont du faire l'objet d'un traitement (« rebouchage des zones ») après inversion de l'image obtenue à partir de l'empreinte. En effet, le microscope confocal ne prend pas de mesure au niveau de ces cavités trop profondes. C'est pourquoi un « rebouchage » automatique de ces zones est effectué (prise en compte des zones adjacentes).

#### Paramètre $R_a$



**Figure 23 :** Schéma, Rugosité de surface :  $R_a$  = écart moyen arithmétique du profil

<sup>36</sup> Les paramètres surfaciques s'écrivent avec la lettre majuscule S suivie d'un suffixe d'une ou deux lettres minuscules. Ils sont calculés sur la surface entière et non plus comme pour les paramètres 2D par moyenne d'estimateurs calculés sur plusieurs longueurs de base. Le nom du paramètre surfacique ne reflète pas le contexte de filtrage comme en 2D. Par exemple, on aura toujours  $S_a$  quelle que soit la surface, alors qu'en 2D il y avait  $P_a$ ,  $R_a$  ou  $W_a$  selon que le profil était primaire, de rugosité ou d'ondulation.

<sup>37</sup> Cette valeur sera désignée selon la nouvelle norme à venir par  $S_q$

Alliage	N° empreinte Objet n°	Valeur Sa Moyenne ( $\mu\text{m}$ )	Ra ( $\mu\text{m}$ )	Ra Min- max ( $\mu\text{m}$ )	Ecart- type	Coef. de var.	Etat de surface, remarques (à partir de visualisation X50)
Alliage ferreux (canons) (moyenne Sa= 1,15)	1 (objet 1, platine latérale)	0,666	0,607	0,432-0,994	0,104	17 %	Surface poreuse (moulée ?), traces d'usinage, piqûres de corrosion (cratères)
	2 (objet 1, dessus manivelle)	1,73	1,72	0,598-3,61	0,686	40%	Surface usinée, Piqûres de corrosion (cratères)
	4 (objet 1, opposé manivelle)	0,550	0,567	0,352-0,993	0,110	20%	Surface irrégulière difficilement lisible (moulée ?), piqûres
	11 (objet 4, dessus élément coulissant)	1,94	1,78	0,870-4,79	0,777	40%	Présence importante de piqûres (cratères), rayures fines
	10 (objet 1, rebord supérieur, côté opposé manivelle)	0,821	0,804	0,504-1,66	0,260	32%	Surface usinée, rayures, présence importante de piqûres (cratères)
	6 (objet 3, dessus partie coulissante)	1,10	1,10	0,880-1,77	0,132	12%	Surface usinée, rayures
	5 (objet 2, partie coulissante, boîtier interne)	0,476	0,415	0,304-0,644	0,0629	15%	Structure moulée ? rayures fines liées à l'usure
	8 (objet 4, platine latérale)	1,92	1,67	0,667-3,18	0,486	30%	Surface présentant des ondulations, structure de coulée apparente ?
Laiton (moyenne Sa=0,955)	3 (objet 1, canon) Echelle graduée	0,562	0,577	0,504-0,844	0,0425	7%	Surface usinée, rayures directionnelles, peu de piqûres
	12 (objet 2, canon) rondelle	1,36	1,20	0,828-1,66	0,166	13%	Surface présentant des ondulations, ternissure ? structure coulée apparente ?
maillechort	13 (objet 8, quadrant)	0,550	0,949	0,771-1,12	0,0747	8%	Nombreuses rayures présentes, pas de piqûres de corrosion visible
bronze	7 (objet 3, canon) bouche de feu	2,45	1,85	0,984-2,95	0,385	20%	Surface présentant des ondulations, structure dendritique apparente, brute de fonte
bronze	9 (objet 5, mortier)	2,04	2	1,64-2,41	0,198	9,9%	Surface usinée, stries bien parallèles

**Tableau 2:** tableau récapitulatif des mesures profilométriques réalisées sur les empreintes d'objets

Remarques: les surfaces considérées comme étant usinée comportent des rayures agencées de manière parallèle et régulière.

#### Conclusion, rugosité des objets

La rugosité des objets ne peut pas être comparée de manière normée comme c'est le cas en industrie. De nouveaux paramètres sont à prendre en compte ici, puisque le Sa est seulement une moyenne qui ne prend pas en compte le faciès spécifique de la surface. En effet, une surface moulée peut présenter un Sa similaire à une surface qui a été usinée et qui comporte un certain nombre de rayures.

#### 4.2. Anciennes restaurations ; protections de surface

Les surfaces métalliques non peintes sont couvertes par un film protecteur, qui semble être graisseux et présente une texture relativement tendre. La couleur des protections observées varie du jaune transparent à des nuances plus rougeâtres.

Un seul vernis (transparent) a été observé sur un boîtier de canon (objet test 2).

Ces protections anciennes ne peuvent pas être datées précisément, mais il est possible qu'elles aient été appliquées pour certaines il y a une trentaine d'années. En effet le Verein Schweizer Armeemuseum (VSAM) a été fondé en 1978, période à partir de laquelle du matériel militaire ancien fut collecté avant de devenir la fondation HAM en 2008.

De manière plus générale, deux variétés de corps gras se rencontrent dans les mécanismes des instruments et des machines. D'une part, les huiles fluides ou semi-fluides, d'origine minérale ou végétale. D'autre part, les graisses consistantes, composées d'un mélange d'huiles minérales et de graisses ou d'huiles saponifiées qui peuvent être enrichies de goudron de pin (graissage des engrenages), ou de poudre de graphite (graissage des tourillons chauds). Dans tous les cas, il s'agit de produits extrêmement gras, plus ou moins visqueux, adhérents, et difficilement miscibles dans l'eau. A la longue, ils peuvent sécher et former une pellicule dure et collante. De surcroît, des corps étrangers (poussières, sciure, limailles) s'y trouvent souvent agglomérés. Tous ces corps gras peuvent présenter des couleurs différentes selon leur composition, viscosité, domaine d'application.

Les protections observées sur les objets n'ont pas été analysées, mais un document transmis par la fondation nous renseigne sur les types de recettes qui pouvaient être employées pour l'entretien du matériel militaire. Il mentionne l'utilisation ancienne de « Karrenschmiere », une graisse spécifiquement employée pour l'entretien de tout élément mobile à base de résine, d'huile et de suif. Ce type de protection pouvait être employé notamment sur les canons.

En ce qui concerne l'entretien des armes, une recette datant de la seconde moitié du XIXe siècle mentionne l'emploi de 250 g. de graisse de mouton et de 500 g. d'huile d'olive clarifiée. Les graisses utilisées actuellement contiendraient en partie du sulfure de molybdène comme par exemple les « Molykote® ».

La question reste néanmoins plus complexe, puisque les recettes pouvaient être adaptées en fonction de la viscosité nécessaire/souhaitée.

En ce qui concerne le vernis, il s'agit d'une matière transparente fine et cassante. Compte-tenu du fait qu'il pouvait être éliminé à l'acétone, il peut s'agir d'une résine synthétique mono-composante (séchage par évaporation du solvant) : résine nitrocellulosique ou encore acrylique par exemple.

#### *Altérations constatées*

Dans le cas des objets tests de la fondation HAM, on distingue ici les films qui se sont déjà fortement oxydés : dans le cas des alliages cuivreux le film est teinté d'une couleur verte (migration des ions cuivreux dans la couche organique, probablement formation de savons de cuivre). Dans le cas des aciers, on note une coloration brune foncée de la graisse.

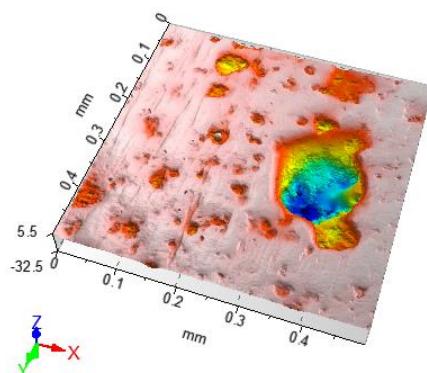
On observe également que dans les zones où elles sont plus épaisses et en excédents, les graisses semblent plus facilement solubles et moins adhérentes.

Une seule protection à base de vernis a été observée (objet test n°2) sur un boîtier en bronze. Elle est en partie lacunaire et s'est altérée de manière préférentielle dans le sens des coups de pinceau effectués lors de son application.

Les observations lors des essais ont été effectuées uniquement à l'œil nu.

Dans le cas des alliages de cuivre, les ions métalliques peuvent avoir une incidence sur la réticulation des films organiques, les rendre moins solubles et sensibles aux solvants organiques.

Le dégraissage de petite zones afin d'étudier la solubilité des protections, mais aussi de permettre la prise d'empreinte (pour l'étude de la rugosité) a permis de mieux évaluer les états de surface en particulier sur l'acier (voir figure 24). Les alliages ferreux présentent en effet des piqûres de corrosion de faible taille qui sont parfois difficilement visibles à l'œil nu. La prise d'empreinte à l'élastomère a mis en évidence leur présence :



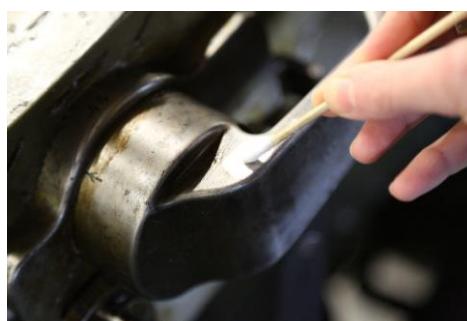
**Figure 24 :** Empreinte n°11, (grossissement X 50), visualisation des piqûres de corrosion

#### 4.3. Fenêtres de nettoyage aux solvants, description des altérations et diagnostic (voir tableau 3 et 4 récapitulatifs)

##### *Observations générales*

L'état de surface avant les essais ne permet pas de tirer des conclusions quant à la conservation des alliages métalliques sous-jacents. Les fenêtres de dégagements aux solvants ont permis de mieux observer la surface et d'évaluer le degré de nettoyage possible avec cette méthode en comparaison avec le nettoyage cryogénique.

Des solvants purs, habituellement employés en conservation-restauration et présentant des polarités différentes, ont été testés : acétone, éthanol, ligroïne (fournisseur C.T.S). Ils ont été appliqués localement à l'aide d'un bâtonnet de coton frotté en surface (voir figure 25). L'acétone s'est avérée particulièrement efficace pour éliminer toutes les anciennes protections et dégraissier la surface en vue des prises d'empreintes de rugosité. C'est pourquoi ce dernier a été privilégié.



**Figure 25 :** Zone en cours de nettoyage au solvant

Les quadrants pour obusier ont été démontés au préalable afin d'accéder aux zones qui ont été graissées. Les deux quadrants présentant la couche la plus homogène de graisse ont été sélectionnés.

La surface de travail sélectionnée correspond à la plaque en maillechort perforée sur l'avant du quadrant. Des produits de corrosion blanchâtres ont parfois été repérés dans les couches plus profondes, il s'agit probablement de produits de corrosion du zinc.

Les revers des plaques – une fois démontées - présentent une couche relativement homogène grasseuse verte plus ou moins bleutée. On note que les zones sur le pourtour de la plaque (auréole) présentent parfois des excédents de graisse tendres et jaunâtre, alors que sur les autres parties la couche est plus uniforme et semble mieux adhérer.

Les produits verdâtres correspondent probablement à un mélange de liant organique qui a formé des savons avec les ions du cuivre (comme des stéarates de cuivre par exemple).

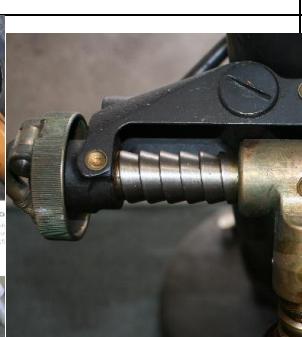
### Conclusions, diagnostic

La solubilité des protections oxydées peuvent diminuer dans le temps, en particulier celles à base de liants naturels au contact des alliages cuivreux (réticulation liée à la présence d'ions du cuivre) et rendre difficile leur élimination par des méthodes impliquant l'emploi de solvants organiques.

De plus, les graisses et huiles naturelles peuvent s'acidifier (notamment par l'hydrolyse des triglycérides) dans le temps et poser un problème de conservation pour l'alliage métallique.

Le mode d'application et le vieillissement du vernis avec la formation de craquelures ont provoqué une corrosion par aération différentielle qui se forme au niveau des zones d'épaisseur les plus faibles de la protection et au niveau des porosités /craquelures.

N°, identification, altération		Vue d'ensemble	Vue de détail	Description des altérations
Objet test n°1	Canon de campagne de 7.5 cm, Krupp Ord 1903 /40 L30 (Nr.45)			<p><u>Acier (graissé)</u></p> <p>-La manivelle comporte un voile de graisse très fin, à peine visible, l'alliage est piqué par de petits points de corrosion sombre.</p> <p>Le dessus est en partie corrodé avec la présence d'une fine couche brune de produits de corrosion du fer.</p> <p>Au niveau de la base de manivelle on distingue des excédents de graisse orangée</p>
Objet test n°2	Canon de 8 livres 10.5cm (Nr.61) Inv. Nr. : LM15881			<p><u>Acier :</u></p> <p>-Une couche de graisse brune lacunaire recouvre le métal. Cette dernière est en partie lacunaire et semble avoir été usée par l'actionnement de la partie coulissante ?</p> <p><u>Boîtier en bronze :</u></p>

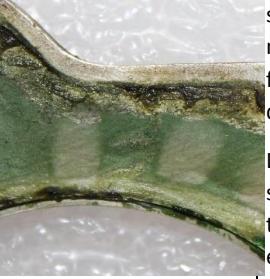
				Vernis de protection altéré : en partie lacunaire (déplacement de vernis, perte d'adhésion ?) et s'est altéré de manière préférentielle dans le sens des coups de pinceau effectués lors de son application.
Objet test n°3	<b>Canon de 12 livres 12cm, ord. 1869 (Nr.282)</b>		 	<u>Canon en alliage cuivreux :</u> surface poreuse présentant de nombreuses irrégularités, recouverte d'un voile verdâtre graisseux.  -On devine des zones brunâtres oxydées sous-jacentes par endroit.  <u>Base de la manivelle en acier :</u> Une couche de graisse brune lacunaire recouvre le métal. Des petits îlots de protection sont encore présents au centre des lacunes larges de plusieurs cm.
Objet test n°4	<b>Canon de 8 livres 10.5cm (Nr.38)</b> <b>Inv. Nr. : LM15961</b>			<u>Acier</u> Une couche de graisse très brune recouvre la manivelle qui semble avoir été obtenue par moulage de l'alliage (présence d'une couture et porosité importante de surface)  Au niveau de la platine la couche de graisse est plus jaune et transparente.
Objet test n°5	<b>Mortier (Nr.5009)</b>			-la partie centrale en alliage de bronze est recouverte d'un voile verdâtre transparent d'aspect hétérogène (auréoles de ternissement brunes par endroit)  - la molette latérale en alliage cupro-aluminium est couverte également d'une couche de produits de corrosion verte de couleur saturée, on distingue par endroits des dépôts blanchâtres qui semblent être exogènes.

Objet test n°6	Quadrant pour obusier n° 36			<p><b>Maillechort (graissé)</b></p> <p>-Les couches superficielles sont constituées de produits de corrosion tendres (peuvent être rayés avec un bâtonnet en bois) ; de petites plages (sous forme de petits nodules) vert saturé alternent avec des plages d'un bleu intense.</p>
----------------	-----------------------------	---	--	--

Tableau 3 : Constat d'état

N°, identification, altération		Localisation fenêtres de nettoyage (de l'ordre du cm <sup>2</sup> )	Vue de détail	Observations
Objet test 1	Canon de campagne de 7.5cm, Krupp Ord 1903 /40 L30 (Nr.45)	platine latérale (verticale) acier		L'alliage de fer est parfaitement conservé sous la couche de graisse (qui semble relativement fraîche et facilement soluble au solvant), pas de piqûres de corrosion visibles.
		dessus manivelle acier		Un voile de graisse très fin et transparent recouvre les parties en acier. Le solvant permet d'éliminer le voile complètement.
		échelle graduée cuivreuse		Le solvant permet d'éliminer le voile de graisse sombre. La surface sous-jacente est légèrement ternie. L'essai de nettoyage n'a pas pu être réalisé sur cette surface en raison de sa faible taille par rapport à la buse et de la peinture à proximité à conserver.
Objet test 2	Canon de 8 livres 10.5cm (Nr.61) Inv. Nr. : LM15881	intérieur boîtier ferreux		L'alliage de fer est parfaitement conservé sous la couche de graisse (qui semble relativement fraîche et facilement soluble au solvant).

		rondelle cuivreuse base axe fileté		Le solvant permet d'éliminer le voile de graisse sombre. La surface sous-jacente est légèrement ternie.
		Dessus du boitier cuivreux		Un frottement répété à l'acétone est nécessaire afin d'éliminer les restes de vernis.  La surface sous-jacente s'est ternie de manière hétérogène en suivant le sens des coups de pinceau (ternissement sombre).
Objet test 3	<b>Canon de 12 livres 12cm, ord. 1869 (Nr.282)</b>	dessus partie coulissante ferreuse partie latérale du canon		L'alliage de fer présente un état non corrodé sous la couche de graisse (qui semble relativement fraîche et facilement soluble au solvant), pas de piqûres de corrosion visibles.  En raison des irrégularités de surfaces et porosités, plusieurs passages aux solvants sont nécessaires. Néanmoins la couche graisseuse verdâtre a pu être éliminée entièrement à l'acétone. La surface sous-jacente est légèrement ternie et très poreuse.
Objet test 4	<b>Canon de 8 livres 10.5cm (Nr.38)</b>  <b>Inv. Nr. :</b> LM15961	platine latérale ferreuse		L'alliage de fer présente un état non corrodé sous la couche de graisse (qui semble relativement fraîche et facilement soluble au solvant), pas de piqûres de corrosion visibles.
Objet test 5	<b>Mortier (Nr.5009)</b>	partie cuivreuse centrale supérieure		-Alliage cuivreux (à identifier), graissé, savons de cuivre verts.
Objet test n°6	<b>Quadrant n°36</b>	Partie centrale latérale de la plaque démontée		Les couches superficielles sont constituées de produits de corrosion tendres (peuvent être rayés avec un bâtonnet en bois) ; de petites plages (sous forme de petits nodules) vert saturé alternent avec des plages d'un bleu intense. Cette strate superficielle est aisément allégée à l'aide des différents solvants testés. Il est probable que l'action mécanique du bâtonnet de coton joue un rôle important dans l'action nettoyante.

				Dans tous les cas, on distingue une strate plus sombre et brune discontinue au contact du métal. Il semblerait que cet état corresponde à la limite de la surface d'origine. En effet, les tests de nettoyage aux solvants semblent démontrer que les produits verts sont moins adhérents que les produits bleutés et sont directement en contact avec le métal non oxydé. Les autres zones sont couvertes d'une couche plus adhérente bleutée qui elle-même semble reposer sur une strate fine brunâtre.
<b>Objet test n°7</b>	<b>Quadrant n°29</b>	Partie centrale latérale de la plaque démontée		sur le quadrant n°29, la couche de graisse mêlée à des produits de corrosion est plus fine, mais aussi plus adhérente que sur le quadrant n°36.  Lors de l'allègement de la couche superficielle aux solvants, on note une teinte jaune-orangée sous-jacente ou encore des plages plus hétérogènes grisâtres.

**Tableau 4 : Fenêtres de nettoyage aux solvants organiques**

#### 4.4. Nettoyage cryogénique sur des canons et obusiers

##### 4.4.1. Méthodologie, état de l'art

L'objectif des essais est d'évaluer d'une part l'intérêt/l'efficacité du nettoyage cryogénique pour enlever d'anciennes protections vieillies et oxydées sur métaux et de déterminer les paramètres les plus adaptés (notamment en terme de pression de travail) en effectuant des essais sur les objets de la fondation HAM présélectionnés (voir chapitre 3.1)

On constate que très peu de données littéraires sont disponibles concernant l'enlèvement d'anciennes protections (grasseuses, cire, vernis) par cryogénie sur des objets du patrimoine métallique S&T et faisant mention des paramètres exacts de nettoyage.

Etant donné que la méthode alternative en conservation-restauration parmi les plus fréquentes est le nettoyage à l'aide de solvants organiques, les essais de solubilisation avec des petites fenêtres de dégagement ont pu servir de référence (voir chapitre 3.1. tableau 2)<sup>38</sup>.

#### 4.4.2. Choix des surfaces d'essai

La possibilité d'effectuer les tests sur des zones précises a été validée au fur et à mesure par la fondation HAM. Un élément important à prendre en compte était la présence d'orifices destinés au graissage de certaines parties où il était proscrit d'introduire une humidité résiduelle ou encore de l'abrasif solide. Le même constat a pu être effectué pour les parties coulissantes et les montages par tige filetée par exemple.

Si les risques d'infiltration de glace sèche /condensation dans des interstices (mécanismes etc., voir figures 50 et 51) semblaient trop importants, les essais n'étaient pas conduits sur toutes les parties pressenties. Pour la même raison nous n'avons pas réalisé d'essais de nettoyage par projection d'abrasif végétal.



**Figures 50 et 51:** Localisation générale des zones tests sur les canons

#### 4.4.3. Dispositif, sélection de l'appareillage

Les discussions avec Monsieur Dominique Cerantola de l'entreprise Zeintra, nous ont orientés vers les modèles d'appareils Polarjet 1600 et 250.

Le premier modèle a été sélectionné étant donné que la buse de 10 mm de diamètre semblait plus adaptée au traitement de grandes surfaces (le modèle 250 présente une buse d'un diamètre de 3 mm).

*Les essais ont été réalisés avec l'appareil Polarjet 1600 et un compresseur équipé d'un déshumidificateur électrique<sup>39</sup> et d'un manomètre mis à disposition par l'entreprise Zeintra (Figures 58*

<sup>38</sup> **Chronologie des essais:** Tests aux solvants, dégagement de petites fenêtres – prises d'empreintes au niveau des mêmes fenêtres à l'aide d'un élastomère- essais de nettoyage sur les zones adjacentes par nettoyage cryogénique ; application de différentes pressions.

<sup>39</sup> Compresseur Kaeser à essence, gamme Mobilair M13. Modèle 1m3, pressions de travail : environ 3 -10 bar, connecté à un filtre pneumatique

et 59). La glace sèche sous forme de pellets a également été fournie par l'entreprise (plusieurs types disponibles : micropellets « neige », pellets de 1 mm, pellets de 3 mm).

Le choix s'est porté sur la gamme micropellets « neige » de granulométrie très fine et qui nous semblait particulièrement intéressante afin d'effectuer des travaux de nettoyage avec un contrôle plus aisés. De plus, cette taille de pellets permet en principe l'utilisation de buses d'un diamètre plus réduit pour des applications plus locales. Contrairement aux abrasifs habituellement employés, il n'est pas possible de connaître la taille exacte des particules incidentes, puisque ces dernières ont d'une part tendance à réduire en taille par sublimation lors de leur transport jusqu'à la buse et d'autre part elles ont tendance à s'effriter lors de l'impact<sup>40</sup>. Seule une mesure à l'aide d'une caméra haute vitesse à la sortie de la buse permettrait de caractériser plus précisément leur taille.

Les informations suivantes ont pu être obtenues par le fournisseur concernant les micro-pellets neige :

Contrairement aux pellets de taille plus importante, les micro-pellets « neige » ne présentent pas une géométrie régulière, leur forme est aléatoire (contrairement à la forme cylindrique des pellets à partir d'une taille de 1 mm), mais la distribution de taille serait relativement homogène grâce au procédé (breveté) de l'entreprise<sup>41</sup>. Des informations plus précises quant au mode de fabrication n'ont pas pu être obtenues. En revanche, il a pu être confirmé que ces pellets présentaient une dureté et une densité comparable aux pellets habituellement employés. L'ordre de grandeur concernant le diamètre des particules avancé par le fournisseur de pellets est de 0,25-0,30 mm (des mesures effectuées sur la glace sèche avant projection montrent que le diamètre réel semble plutôt se situer entre 0,3 et 0,4 mm, voir annexe A60). Ces micropellets ont été livrés dans une boîte isolante en polystyrène d'une contenance de 22 kg. La taille des particules de glace sèche incidente a pu être caractérisée plus précisément à l'aide d'une caméra haute vitesse par le département ingénierie de la Haute Ecole Arc. Il ressort que les particules à la sortie de la buse présentent une forme irrégulière et des angles arrondis à la sortie de la buse (voir annexe A59). Leur taille est très hétérogène, allant d'environ 0,10 à environ 0,4 mm.

La glace sèche est chargée dans le réservoir de l'appareil et véhiculée à partir d'un système à pression, à partir d'un distributeur à tambour alvéolé disposé en sortie de la trémie de stockage.

De premiers problèmes ont été rencontrés lors de la régulation de la pression, qui ont été attribués notamment à la longueur des tuyaux reliant le compresseur à l'appareil. Le positionnement du manomètre a été déplacé de la sortie du compresseur vers l'autre extrémité du tuyau (à proximité de l'appareil) afin d'obtenir un meilleur contrôle de la pression appliquée lors du nettoyage. Dans ces conditions, il a été possible de travailler avec une pression minimum de 3 bar<sup>42</sup> et de l'augmenter jusqu'à 5,5 bar uniquement (alors que la fourchette de travail visée initialement était plutôt de l'ordre de 3-7 bar). Afin d'obtenir la pression souhaitée à la sortie de la buse, celle-ci a été sélectionnée sur le manomètre tout en actionnant sur la gâchette du pistolet de nettoyage, voir figures 52 et 53.

Le nettoyage a été conduit par Monsieur Dominique Cerantola (entreprise Zeintra), voir figures 54 et 55. La distance de travail était d'environ 15-20 cm par rapport à la surface des objets et un angle de 90° a été principalement appliqué. Les essais ont été réalisés lorsque possible sur des surfaces planes, qui avaient l'avantage :

<sup>40</sup> Krieg M., Analyse der Effekte beim Trockeneisstrahlen. Berichte aus dem Produktionstechnischen Zentrum Berlin. Technische Universität Berlin. Fraunhofer IRB Verlag, 2008, p.12

<sup>41</sup> contrairement aux micropellets pouvant être obtenus à l'aide d'un crusher qui concasse des pellets de taille plus importante

<sup>42</sup> Dans ces conditions de travail in situ, il n'a pas été possible d'utiliser de manière contrôlée des pressions inférieures.

- de permettre la réalisation de fenêtres de nettoyage et une comparaison plus aisée
- de faciliter la prise d'empreintes de rugosité tout comme les analyses XRF.

La pression la plus faible a été appliquée aux surfaces d'essai. Soit, dans un premier temps 3 bar, puis 4 et 5,5 bar. Si le résultat obtenu dès 3 bar était satisfaisant (élimination des couches de protection sans laisser de résidus), des pressions supérieures n'ont pas été appliquées de manière systématique sur des zones adjacentes, d'autant plus que les surfaces de travail présentaient parfois des dimensions réduites (exemple de l'objet test n°5).



**Figures 52 et 53 :** Mise en place du dispositif de nettoyage (manomètre, déshumidificateur et compresseur) / Polarjet 1600® en cours d'utilisation

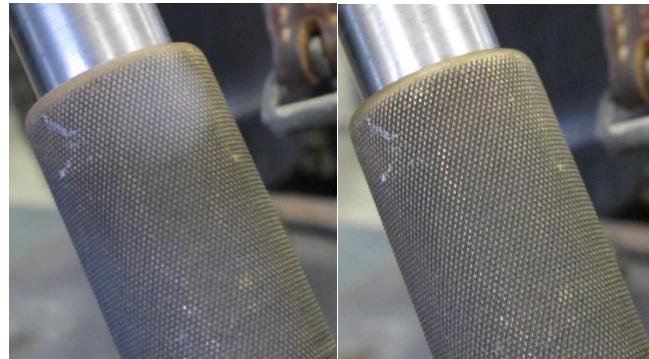


**Figures 54 et 55 :** Surfaces en cours de nettoyage



**Figure 56 :** Surface en cours de nettoyage

Climat : le jour des essais la météo était pluvieuse à Thoune, l'emplacement des locaux de la Fondation HAM avec une humidité relative élevée (81-85 %) et une température basse (7-8°C), favorisant ainsi la formation de condensation à la surface des objets, notamment sur les éléments de petite taille (voir figures 56-58). Un passage à l'air sans abrasif était alors effectué par l'opérateur afin de sécher la surface.



**Figure 57 et 58 :** Phénomène de condensation / après séchage

#### 4.4.4. Observations, résultats obtenus (voir tableau 7 récapitulatif)

On observe que le nettoyage cryogénique ne semble pas avoir d'incidence particulière sur les produits de corrosion des métaux (pas d'enlèvement de matière visible). Un inconvénient observé est la condensation qui se forme lors du nettoyage : elle gêne la lecture de surface et le contrôle de l'action nettoyante.

Le nettoyage cryogénique permet d'éliminer les couches organiques en surface, mais n'impacte pas de manière visible à l'œil nu, les piqûres de corrosion sur l'acier ou encore les ternissements des alliages de cuivre à une pression maximale de 5,5 bar.

Les graisses sur aciers s'éliminent en grande partie à partir d'une pression de 3 bar, alors que les films sur alliage de cuivre (graisse ou vernis) semblent légèrement plus adhérents. Ce phénomène pourrait être mis en lien avec les phénomènes de réticulation du liant organique au contact des ions cuivre ayant migrés dans le film (voir figure 64).

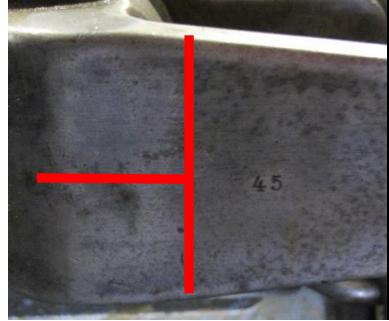
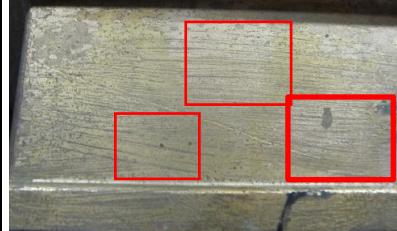
De plus –sans surprise- le vernis de protection est plus difficile à éliminer que les graisses des surfaces.

On observe également que l'angle incident des particules de glace sèche se modifie invariablement dès que la géométrie de surface devient plus complexe (travail sur des surfaces bombées par ex.).

### Limites des essais

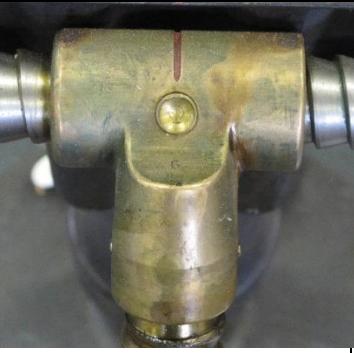
Il aurait été intéressant d'effectuer des empreintes de rugosité avant et après nettoyage, mais ces essais n'ont pas pu être effectués faute de temps ( ?).

Il faudrait trouver un système de repérage suffisamment résistant au choc thermique. Une possibilité aurait été l'utilisation de clinquant métallique. Ce dernier aurait été difficile à fixer sur les surfaces présentes et impliquait également l'utilisation d'un adhésif temporaire.

	N°, identification, altération	Vue de détail Avant nettoyage cryogénique	Vue de détail Après nettoyage cryogénique	Observations
Objet test 1	<p>Canon de campagne de 7.5cm, Krupp Ord 1903 /40 L30 (Nr.45)</p> <p>Partie latérale de la manivelle</p>		 <p>Zone supérieure : 3 bar/ inf. : 4 bar</p>	<p>Acier, partie latérale de la manivelle :</p> <p><b>3 bar</b> : décrassage, l'enlèvement de la fine couche de graisse se fait en insistant</p> <p>En augmentant la pression à 4, puis 5,5 bar l'efficacité et la rapidité de dégraissage sont augmentés</p>
Objet test 2	<p>Canon de 8 livres 10.5cm (Nr.61)</p> <p>Inv. Nr. : LM15881</p> <p><u>Zone de nettoyage 1 :</u></p> <p>Boîtier en bronze</p>		 <p>Zones : 3 bar /5,5 bar/4 bar</p>	<p>Vernis sur bronze :</p> <p><b>3 bar</b> : des micro-lacunes sont formées dans le vernis (inf. à 0,5 mm)</p> <p><b>4 bar</b> : le film comporte légèrement plus de lacunes que pour la pression précédente</p> <p><b>5,5 bar</b> : le vernis est éliminé, mais de très légers résidus subsistent</p>

	<p><u>Zone de nettoyage 2 :</u> Boîtier interne en acier de la partie coulissante</p>	 	<p>5,5 bars</p>  <p>3 bars</p> 	<p><b>Graisse sur acier :</b> Film de graisse éliminé entièrement à partir d'une pression de 3 bar. Des piqûres de corrosion et un voile de produits de corrosion du fer orangé localisé subsistent.</p>
<b>Objet test 3</b>	<p><b>Canon de 12 livres 12cm, ord. 1869 (Nr.282)</b></p> <p><u>Zone de nettoyage 1 :</u> Partie latérale de la base du canon en alliage cuivreux</p> <p><u>Zone de nettoyage 2 :</u> base de manivelle en alliage ferreux</p>	  	<p>3 bar : résidus présents</p> <p>Élimination complète après un second passage sur la même zone avec la buse</p> <p>L'application de pressions plus élevées n'améliore pas l'aspect de surface et n'a pas d'incidence sur le voile de ternissement hétérogène.</p> <p>Pression 3 bar second passage sur zone plus large</p> 	<p><b>Alliage cuivreux :</b></p> <p><b>3 bar :</b> résidus présents</p> <p>Élimination complète après un second passage sur la même zone avec la buse</p> <p>L'application de pressions plus élevées n'améliore pas l'aspect de surface et n'a pas d'incidence sur le voile de ternissement hétérogène.</p> <p><u>Acier :</u> lors de l'application d'une pression de 3 bar, le film de graisse est éliminé en très grande partie, quelques résidus subsistent néanmoins</p> <p>4 bar : idem</p>

				5,5 bar	5,5 bar : idem
Objet test 4	<p><b>Canon de 8 livres</b> <b>10.5cm (Nr.38)</b> <b>Inv. Nr. : LM15961</b></p> <p>Zone de nettoyage : manivelle</p>			3 bar	<p><b>3 bar</b> : enlèvement partiel</p> <p>2eme passage : enlèvement des derniers résidus, malgré la porosité du support</p>
				3 bar 2e passage	<p><b>4 bar</b> : élimination du film, quelques résidus de faible taille</p>
				4 bar	<p><b>5 bar</b> : élimination complète du film, on distingue de petites tâches plus sombres sur le métal sous-jacent (légère oxydation localisée) et de petites piqûres de corrosion</p>
				5,5 bar	

<b>Objet test 5</b> <b>Mortier (Nr.5009)</b>	   	 <p>3 bar</p>    <p>3 bar</p>	<p><b>Partie centrale, axe :</b>  <b>(la partie centrale supérieure n'a pas pu être nettoyée en raison de risque d'infiltration d'humidité)</b></p> <p><b>3 bar :</b> bonne élimination des résidus graisseux verdâtres</p> <p>Traces de ternissure localisées sous-jacentes conservées, éclaircissement et éclat de la surface métallique</p> <p><b>Essai sur tube avec finition à la molette (sans test solvant préalable):</b></p> <p><b>3 bar (haut) :</b> pas de modification visible</p> <p><b>4 bar (bas) :</b> pas de modification visible</p> <p><b>5,5 bar (partie centrale) :</b> très léger éclaircissement de surface</p> <p><b>Tube (sans test solvant préalable):</b></p> <p><b>Du haut vers le bas 3/4/5,5 bar :</b> très léger éclaircissement de surface (probablement action décrassante uniquement, aucune incidence sur la couche de ternissure)</p> <p><b>Molette latérale :</b></p> <p><b>3 bar :</b> bonne élimination des résidus graisseux verdâtres</p>
---	---	---	--

**Tableau 7 : Essais de nettoyage cryogénique**

### Conclusion

Le dispositif de nettoyage installé in situ a permis de travailler avec une fourchette de pression de travail restreinte allant de 3 à 5,5 bar. On observe un enlèvement satisfaisant des graisses vieillies sur alliage ferreux à partir d'une pression de 3 bar (pression minimum atteinte avec le dispositif de nettoyage in situ), alors que le

vernis sur alliage de cuivre a montré qu'il fallait des pressions légèrement supérieures afin d'obtenir un résultat satisfaisant (enlèvement à partir de 5,5 bar).

#### 4.5. Essais comparatifs nettoyage cryogénique / solvants organiques/sablage en atelier sur des quadrants pour obusiers

Etant donné qu'un sablage n'avait pas été envisageable in situ à la fondation HAM pour les raisons évoquées, des tests complémentaires comparatifs ont été réalisés sur des objets de plus petite taille dans les ateliers du campus Arc 2 de la HE-Arc CR, Neuchâtel. Le but était de déterminer des paramètres individuels (comme la pression) pour chaque technique de nettoyage afin d'éliminer une ancienne protection, une graisse vieillie dans ce cas.

L'objectif est de comparer les méthodes de nettoyage cryogénique et par sablage pour l'élimination de couches anciennes de protection qui ont vieilli et qui ont dans ce cas précis probablement favorisé des corrosions sur les objets.

##### 4.5.1. Dispositif, appareillage

###### **Surfaces test :**

Les essais ont été réalisés sur les plaques démontées des quadrants pour obusier n°29 (voir figure 59) et N°36 (voir chapitre précédent pour l'identification des objets). La surface test sélectionnée correspond à la face interne graissée.



**Figure 59 :** Quadrant n°29, vue du revers de la plaque après démontage et avant nettoyage

###### **Choix de l'abrasif végétal**

L'abrasif végétal « Nusschalengranulat » de l'entreprise Auer GmbH® a été sélectionné pour les essais. Le choix a été orienté par les essais effectués par M.Krieg<sup>43</sup> ci-dessous.

La démarche initiale dans le cadre du projet CRYSTI était de sélectionner ce même type d'abrasif avec une granulométrie comparable à celle de la glace sèche<sup>44</sup>.

En revanche – à ce stade - la taille des particules des micropellets n'a pas pu être fournie précisément par le fabricant. De plus –contrairement à d'autres abrasifs- la glace sèche aurait tendance à s'effriter durant le transport jusqu'à la buse<sup>45</sup>, ce qui nécessiterait l'emploi d'une caméra HV afin de mesurer la taille des particules incidentes.

C'est pourquoi le choix de l'abrasif végétal s'est porté sur la granulométrie la plus faible à disposition de cette gamme, à savoir 450-800 microns de diamètre.

### Appareillages

Le modèle employé à la fois pour le nettoyage cryogénique et la projection d'abrasif végétal est le Polarjet 1600. Deux appareils Polarjet 1600 se différenciant uniquement par leur type de réservoir ont été employés pour les essais. Ainsi l'appareil destiné au nettoyage cryogénique comporte un distributeur à tambour alvéolé disposé en sortie de la trémie de stockage, alors que l'appareil destiné à la projection de medium végétal comporte une trémie située dans la partie haute dans laquelle l'abrasif est entraîné par une brosse rotative hélicoïdale (voir figures 60 et 61).



**Figures 60 et 61 :** Polarjet1600 employé pour le nettoyage cryogénique / modèle employé pour la projection d'abrasif végétal

### Débit

Dans le cas du nettoyage cryogénique le débit n'est pas réglable, alors que dans le cas de l'appareil adapté au sablage une manette de débit est présente (1-10). Un débit de 7,5 (valeur donnée sur manette) a été sélectionné pour tous les essais.

### Dispositif de nettoyage

La buse a été montée sur une potence à l'aide de pinces et serre-joints et orientée à 90° par rapport au support. La plaque a été posée dans l'axe de la buse à une distance constante de 15 cm (voir figure 62). Un temps de 30

<sup>43</sup> Markus Claudius Krieg, Analyse der Effekte beim Trockeneisstrahlen, Technische Universität Berlin, Fraunhofer Institut IRB Verlag, 2008, 144p.

<sup>44</sup> Tel que cela a été également pratiqué dans le cadre des travaux de M. Krieg. Cet aspect est toutefois à nuancer puisque la même source mentionne une absence de corrélation dans le cas des pellets de CO2 et leur efficacité de nettoyage. (Krieg M. p.12)

<sup>45</sup> Krieg M., Analyse der Effekte beim Trockeneisstrahlen. Berichte aus dem Produktionstechnischen Zentrum Berlin. Technische Universität Berlin. Fraunhofer IRB Verlag, 2008, p.12

secondes a été chronométré lors de chaque actionnement de la gâchette du pistolet. Les pressions ont été réglées au préalable tout en actionnant la gâchette.

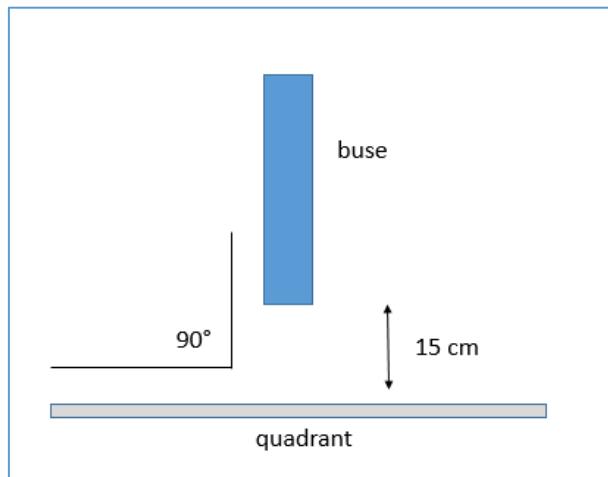


Figure 62 : Dispositif de nettoyage

Le dispositif a été placé dans une cabine de peinture afin d'éviter des projections trop importantes liées à l'utilisation de l'abrasif végétal.

Le nettoyage par sablage a été conduit dans un premier temps afin d'éviter toute interaction possible par rapport au choc thermique subi dans un second temps lors du nettoyage cryogénique.

**Conditions climatiques :** on note lors des essais de nettoyage cryogénique une élévation de l'humidité relative à proximité de la zone d'essai (évolution de 36,4<sup>46</sup> à 41% dans un espace de 10 minutes, puis elle est passée à maximum 42%). L'hygrométrie est restée dans cet ordre de grandeur, même lors des essais de nettoyage par projection d'abrasif végétal. La température en revanche est restée relativement stable entre 24 et 25 °C pendant la totalité des essais.

Nettoyage effectué avec l'appareil Polarjet 1600	Densité des particules	Diamètre des particules	Vitesse des particules	débit	Pression appliquée (bar)	Distance surface	Angles de nettoyage	Temps de nettoyage
Micropellets « neige » Polarjet®	1,5 g/cm <sup>3</sup> ( <sup>47</sup> )	0,25-0,30 mm <sup>48</sup>	Non déterminée	0,69-1,03 kg/min	1,5-1,75/3/4	15 cm	90°	30 sec. statique
Coques de noix broyées Auer GmbH®	0,45-0,50 g/cm <sup>3</sup>	0,45-0,8 mm		0,042 kg/min	1,5-1,75/3/4			

Tableau 8 : Paramètres appliqués selon type de nettoyage

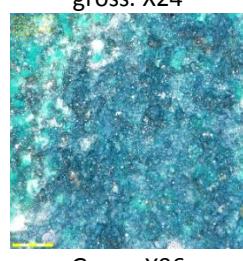
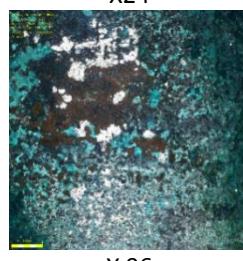
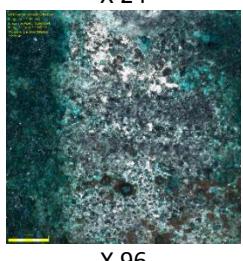
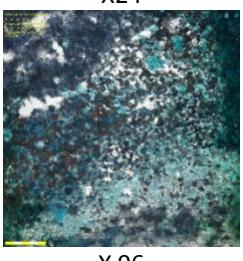
<sup>46</sup> Noté lors du début des essais

<sup>47</sup> Krieg M. p.24, pas d'indication de la part de Zeintra

<sup>48</sup> À déterminer précisément avec caméra haute vitesse, information obtenue après les essais par l'entreprise Zeintra

#### 4.5.2. Résultats obtenus aux solvants organiques

Des prises de vue à la loupe binoculaire de chaque zone nettoyée au solvant ont été effectuées :

Quadrant N° 36			
témoin	acétone	éthanol	White spirit
			
gross. X24	X24	X 24	X24
			
Gross. X96	X 96	X 96	X 96

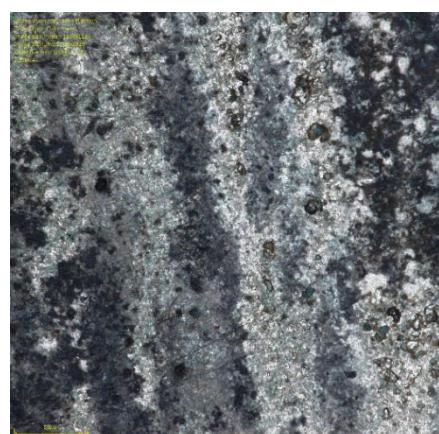
**Tableau 9 :** Prises de vues effectuées à la loupe binoculaire au niveau des zones d'essais

#### Observations

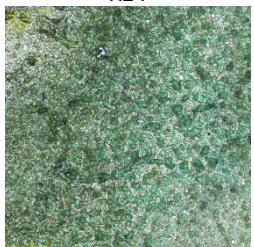
On note que les deux quadrants présentent des stratigraphies qui diffèrent sensiblement.

Stratigraphie n°36 : sur ce quadrant on note que les couches superficielles sont constituées de produits de corrosion tendres (peuvent être rayés avec un bâtonnet en bois) ; de petites plages (sous forme de petits nodules) vert saturé alternent avec des plages d'un bleu intense (voir figure 63). Cette strate superficielle est aisément allégée à l'aide des différents solvants testés. Il est probable que l'action mécanique du bâtonnet de coton joue un rôle important dans l'action nettoyante.

Dans tous les cas, on distingue une strate sous-jacente plus sombre et brune violacée discontinue au contact du métal. Il semblerait que cet état corresponde à la limite de la surface d'origine. Des petits sondages mécaniques effectués au scalpel montrent en effet que la limite de la surface d'origine correspond à une alternance de plages de métal peu terni et d'une strate fine violacée. On retrouve également de manière très localisée de petits cratères remplis de produits de corrosion plus rouges qui indiquent que l'alliage a été attaqué de manière localisée (attaque sélective du cuivre ?) et que dans ces zones la limite n'est plus conservée, voir figure 64.



**Figure 63 et 64 : Essai de nettoyage à l'acétone / essai de nettoyage par sablage 4 bar**

Quadrant N° 29			
Témoin („zone A“)	Acétone („zone B“)	Éthanol („zone B“)	White spirit („zone B“)
			
X24	X24	X 24	X24
			
X96	X 96	X 96	X 96

**Tableau 10 :** prises de vues effectuées à la loupe binoculaire au niveau des zones d'essais

#### Observations

Sur le quadrant n°29 la couche de graisse mêlée à des produits de corrosion est plus fine, mais aussi plus adhérente que sur le quadrant n°36. Il s'agit d'une couche vert pâle (voir tableau 10)

Uniquement sur les zones présentant des excédents importants de graisse (auréole externe), ces résidus peuvent être éliminés en laissant apparaître le substrat métallique intact ou encore recouvert d'une fine couche brun-gris par endroit (voir figures 66-69). Lors de l'allègement de la couche superficielle aux solvants, on note une teinte jaune-orangée sous-jacente ou encore des plages plus hétérogènes grisâtres (voir figure 65).



**Figure 65 : nettoyage cryogénique, 4 bar : les produits gras les moins adhérents sont désolidarisés localement**

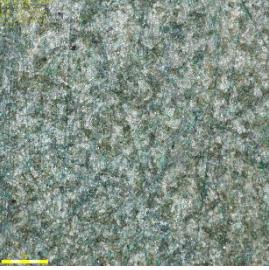
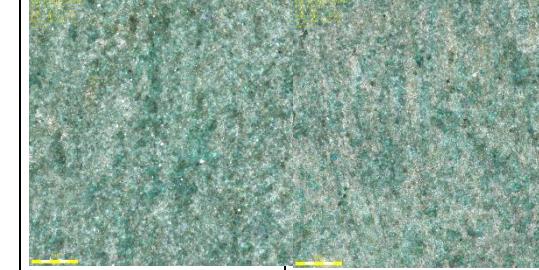
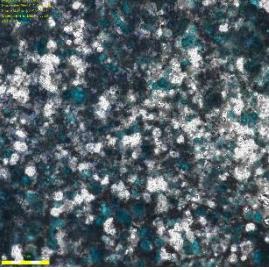
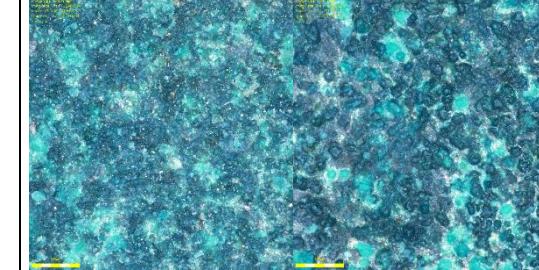
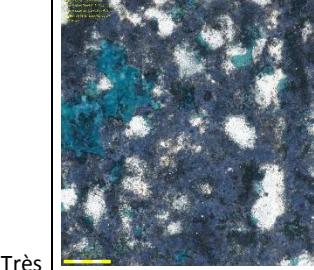
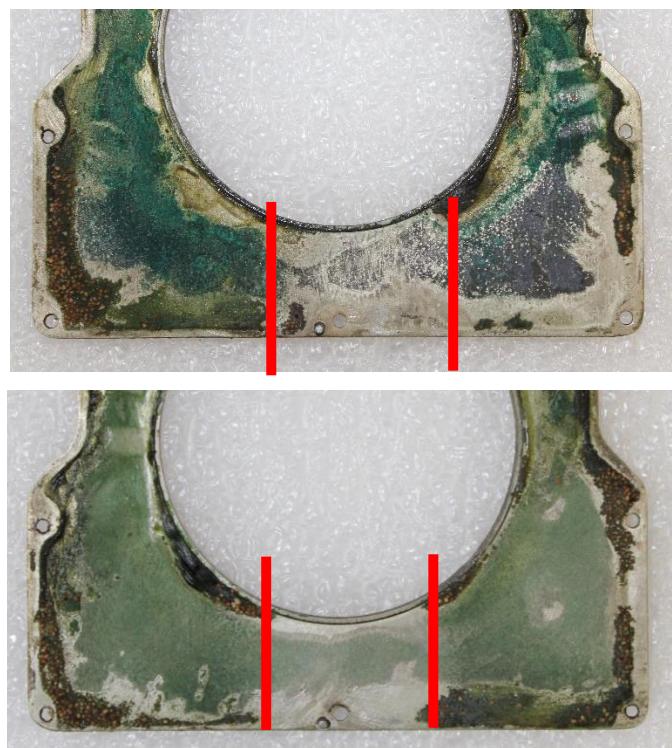
nettoyage	cryogénique	sablage	cryogénique	sablage	cryogénique	sablage	
Pression	1,5 bar /1,5-1,75 bar		3 bar		4 bar		
Quadrant n°29							
Gross. X96	<p>Couche superficielle allégée, sur certaines zones le métal apparaît en transparence et la couleur verte est plus vive</p> <p>Très légère abrasion uniforme</p> <p>Résidus d'abrasifs adhèrent à la graisse</p>		<p>Couche superficielle allégée, sur certaines zones le métal apparaît en transparence et la couleur verte est plus vive, effet plus important sur partie centrale</p>		<p>Couche superficielle allégée, sur certaines zones le métal apparaît en transparence</p>		
Quadrant N° 36							
Gross. X96	<p>Enlèvement partiel de la strate verte, mise à nu partielle du métal Nettoyage plus intense sur la zone centrale du cône de projection</p>		<p>Légère abrasion de la couche superficielle, surface plus mate, petites lacunes mettant à nu le métal (100 µm)</p>		<p>Très légère abrasion de la couche superficielle</p>		
	<p>Enlèvement partiel de la strate verte, mise à nu partielle du métal, nettoyage jusqu'à la limite de la surface d'origine</p>			<p>Allègement de la strate superficielle (abrasion du relief, quelques zones mises à nu)</p>		<p>Enlèvement complet de la strate verte, mise à nu partielle du métal, enlèvement partiel de la strate sombre au contact du métal</p>	

Tableau 11 : Récapitulatif des résultats d'essais

4.5.3. Résultats obtenus par projection de glace sèche et d'abrasif végétal



**Figures 66 et 67 :** Plaques n°36 et n°29: Résultats obtenus par projection d'abrasif végétal, trois pressions différentes, de gauche à droite par segment : 1,5-1,75 / 4 / 3



**Figures 68 et 69 :** Plaques n°36 et n°29 : Résultats obtenus au nettoyage cryogénique, trois pressions différentes, de gauche à droite par segment : 4 /3/1,5 bar

### Observations, conclusions

On observe que dans le cas du quadrant n°29 aucune méthode de nettoyage n'a permis d'enlever complètement la fine couche verte adhérente. Le sablage à une pression de 4 bar semble légèrement plus performant que le nettoyage cryogénique à une pression équivalente, cependant, une fine strate verdâtre subsiste au contact du métal. En termes de traitement de conservation, le résultat reste insatisfaisant dans les deux cas.

*Dans le cas du quadrant n°36, on observe que le nettoyage cryogénique n'a montré une certaine efficacité qu'à une pression relativement faible (3 bar), alors que dans le cas du nettoyage par projection d'abrasif végétal, l'efficacité du nettoyage augmente avec la pression appliquée. C'est avec une pression de 4 bar par projection d'abrasif végétal que l'on obtient une élimination de la couche grasseuse satisfaisante et le dégagement de la limite de la surface d'origine. Aucune pression testée avec le nettoyage cryogénique n'a permis d'obtenir un résultat similaire, puisqu'on retrouve des produits de corrosion verdâtres résiduels.*

Ce résultat pourrait être en lien avec le choc thermique plus fort lors de la première application. En effet, la taille réduite de la plaque de quadrant (inférieure à 20 X 18 cm) favorisait un refroidissement rapide et généralisé de la surface, alors que les autres essais ont été conduits peu de temps après sur des zones déjà refroidies. On peut donc partir du principe que le choc thermique par la suite était moins fort. On peut également en déduire que ce même choc thermique a eu une incidence bénéfique sur la désolidarisation de certains produits (produits naturellement moins adhérents au substrat métallique ?)

Ces observations se rapprochent du constat effectué par Marie Arnautou dans le cadre de son master en conservation-restauration<sup>49</sup> lors du nettoyage de croûtes calcaires sur des statues en bronze de fontaines, à savoir que l'augmentation de la pression n'améliorait pas forcément l'efficacité du nettoyage. L'augmentation du temps de projection de glace sèche a eu dans son cas l'effet inverse de celui escompté. Elle déconseille une projection trop longue sur une zone : une fois la pièce refroidie le choc thermique n'a plus lieu, l'impact mécanique est alors prépondérant. Il aurait été éventuellement possible d'attendre entre les manipulations et chaque pression, un réchauffement du support (à l'aide d'une sonde thermique), afin de s'affranchir de ce paramètre.

Etant donné que les essais ont été conduits avec les appareils destinés aux essais définitifs et adaptés à des objets de taille plus importante, les surfaces d'essais à disposition sur les quadrants étaient très réduites par rapport à la taille de la buse.

## 5. Réalisation des essais de nettoyage sur les éprouvettes en laboratoire

### 5.1. Choix et caractérisation des éprouvettes

#### 5.1.1. Alliage ferreux et alliage cuivreux

Compte-tenu des alliages rencontrés sur les objets test de la fondation HAM et plus généralement sur les objets du patrimoine scientifique et technique, le choix s'est porté sur un alliage ferreux et un alliage cuivreux :

---

<sup>49</sup> HECR Arc, Master of Arts HES-SO en Conservation-restauration. Marie Arnautou, La cryogénie pour l'élimination des croûtes calcaires déposées sur les statues en bronze des fontaines, application, efficacité et limites, 21 juillet 2014

Un laiton plombifère qualifié de CuZn<sub>39</sub>Pb<sub>3</sub><sup>50</sup> et un acier doux DC01 laminé à froid huilé<sup>51</sup> (Entreprise Kaufmann, La Chaux-de-Fonds)

En effet, les laitons plombifères sont fréquemment utilisés pour les objets du patrimoine technique et scientifique parce que le plomb dans les laitons de décolletage augmente l'usinabilité (il remplit les vides interdendritiques, agit comme un lubrifiant vis-à-vis des outillages et livre des amorces facilitées<sup>52</sup>).

Des plaques pré découpées à une dimension de 10X10 cm et épaisses de 2mm ont été employées afin de fabriquer les différents types d'éprouvettes. La taille de plaque choisie –relativement grande- est plus en rapport avec des objets de grandes dimensions. De plus, leur taille est plus adaptée à un nettoyage à l'aide de la buse présélectionnée présentant un diamètre de 10 mm. Cette taille de plaque permet tout juste d'insérer la plaque entière dans la chambre du microscope électronique à balayage sans devoir la sectionner.

#### 5.1.1.1. Analyse semi-quantitative (XRF)

Des analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre XRF (modèle Thermoscientific Niton XL3T Goldd + XRF Analyzer) afin d'étudier la composition des alliages sélectionnés pour la fabrication des éprouvettes. Il s'agit d'une méthode d'analyse semi-quantitative<sup>53</sup>. Deux mesures ont été effectuées par alliage<sup>54</sup>.

L'acier contient majoritairement du fer et une faible quantité de manganèse (autour de 0,2%). Des traces d'élément chrome et de cuivre sont observés.

De ce fait, l'alliage correspond à la composition donnée dans la fiche technique : Mn ≤ 0.60 % ; C ≤ 0.12 % ; P ≤ 0.045 % ; S ≤ 0.045 % (Composition sur coulée).

Le laiton semble contenir une quantité de plomb plus faible que celle indiquée par le fournisseur (plus proche de 2% que de 3%), l'alliage analysé contient en moyenne 59% de cuivre et environ 39 % de zinc.

#### 5.1.1.2. Etude métallographique

Des échantillons (larges d'au moins 2 mm) ont été découpés à l'aide d'une scie de bijoutier (afin d'éviter un échauffement ou déformation de la matière) dans les plaques de dimensions 10X10 cm après satinage de la surface (voir chapitre 3.2.). Ils ont été enrobés dans une résine époxydique (SpeciFix-20® Struers<sup>55</sup>), avant d'être polis et observés en coupe transversale<sup>56</sup> à l'Institut de Microtechnologies Appliquées – IMA.

Le laiton se distingue par 3 phases (voir figure ci-dessous) : Une phase dominante alpha riche en cuivre (structure cubique faces centrées) et relativement tendre, une phase beta cuivre/zinc (précipitation intentionnelle du zinc afin de durcir l'alliage /structure cubique centrée) et des nodules de plomb tendres (grisâtre sur le cliché). On n'observe pas de recristallisation complète des grains (allongement des phases Cu/Zn et des nodules de Pb encore visibles), il est probable qu'un léger recuit ait été pratiqué. Selon la norme ASTM E112, l'alliage présente une taille de grains indice 8 (voir figures 26 et 27).

<sup>50</sup> Voir annexe A2

<sup>51</sup> Voir annexe A1

<sup>52</sup> <http://www.copper.org/environment/water/NACE02122/nace02122b.html> [en ligne]

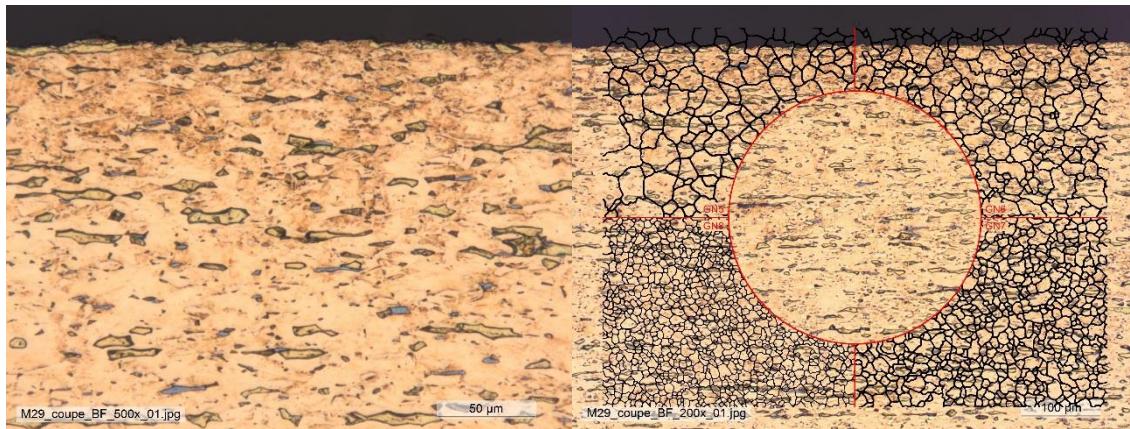
<sup>53</sup> Une approche quantitative n'est possible qu'avec une calibration bien précise. Le faisceau d'analyse présente un diamètre de 8 mm (la profondeur d'analyse diffère selon les matériaux, mais est en général de l'ordre de quelques microns).

<sup>54</sup> Temps d'analyse : 20-20-20 sec, voir annexes

<sup>55</sup> Voir fiche annexe A3

<sup>56</sup> Voir annexe A4. pour la préparation de l'alliage cuivreux et ferreux à l'examen métallographique

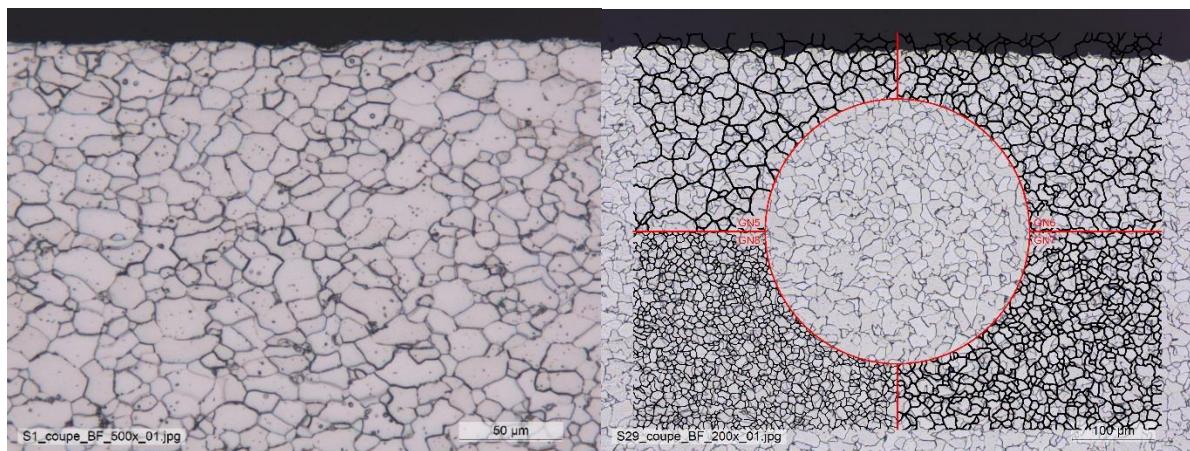
Le laiton semble particulièrement intéressant comme alliage pour les essais de nettoyage parce qu'il est constitué de phases hétérogènes et caractérisé par la présence de nodules de plomb. Ces nodules ont une dureté faible par rapport aux autres phases environnantes et sont susceptibles d'être plus impactés par un nettoyage.



**Figures 26 et 27 :** Vue en coupe de l'alliage cuivreux (X500) après attaque chimique / comparaison de la structure avec un référentiel (X200)

L'alliage ferreux présente une structure peu écouvée (présence de grains homogènes polygonaux qui indiquent que l'alliage a probablement été recuit après laminage) et se caractérise par la présence majoritaire de ferrite alpha et de cémentite intergranulaire aux niveaux des joints de grains. On distingue peu d'impuretés, seulement quelques inclusions fines sont visibles. Il s'agit d'un acier peu carburé, contenant selon l'examen du cliché métallographique probablement une quantité de carbone inférieure à 0,2 %.

Selon la norme ASTM E112 l'alliage ferreux présente une taille de grains indice 7 (voir figures 28 et 29).



**Figures 28 et 29 :** Vue en coupe de l'alliage ferreux (X 500) après attaque chimique / comparaison de la structure avec un référentiel (X 200)

#### 5.1.1.3. Essais de dureté Vickers

Des essais de dureté Vickers ont été réalisés à l'aide d'un appareillage Nanon Hardness Tester de la société CSEM Instruments (voir chapitre 5.3.2).

Son principe consiste à enfoncez une pointe de géométrie connue dans le matériau, sous l'application d'une charge. Dans le cas d'un essai de dureté Vickers, il s'agit d'une pyramide en diamant.

La problématique de l'évaluation de la dureté des alliages présents est liée d'une part à la finition de surface et d'autre part à la microstructure qui doivent être toutes les deux les plus homogènes possibles afin de faciliter la manipulation.

Etant donné qu'un fini satiné a été sélectionné pour les éprouvettes (voir chapitre 3.2.2), la difficulté suivante s'est posée : le satinage présente l'inconvénient que lorsqu'une mesure est effectuée à l'aide d'une charge, l'empreinte (de faible taille dans le cas d'une nanodureté et caractérisée par une taille de diagonale) ne peut pas être positionnée de manière reproductible (elle peut se retrouver « à cheval » sur une saillie de polissage et le creux d'un sillon par exemple). C'est pour cette raison que les mesures de dureté ont été réalisées sur des coupons poli miroir. Cette mesure tient compte de la dureté moyenne de l'alliage (dans la masse) et non de la dureté superficielle.

L'emploi d'une charge faible (et donc une empreinte de très faible dimension) ne donnerait pas une dureté représentative de l'alliage en raison de son hétérogénéité et risquerait de se rapporter seulement à une phase en particulier (problématique des nodules de plomb plus tendres dans le cas du laiton ou encore cémentite plus dure dans le cas de l'acier). De plus, le résultat se rapporterait à une surface polie et non à la surface satinée employée pour la majorité des essais.

Des mesures plus représentatives ont été obtenues avec une charge de 100 mN (voir annexes A23-26 mesures avant nettoyage). L'acier doux présente en moyenne une dureté de 163 Vickers, alors que le laiton présente en moyenne une dureté légèrement plus élevée autour de 180 Vickers.

**Conclusion :** *les moyens techniques à disposition ne permettent pas de caractériser la dureté en fonction de l'écrouissage de surface lié au satinage. Nous obtenons néanmoins des valeurs de dureté se rapportant à l'alliage de manière plus générale sans tenir compte de la finition de surface.*

### 5.1.2. Choix de la finition de surface

Trois types de finition ont été sélectionnés : un fini satiné, un fini satiné avec gravures et du poli miroir. Des protections organiques n'ont pas été simulées sur les supports métalliques afin de ne pas démultiplier les paramètres. Il s'agissait avant tout d'étudier l'impact possible de la glace sèche sur la surface métallique. Les paramètres de nettoyage appliqués en revanche, correspondent aux conditions nécessaires à l'enlèvement des protections

Le choix de la finition de surface satinée a été réalisé suite aux observations effectuées sur les objets de la fondation HAM (voir chapitre 3.1.). Le corpus d'objets étudiés a été sélectionné en intégrant la variabilité des morphologies de surfaces représentatives du patrimoine scientifique et technique de grande dimension. Ainsi les surfaces sont rarement polies ou alors il est probable qu'en raison de leur vécu (phénomènes d'usure, de friction, etc.), elles ne le soient plus.

Ainsi, il a semblé judicieux de sélectionner une finition de surface satinée plus représentative des surfaces usinées/usées sur les objets que par exemple un fini brut de laminage ou encore un poli. De plus, le satinage crée de petites aspérités de surface qui pourraient être fragilisées par le nettoyage et repérées plus facilement.

De même, on est amené à retrouver des poinçons ou des gravures en surface des objets (par ex. des marques de fabrication). Ce type de traces a la particularité de présenter des arêtes plus ou moins aigues et déjà plus ou moins usées qui peuvent subir une altération lors d'un nettoyage et une perte de lisibilité à long terme. Lors d'un nettoyage nécessitant l'apport d'air comprimé – comme c'est le cas du nettoyage cryogénique et du sablage- de petites turbulences pourraient avoir une action particulière. C'est pour cette raison qu'une série complémentaire de supports gravés a été créée.

En complément, des coupons poli miroir (dimensions environ 2X3 cm) ont été réalisés pour deux raisons: d'une part pouvoir effectuer des mesures de microdureté (qui ne sont pas réalisables et/ou très peu fiables sur une surface satinée ; voir chapitre précédent) et d'autre part pouvoir observer plus facilement des changements de surface liés au nettoyage (par ex. matification de surface) sur une surface brillante.

### 5.1.2.1. Plaques satinées avec et sans repères

Les plaques en alliage ferreux présentaient initialement une fine couche d'oxydation légèrement tachetée (probablement issue du laminage, la présence de graisse est également possible) et généralement une ou plusieurs rayures droites profondes sur une des faces. Les rebords ont été chanfreinés, voir figures 30 et 31.



**Figures 30 et 31 :** Vue d'ensemble de deux coupons en acier et vue de détail des défauts

Les coupons en laiton présentent une bonne homogénéité de surface avec un fini brillant et sont couverts d'une fine couche d'oxydation dorée (patine à chaud ?), voir figure 32. Les bords ne sont pas chanfreinés. Des oxydations très ponctuelles vert pâle ont été observées (contact accidentel avec un agent corrosif).



**Figure 32 :** Vue d'ensemble de deux coupons en laiton avant satinage

La finition a été effectuée par l'entreprise Cortinas à La Chaux-de-fonds avec du papier abrasif<sup>57</sup> et une granulométrie de 180 pour les alliages cuivreux. Il semblerait également qu'un lubrifiant ait été utilisé pendant le processus, mais qui n'est pas mentionné. Un second satinage a dû être effectué sur les aciers, la première finition n'étant pas suffisamment homogène (probablement dû à une surchauffe de l'alliage selon l'opérateur). Un nouveau satinage plus homogène a pu être effectué à l'aide d'une brosse à satiner<sup>58</sup>, voir figure 33.

<sup>57</sup> Fabricant SIA ; gamme 1913 ; Grain: corindon semi-friable ; liant: double résine ; support: papier c ; granulométrie: P060, puis P180, voir fiche technique 1913 siawat fc. Le corindon est un alumine anhydre cristallisé, de formule  $Al_2O_3$ , qui peut contenir des traces de fer, de titane, de chrome, de manganèse, de nickel, de vanadium et de silicium. Le corindon semi-friable est un oxyde d'alumine obtenu par un procédé de fusion-réduction contrôlé suivie d'une étape de solidification lente. La teneur en oxyde de titane (1.5%) confère à ces grains une ténacité intermédiaire, entre celle du corindon brun et celle du corindon blanc.

<sup>58</sup> 3M, référence 5AF / 150 SLAPS composée de poil synthétique, standard rouge



**Figure 33 :** Vue d'ensemble de deux plaques après satinage

#### 5.1.2.2. Comparaison de la rugosité sur les lots d'éprouvettes

En revanche ces valeurs permettent de comparer l'homogénéité des finitions d'une plaque à l'autre et d'un alliage à l'autre.

On note que sur une même plaque, les valeurs peuvent varier de manière significative (exemple plaque S13), mais également d'une plaque à l'autre pour un même alliage (exemple M7 et M9). On note également une microrugosité plus fine sur les aciers que sur les laitons, voir tableau 5.

Laiton	Mesure Sa obtenue (filtre 8 microns)	Moyenne arithmétique	Écart-type	acier	Sa obtenue (filtre 8 microns)	Moyenne arithmétique	Écart-type <sup>59</sup>
M7	0,1719	0,182	0,735%	S7	0,0596	0,067	0,7%
	0,1887				0,0489		
	0,1859				0,0615		
M8	0,2336	0,220	1,043%	S8	0,0515	0,052	0,021%
	0,2179				0,0518		
	0,2083				0,0520		
M9	0,2757	0,282	0,893%	S9	0,0653	0,058	0,621%
	0,2948				0,0575		
	0,2760				0,0501		
M13	0,1494	0,218	5,959%	S13	0,0941	0,085	0,723%
	0,2945				0,0850		
	0,2083				0,0764		
M14	0,1695	0,177	1,595%	S14	0,0639	0,064	0,323%
	0,1991				0,0599		
	0,1623				0,0678		
M15	0,1876	0,205	1,629%	S15	0,0516	0,064	0,559%
	0,2267				0,0598		
	0,2003				0,0652		

**Tableau 5 :** récapitulatif de la hauteur arithmétique moyenne de surface obtenue pour les éprouvettes satinées en acier et laiton

<sup>59</sup> Les valeurs sont arrondies à  $10^{-5}$

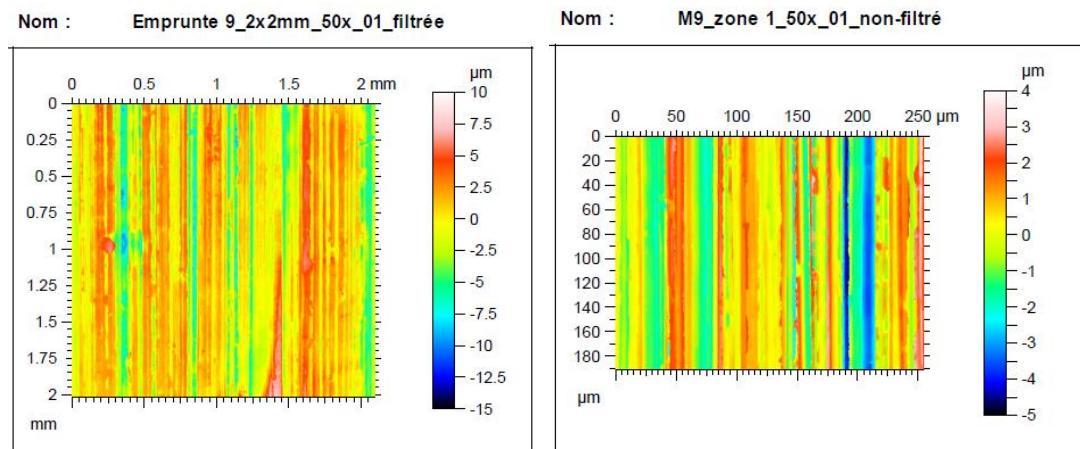
### 5.1.2.1. Comparaison de la rugosité sur les objets tests de la fondation HAM et les plaques d'essai

(voir annexes A 61 et 62)

Toutes les plaques d'essai en acier et en laiton ont été caractérisées au microscope confocal. Etant donné que dans le cadre d'un nettoyage faiblement abrasif les microrugosités risquaient d'être au plus impactées, les données acquises pour les plaques ont été retraitées avec un filtre de 8 microns.

Afin d'effectuer une comparaison entre la rugosité des éprouvettes et les surfaces usinées des objets (caractérisation des sillons créés par l'usinage/satinage), il est nécessaire de se baser sur l'intervalle et les hauteurs de pics mesurés et non sur les valeurs  $S_a$ . En effet, ces valeurs ne peuvent pas être comparées entre empreintes et plaques puisque le mode d'acquisition et les données de départ ne sont pas ou difficilement comparables (une taille du champ d'acquisition différente ont été nécessaire), tout comme un filtre différent). De plus,  $S_a$  ne tient pas compte des faciès de surfaces rencontré sur les objets.

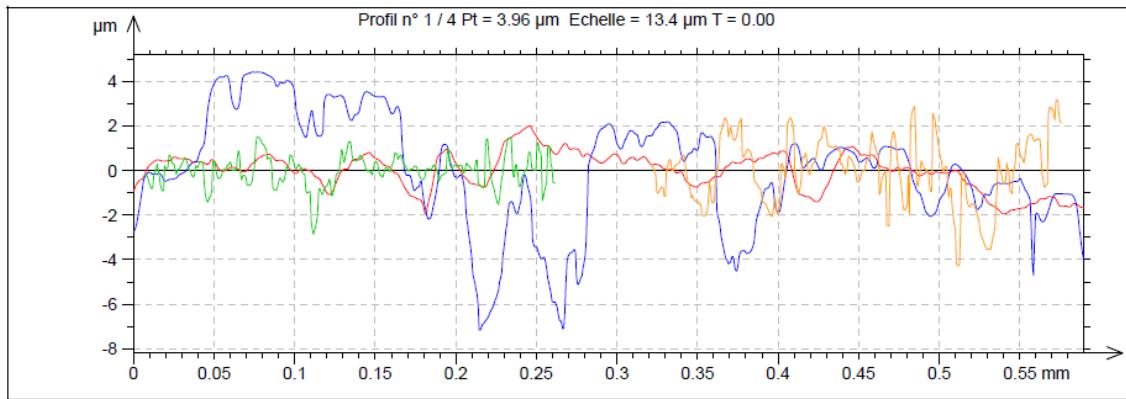
*Une comparaison a pu être établie à partir des profils d'empreintes et de profils d'éprouvettes cette fois-ci non filtrés<sup>60</sup>. Les mesures profilométriques obtenues montrent que les éprouvettes en laiton et en particulier en acier présentent en moyenne une rugosité plus faible que les rugosités mesurées sur les objets étudiés (en termes d'amplitude et d'écart entre les pics) (voir figures 34-39). Ainsi, on observe dans le cas des laitons des écarts entre les saillies tout comme des hauteurs et profondeurs de saillies plus importants que sur les éprouvettes<sup>61</sup>. La différence est encore plus importante sur les éprouvettes en aciers où la finition est plus fine que sur les laitons.*



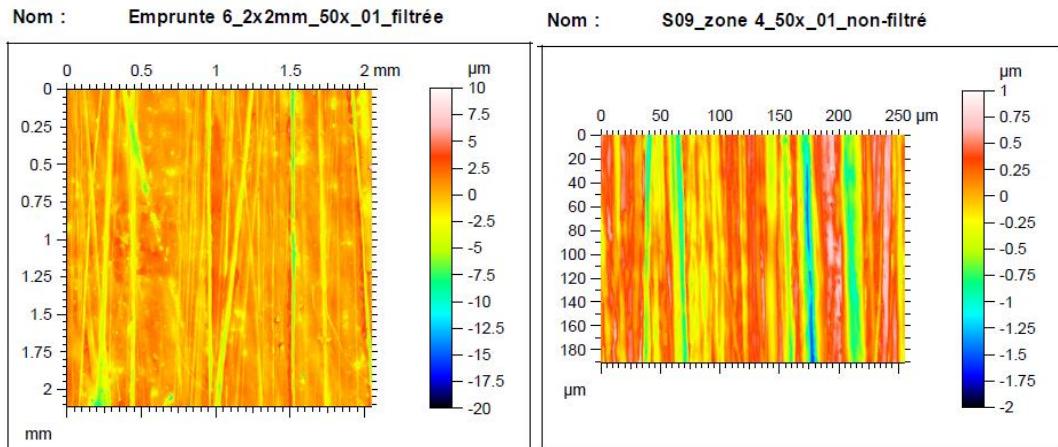
**Figures 34 et 35 :** objet n°5 (mortier, partie bronze) / M9 éprouvette laiton satinée

<sup>60</sup> Dans le cas de certaines empreintes comme la n°3, la forme a dû être filtrée parfois parce que la surface était trop courbe

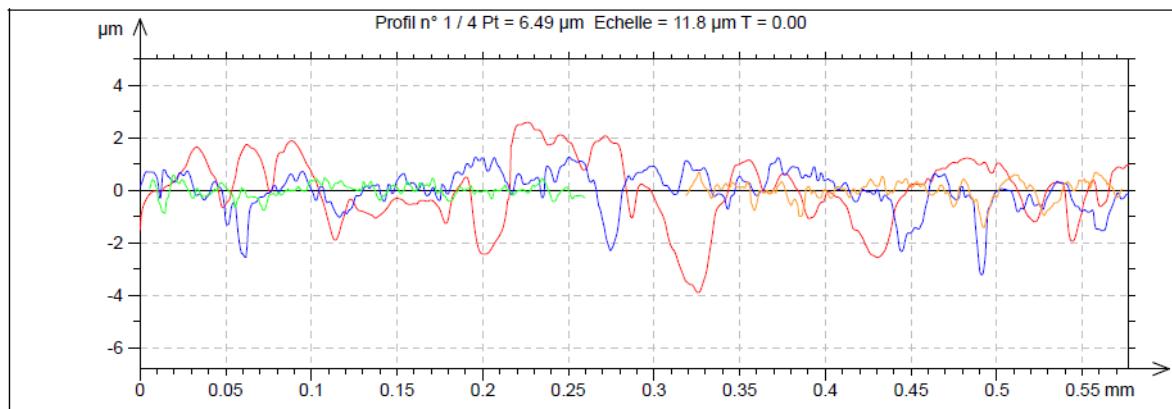
<sup>61</sup> Dans le cas des laitons, on observe en moyenne une différence de 7-10 μm pour les hauteurs de saillies par rapport aux objets.



**Figure 36 :** Quatre profils superposés, provenant de deux objets et deux éprouvettes en laiton.  
**Légende :** ligne rouge= objet n°1 (partie laiton sur canon), ligne bleue = objet n°5 (mortier, partie bronze), ligne verte = éprouvette laiton satinée, ligne orange = éprouvette laiton satinée



**Figures 37 et 38:** Objet n°3 (partie coulissante sur canon, acier) / S9 éprouvette acier satinée



**Figure 39 :** quatre profils superposés, provenant de deux objets (2 parties en acier) et deux éprouvettes en acier. **Légende :** Ligne rouge= objet n°3 (partie coulissante sur canon, acier), ligne bleue = objet n°1 (rebord supérieur, acier), ligne verte = S8 éprouvette acier satinée, ligne orange = S9 éprouvette acier satinée

### 5.1.2.3. Réalisation de plaques satinées avec repérage

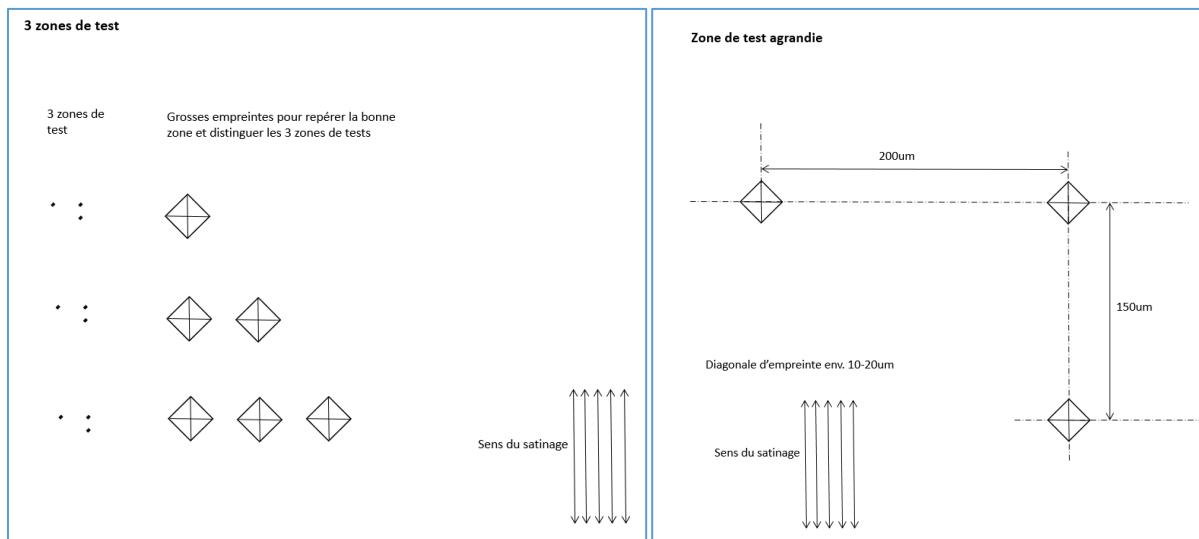
Etant donné qu'il était incertain de pouvoir effectuer des comparaisons d'une plaque à l'autre avant/ après nettoyage sans avoir réalisé un repérage préalable de certaines zones (évaluation statistique), il a été envisagé de procéder à un marquage des plaques.

En effet, les valeurs de microrugosité varient parfois fortement sur une même plaque (voir résultats obtenus dans le chapitre précédent) ce qui nous a confortés dans cette démarche.

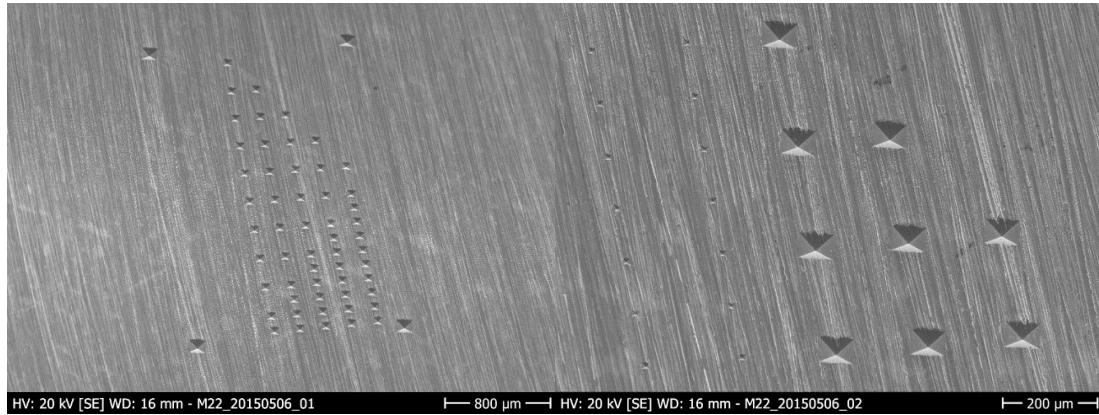
La fabrication d'une plaque repérée par alliage a permis d'étudier une zone plus précisément avant et après nettoyage. Ces plaques n'ont pas été exploitées pour les besoins du vieillissement artificiel (l'empreinte pour les besoins du repérage pouvant interférer).

Cela a permis d'exploiter la première série sans repères pour les besoins du vieillissement artificiel sans créer des hétérogénéités de surfaces liées aux marques de repères.

Une série complémentaire de plaques satinées (dimensions 10 X 10 cm) a été préparée à l'aide d'empreintes employées pour les essais de dureté Vickers (CSEM Instruments micro-combi tester), voir figure 40. Des charges ont été appliquées de manière à produire des empreintes de taille différentes (10-20  $\mu\text{m}$  de diagonale). Ces repères ont été créés sur les parties centrales des plaques de manière à pouvoir les visualiser au MEB sans avoir à sectionner la plaque. En effet les plaques de cette dimension rentrent tout juste dans la chambre du microscope électronique à balayage et ne peuvent pas être déplacées pendant l'examen, voir figures 41 et 42.



**Figure 40 :** Schéma indiquant l'espacement et la taille des repères



**Figure 41 et 42 :** Vue d'ensemble et de détail de la zone de repérage sur une plaque en laiton, imagerie en électrons secondaires

Les repères par empreintes permettent non seulement de tirer un profil linéaire d'un point A à un point B de manière reproductible avant/après nettoyage, mais également d'observer les modifications au niveau des empreintes elles-mêmes (qui correspondent à un écrasement de matière alors que les traces de satinage correspondent à un enlèvement de matière avec la formation de petits copeaux métalliques).

#### 5.1.2.4. Coupons satinés

Une série de coupons a été fabriquée à partir des plaques satinées précédemment (l'acier a été découpé à l'aide d'une scie à métaux circulaire et le laiton a été découpé à l'aide d'une scie de bijoutier) de manière à obtenir des surfaces d'une taille de 5X2 cm. Des zones test ont été repérées et délimitées à l'aide d'un cache en feuille de cuivre perforé qui sert lors du test de nettoyage. La délimitation circulaire d'un diamètre de 1cm (correspondant au diamètre de la buse de nettoyage) a été gravée à l'aide d'une pointe à tracer en acier. Ce cache a été employé pour les essais en mode statique à des pressions différentes (montage du coupon avec le cache sur un étau), alors que dans le cas des essais automatisés une seconde délimitation gravée (sur toute la largeur du coupon à mi-hauteur) a servi pour les tests à différents angles de projection, voir figures 43-44.



Figures 43-44 : Vue d'ensemble de la découpe pour une plaque en acier et une plaque en laiton / Coupon et cache servant au repérage de la zone test

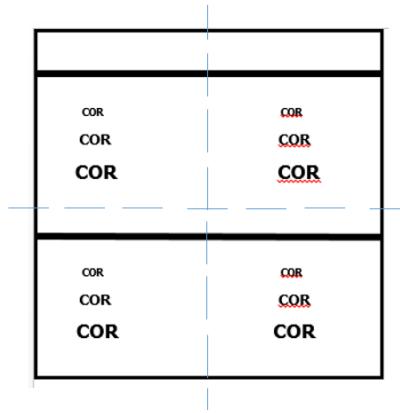
### 5.1.2.5. Réalisation des coupons poli miroir

Le polissage des coupons a été réalisé en laboratoire (voir annexes A6 et 7 pour les protocoles de préparation)

### 5.1.2.6. Réalisation et préparation des plaques gravées

Sur chaque plaque, trois rangées superposées de lettres « COR » de différentes tailles (hauteur maximale de lettres : 2mm/3mm/4mm) ont été gravées par l'entreprise Gravadhoc à Neuchâtel.

Ces rangées ont été reproduites quatre fois par plaque afin d'obtenir 4 coupons identiques (de dimensions 5X5 cm) après découpe, voir figure 45.

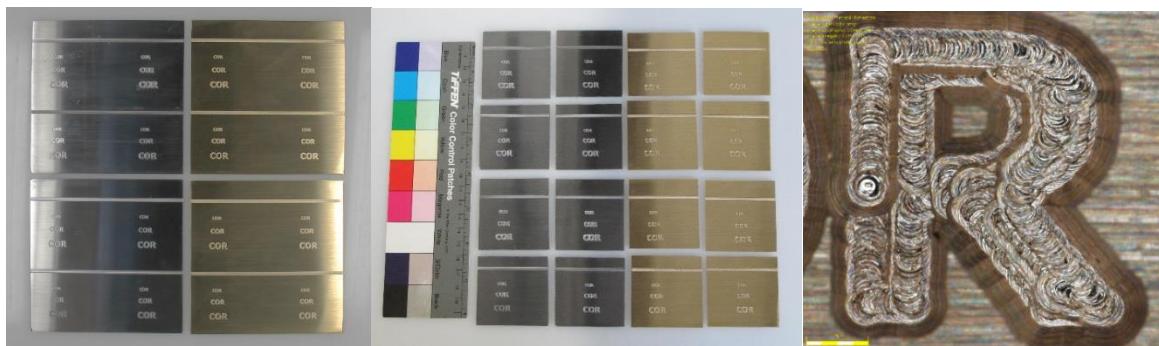


**Figure 45 :** Représentation schématique de la plaque gravée avant découpe

Il s'agit de gravures mécaniques relativement profondes (maximum 350  $\mu\text{m}$ <sup>62</sup>), qui se caractérisent par de fines lignes parallèles dans les parties en retrait (liées au va et vient de la fraiseuse afin d'éviter la zone), voir Figure 46 -48. Ces traces se distinguent particulièrement bien en microscopie optique.

Les essais ont été réalisés sur trois coupons pour chaque procédé de nettoyage. Un témoin non nettoyé (coupon D de chaque série) a été conservé à part.

On observe que les gravures sur acier sont moins régulières et moins facilement comparables que sur les plaques en laiton plombifère dont l'alliage se laisse usiner plus aisément.



<sup>62</sup> Information communiquée par S. Ramseyer

**Figure 46-48 :** Vue d'ensemble des quatre plaques avant découpe /après découpe / vue de détail sur laiton.

### 5.1.3. Marquage et perçage des éprouvettes

Le poinçonnage au revers des plaques a été effectué avant l'envoi des coupons à l'entreprise de polissage afin de palier à la légère déformation sur l'avers.

Le perçage est effectué après le satinage sur la série d'éprouvettes satinée (10X10cm) destinée au vieillissement artificiel après les essais de nettoyage. La perforation permet d'accrocher les plaques de manière verticale dans l'armoire à condensat.

Les coupons ont été percés avec une mèche de 3 mm, en orientant les rayures de manière verticale par rapport au sens de montage ultérieur<sup>63</sup>.

### 5.1.4. Conditionnement / stockage

Les coupons ont été conditionnés par les entreprises dans des sachets Minigrip®. Après un premier dégraissage des deux faces au papier absorbant imbibé d'acétone, les plaques ont été reconditionnées dans de nouveaux sachets en polyéthylène. L'ensemble des coupons a été stocké dans une boîte en polypropylène et des intercalaires réalisés en polypropylène cannelé, le tout calé par des plaques de mousse en polyéthylène. Un sachet de gel de silice prêt à l'emploi a été déposé dans la boîte tout comme un indicateur d'hygrométrie (bandelette en carton) et un enregistreur d'humidité et de température Testo®, voir figure 54.

**Figure 49 :** Finition satinée des coupons et conditionnement



### 5.1.5. Récapitulatif du type et nombre d'éprouvettes réalisées

dimensions	Préparation / finition	Emploi / type d'essai
10X10cm	satiné	<ul style="list-style-type: none"> <li>- nettoyage cryogénique + vieillissement artificiel</li> </ul>
		<ul style="list-style-type: none"> <li>- nettoyage par projection d'abrasif végétal + vieillissement artificiel</li> </ul>
	satiné et repéré par empreintes	<ul style="list-style-type: none"> <li>- nettoyage cryogénique</li> <li>- nettoyage par projection d'abrasif végétal</li> </ul>

<sup>63</sup> Les essais préalables effectués au LRMH ont montré que ce type d'orientation de l'éprouvette favorise une meilleure évacuation de l'eau lors des cycles d'humidification et de séchage.

5X5 cm	satiné et gravé	- nettoyage cryogénique
		- nettoyage par projection d'abrasif végétal
2X5 cm	satiné avec zone test repérée (cache)	- nettoyage par cryogénie
		- nettoyage par projection d'abrasif végétal
environ 2X3 cm	poli miroir	- nettoyage par cryogénie
		- nettoyage par projection d'abrasif végétal

**Tableau 6 :** tableau récapitulatif des types d'éprouvettes réalisées

## 5.2. Dispositif automatisé

### 5.2.1. Choix de la distance / des angles / de la pression de nettoyage

Le choix a été fait d'appliquer une seule distance de travail constante afin d'obtenir des essais reproductibles. Une distance de 15 cm entre la sortie de la buse et de la surface à nettoyer a été sélectionnée, ce qui semble être proche des conditions réelles d'application.

La même distance de travail a été sélectionnée pour les deux types de nettoyage afin de réduire le nombre de paramètres à prendre en compte. Afin d'obtenir des informations complémentaires concernant le rôle joué par la distance de travail, des essais complémentaires ont été effectués à 90° d'orientation de la buse avec 15 et 5 cm de distance par rapport à la surface de travail.

La sélection d'un angle de nettoyage apparaît plus complexe puisque, dans la pratique de restauration, l'utilisateur sera amené à employer des angles variés en fonction du résultat qu'il souhaite obtenir et la géométrie de surface. De plus, il est probable que certains angles de nettoyage impactent les microrugosités de surface plus que d'autres<sup>64</sup>.

C'est pourquoi il a été choisi d'appliquer une sélection variée d'angles de nettoyage successifs lors du nettoyage (superposition de plusieurs parcours de buses) : 30°, 45°, 60°, 75° et 90°.

Ce paramétrage permet de soumettre la surface à un nettoyage le plus intense possible et d'évaluer les conséquences sur la rugosité de surface dans ces conditions.

Afin d'affiner les conclusions par la suite, il a été choisi également de nettoyer des coupons complémentaires soumis à un seul des cinq angles de nettoyage sélectionnés (étude de l'impact lié à l'angle de nettoyage spécifique).

Les tests à la fondation HAM ont démontré qu'on arrivait à enlever des graisses anciennes sur des alliages cuivreux ou ferreux à partir d'une pression de 3 bar, un vernis oxydé sur un alliage cuivreux à partir d'une pression de 5,5 bar (pression maximale que nous avons pu appliquer *in situ* pour des raisons techniques). Il aurait probablement fallu appliquer une pression légèrement supérieure afin d'atteindre un résultat optimal. C'est pourquoi une pression de 6 bar a été sélectionnée pour les tests automatisés sur coupons

En ce qui concerne le test comparatif avec de l'abrasif végétal, le même type d'approche a été suivi.

En effet, il s'agit de deux méthodes de nettoyage différentes en termes d'efficacité et de degré d'abrasion. C'est pourquoi il a semblé préférable de se baser sur des valeurs proches de la pratique de conservation-restauration. Une pression inférieure à celle employée pour le nettoyage cryogénique a été employée de ce fait (4 bar)<sup>65</sup>, voir tableau 13.

<sup>64</sup> Remarque : angle de 90° important (le plus énergétique et souvent le plus efficace par rapport à la littérature), 45° : aspect important du clivage sur des revêtements organiques, l'angle de 30°, quant à lui, augmenterait la température minimale du support à nettoyer

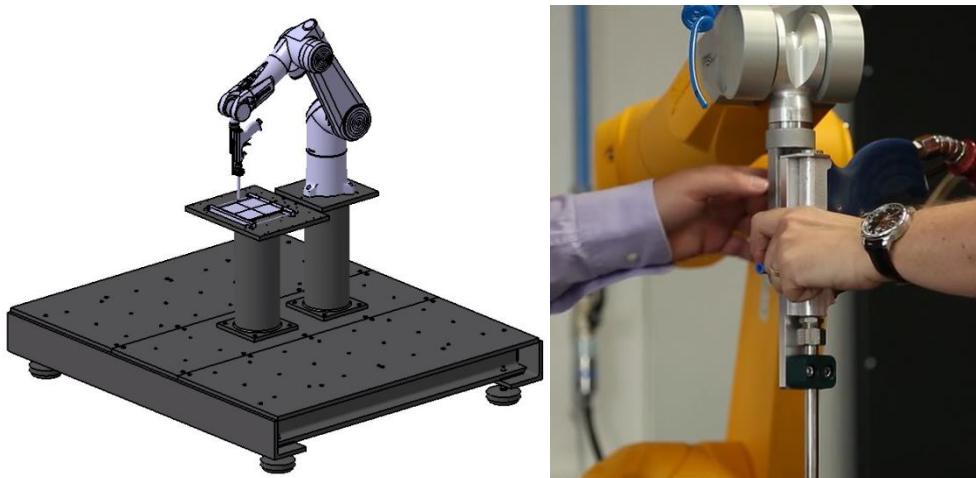
<sup>65</sup> Voir chapitre précédent, tests sur quadrants

Nettoyage effectué avec l'appareil Polarjet 1600 (taille de buse = 10mm)	Densité des particules	Diamètre des particules	Vitesse des particules	Débit	Pression appliquée (bar)	Distance surface	Angles de nettoyage	Vitesse déplacement buse
<b>Micropellets « neige » Polarjet®</b>	1,5 g/cm <sup>3</sup> ( <sup>66</sup> )	0,25-0,30 mm ? <sup>67</sup>	inconnue <sup>68</sup>	0,69-1,03 kg/min <sup>69</sup>	5,5-6	15 cm	30° 45° 60° 75° 90°	50 mm/s
<b>Coques de noix broyées Auer GmbH®</b>	0,45-0,50 g/cm <sup>3</sup>	0,45-0,8 mm	inconnue	0,042 kg/min	3,5-4			

**Tableau 13 :** Paramètres appliqués selon type de nettoyage. La vitesse de sublimation des micropellets est de : 0,17-0,22 kg/min.70

### 5.2.2. bras-robot, paramètres

Afin d'automatiser les essais et les rendre le plus reproductible possible un bras-robot modèle Stäubli TX60 (voir figure 79) a été employé. Une adaptation mécanique a été réalisée (voir annexe A21 et 22) afin de réaliser le montage du pistolet de nettoyage sur l'extrémité du bras :



<sup>66</sup> Krieg M. p.24, pas d'indication de la part de Zeintra

<sup>67</sup> À déterminer précisément avec caméra haute vitesse, information obtenue récemment par l'entreprise Zeintra

<sup>68</sup> À déterminer précisément avec caméra haute vitesse

<sup>69</sup> La mesure a été effectuée pour l'appareillage Polarjet utilisé dans le cadre de notre projet (Polarjet 1600). Le débit a été déterminé en mesurant la masse de glace consommée par unité de temps.

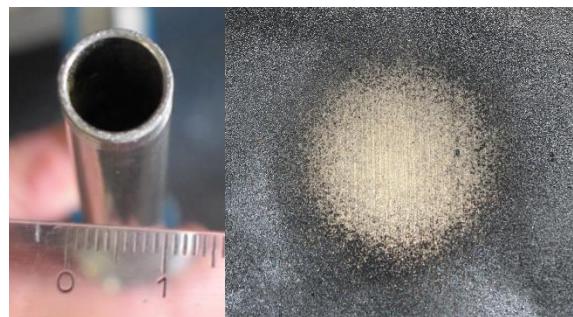
<sup>70</sup> Pour déterminer la vitesse de sublimation nous avons simplement effectué une mesure de la masse à intervalles réguliers durant quelques minutes en utilisant le système d'alimentation Polarjet (trémie)

**Figure 78 et 79:** Modèle 3D du dispositif de nettoyage automatisé, montage de la buse sur l'extrémité du bras robot

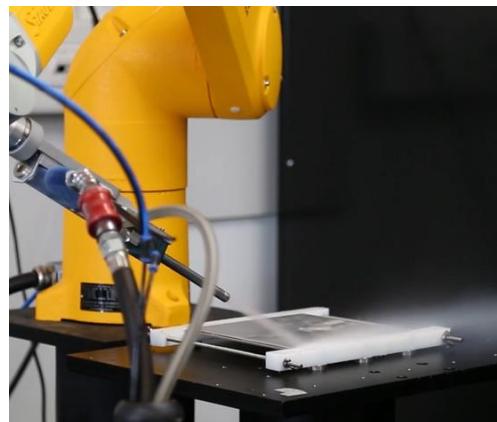
*Orientation de la buse par rapport aux coupons d'essais*

La buse a été orientée de manière perpendiculaire par rapport aux traces de satinage durant les essais afin de favoriser une usure des reliefs, voir figures 82 et 85-86.

De plus, le parcours de nettoyage est amorcé légèrement en dehors des bords des éprouvettes. Durant le parcours, la buse se décale de 10 mm ce qui permet de garantir un recouvrement de surface. En effet, le cône de projection est pratiquement cylindrique par rapport à la sortie de buse (diamètre de la buse 10 mm)<sup>71</sup>. Ce paramètre a pu être déterminé par des essais d'enlèvement d'un film de peinture acrylique noire (voir figures 80 et 81). Les zones de peinture dégagées présentent un diamètre supérieur à 10 mm.



**Figures 80 et 81 :** Ouverture de la buse /cône de projection obtenu par nettoyage cryogénique



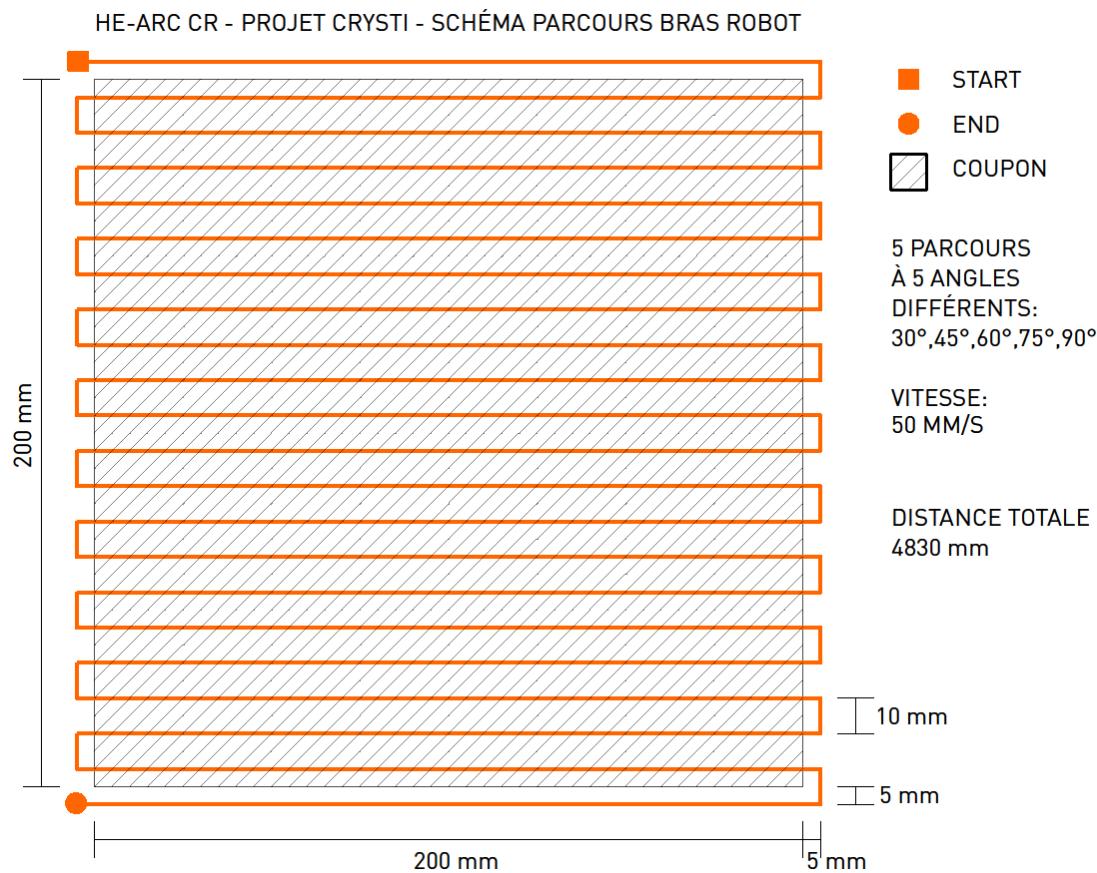
**Figure 82 :** En cours de nettoyage à la glace sèche

L'automatisation des essais permet également de travailler avec une vitesse de nettoyage constante. Cette dernière doit être suffisamment lente afin d'assurer un contact de surface suffisant avec les pellets incidents

---

<sup>71</sup> Il est également prévu lors de tests préalables complémentaires de mesurer exactement le cône de projection en mode statique à 90° de la buse

(recouvrement de surface) et tenir compte des conditions réelles d'application. La vitesse a été fixée à 50 mm/s en se basant sur les tests effectués au préalable à la fondation HAM, voir figure 83



Dans le cas des coupons poli miroir, le balayage complet a été effectué en 3 passages de la buse dans le parcours.

### 5.2.3. Support de nettoyage, montage des éprouvettes

L'objectif a été de construire un support de nettoyage qui permette de nettoyer quatre grandes éprouvettes (10 x 10 cm) à la fois afin de reproduire une surface plus grande (20 x 20 cm) à nettoyer. Les éprouvettes ont dû être fixées de manière à pouvoir résister à la pression de nettoyage lors des essais.

Un support métallique (conducteur thermique) a été privilégié afin de favoriser une répartition homogène de la température. Un métal peu sensible à la corrosion comme l'acier inoxydable a été retenu.

Afin d'éviter une répartition hétérogène de la température liée à la présence d'un cadre non continu, mais aussi afin de s'adapter à des dimensions de coupons pouvant très faiblement varier, un matériau de cadre non conducteur et légèrement souple a été privilégié.

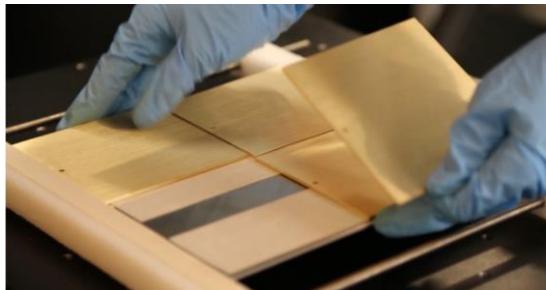
Etant donné que ce matériau devait être chimiquement inerte et pouvoir s'adapter à des températures faibles, un polyéthylène de haute densité a été retenu pour la fabrication d'un cadre.

De plus, les coupons devaient affleurer au niveau du cadre afin de permettre à l'abrasif de s'évacuer aisément sur les parties latérales (éviter risques de turbulences).

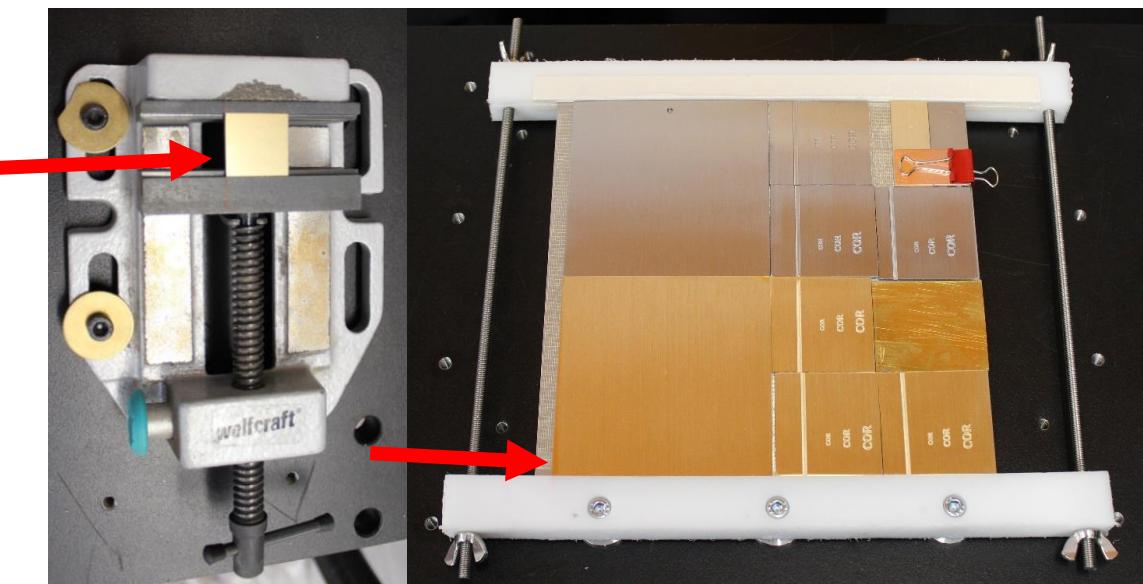
De premiers essais préalables ont été réalisés avec des plaques d'aluminium de taille identique aux plaques test (10 x 10 cm) afin de tester le dispositif de montage. Il s'avère que la pression était suffisamment forte pour défragiliser l'ensemble. C'est pourquoi le choix a été fait de sécuriser de manière supplémentaire les éprouvettes par un adhésif double-face qui a été renouvelé pour chaque série nettoyée, voir figure 84.

Le calage des coupons gravés 5 x 5 cm à l'emplacement du témoin (conservé à part) a été réalisé à l'aide de coupons en laiton. Dans le cas des coupons 2 x 5 cm, un cache réalisé avec un coupon en cuivre a été fixé sur la zone témoin inférieure à l'aide d'une pince métallique (la zone de contact entre le cache et les coupons est constituée d'un film de protection en matière synthétique).

Le montage des coupons de taille réduite poli miroir a été réalisé à l'aide d'un étau qui a été vissé sur la platine du socle du robot. En raison des tailles légèrement divergentes, les coupons ont été soumis un par un au cycle de nettoyage. Un trait de repérage a été marqué sur le rebord de l'étau afin de positionner les coupons par rapport au parcours programmé.



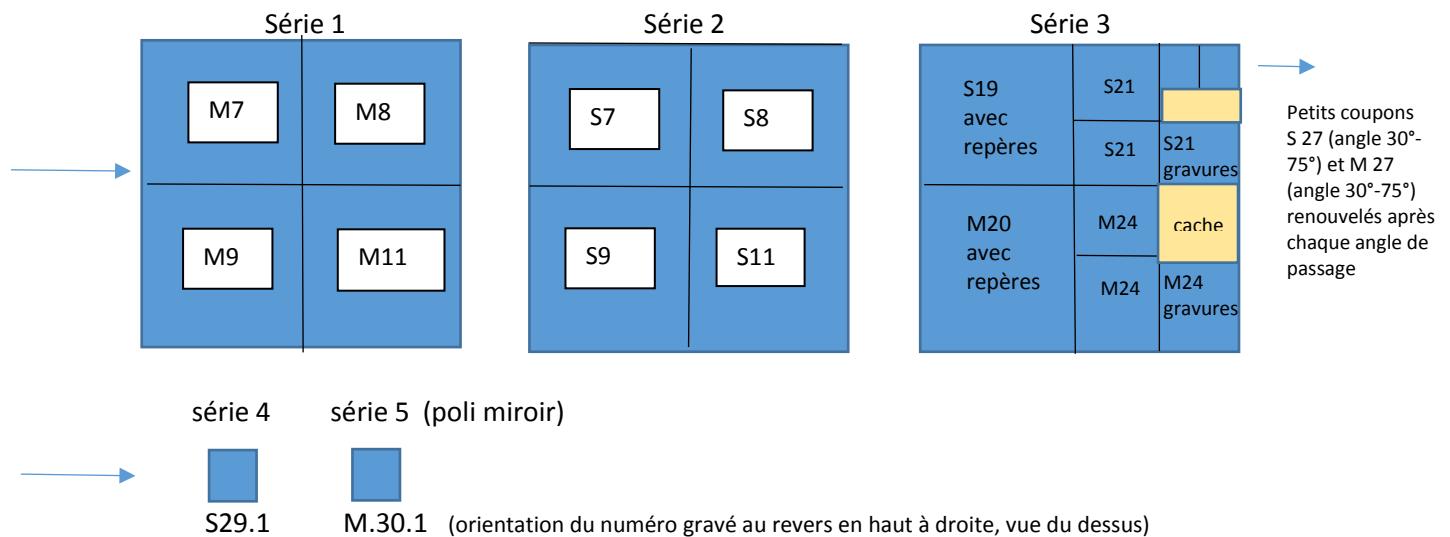
**Figure 84 :** essais préalables de mise en place des coupons sur le support avant collage au ruban adhésif double-face



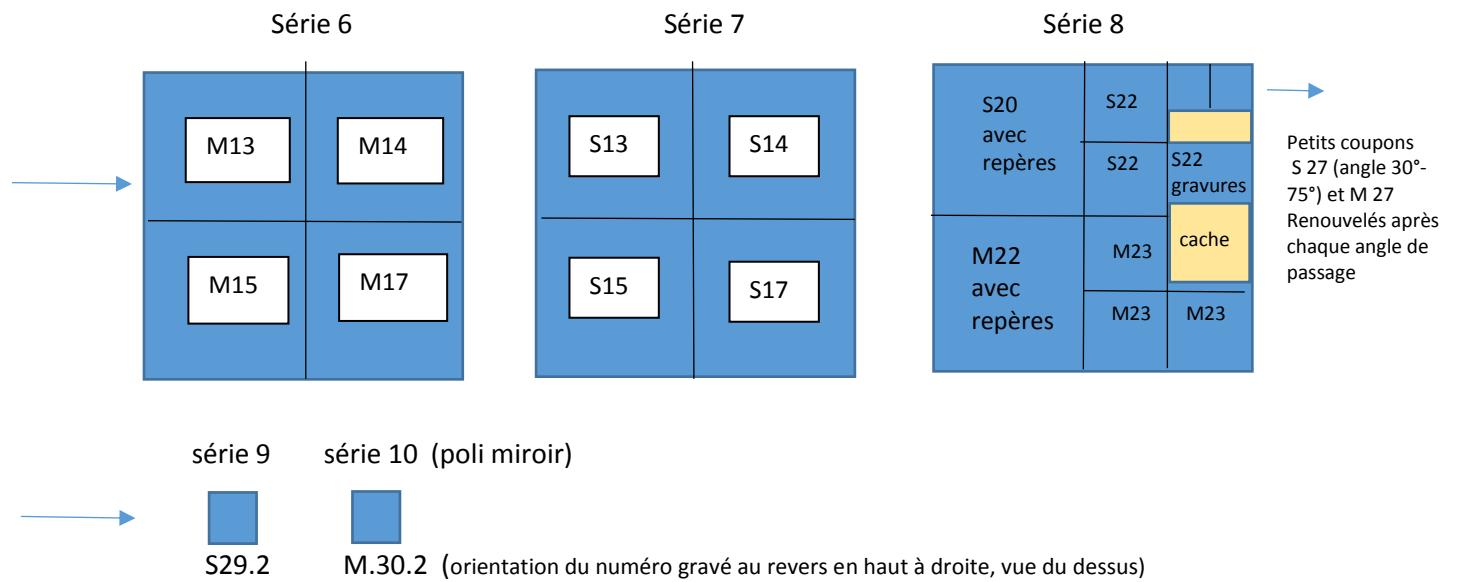
**Figure 85 et 86 :** Montage des coupons poli miroir (séries 4-5 et 9-10)/ montage des plaques satinées et gravées (série 3 et 8). Flèche rouge : orientation de la buse de nettoyage par rapport aux substrats d'essai

### Plan de montage des coupons sur le support de nettoyage

#### Nettoyage cryogénique



#### Nettoyage à l'abrasif végétal



**Figure 87 : récapitulatif du phasage des essais**

#### **Gestion de la condensation**

Les essais de nettoyage *in situ* sur des canons de la fondation HAM ont démontré qu'une condensation gênant la lisibilité se forme facilement lors du traitement. Dans le cadre des tests elle pourrait engendrer des phénomènes de corrosion et gêner l'exploitation des données par profilométrie par la suite. Il est proposé (comme en conditions réelles), d'utiliser un foehn après nettoyage afin d'assécher la surface avant le reconditionnement des coupons.

### 5.3. Phasage des essais

Le nettoyage cryogénique a été conduit en premier pour les raisons suivantes :

- Utiliser la glace sèche livrée le matin même le plus vite possible
- En raison de l'installation d'une cabine de sablage pour les tests avec l'abrasif (pas de perte de temps entre les deux phases de test liée au rangement et nettoyage du dispositif).

Les essais à la glace ont été réalisés pendant la matinée et les essais par projection d'abrasif végétal l'après-midi.

#### 5.3.1. Dispositif d'essai

##### 5.3.1.1. Pression, alimentation en abrasif, climat

- Le climat a été suivi par un enregistreur climatique Testo 503 qui a été positionné sur une table à environ un mètre du dispositif de nettoyage. La température et l'hygrométrie avant la mise en marche des essais cryogénique sont respectivement de 23,7°C et 38 % H.R.
- On note globalement une chute de l'hygrométrie depuis le début et la fin de la matinée (variation maximum d'H.R. de 40. 60 à 27.60 %) avec des variations intermédiaires et une légère hausse de température avec le début des essais (variation de 1°C maximum).
- Pour les essais cryogéniques, un peu plus de 2 boites de 22 kg de micro-pellets ont été employées.
- Les appareillages de nettoyage ont pu être alimentés tout au long du nettoyage (réservoir accessible pendant l'envoi de l'abrasif) afin de garantir un flux continu.
- La pression a été réglée au préalable au niveau du manomètre monté directement sur la conduite d'air (raccord 1 pouce  $\frac{3}{4}$ ) et pendant l'actionnement de la gâchette du pistolet. Il a néanmoins été constaté pendant les essais que la pression pouvait chuter de 0,5 bar. La longueur du tuyau qui relie le manomètre et la conduite d'air à l'appareil de nettoyage est de trois mètres.

##### 5.3.1.2. Construction de la cabine de sablage

Une enceinte la plus hermétique possible (à l'aide de bâche de peinture et de l'adhésif) a été construite autour du bras-robot afin de limiter au maximum la diffusion de l'abrasif végétal dans l'environnement, voir figure 88.



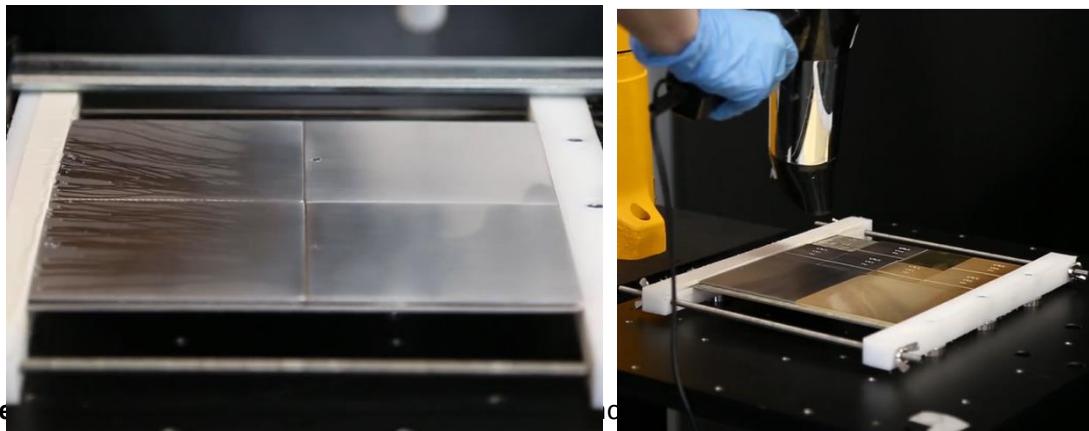
**Figure 88 :** Vue d'ensemble de la protection

### 5.3.1.3. Séchage, traitement, conditionnement des coupons après nettoyage

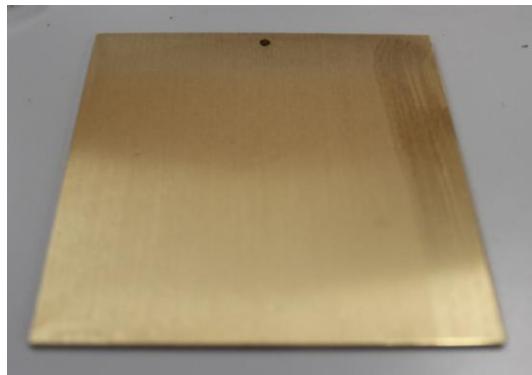
Les revers en contact avec l'adhésif double-face ont été nettoyés à l'aide d'un papier imbibé d'acétone afin de ne pas contaminer les sachets de conditionnement en polyéthylène. Les coupons ont été reconditionnés à la fin de la journée d'essai afin de garantir une élimination de toute humidité résiduelle (liée à la condensation lors du nettoyage cryogénique), voir figures 89 et 90.

Dans le cas des coupons traités par micro-sablage, des résidus poussiéreux, mais également des résidus plus fortement incrustés dans les traces de satinage ont été observés. Les résidus les moins adhérents ont été essuyés doucement, dans un premier temps à sec avec du papier absorbant (un passage), puis avec un papier imbibé d'acétone, voir figure 91

Des tests effectués à l'air comprimé étaient peu efficaces pour l'enlèvement des résidus incrustés étant donné qu'un voile mat subsistait



**Figure 89 :** Nettoyage des coupons par air comprimé et essuyage avec un papier absorbant après nettoyage



**Figure 91 :** Plaque après projection d'abrasif végétal en cours d'essuyage à sec

#### 5.3.1.4. Conclusions, limites

- La journée d'essai s'est déroulée de 7.30 à 19.30. Le temps nécessaire au bon déroulement des essais n'a pas permis d'inclure des observations plus précises après chaque passage de buse (au microscope par exemple).
- Lors des essais, la taille exacte des particules de glace sèche incidente et leur vitesse incidente était inconnue<sup>72</sup>
- Une taille de particules identiques aurait été plus adaptée pour la comparaison. Si la taille de 0,2-03 mm pour les micro-pellets est confirmée, un abrasif de taille équivalente de la gamme aurait probablement été plus intéressant.
- Seul un examen visuel simple *in situ* a pu être effectué après chaque passage.
- Le montage des coupons aurait pu être amélioré grâce à un système de fixation des coupons sur la table du bras robotisé en utilisant un système de vacuum. Ceci permettrait une meilleure stabilité des coupons.
- Il serait intéressant d'observer l'évolution de la température des coupons sous l'effet du nettoyage cryogénique au moyen d'une caméra thermique, ce qui n'a pas été effectué dans le cadre de ces essais. Ceci permettrait aussi de mieux caractériser le flux de micro-pellets incident.

#### 5.3.2. Rinçage des éprouvettes nettoyées par projection d'abrasif végétal

Compte-tenu des résidus de sablage encore trop importants, les plaques ont été nettoyées en faisant couler de l'éthanol en plan incliné sur les plaques (le long des traces de satinage) pour être absorbé à l'arrivée sur du papier. Des prises de vue ont été réalisées dans ces conditions malgré la présence encore de résidus.

Dans un premier temps, un rinçage à l'eau n'avait pas été envisagé compte-tenu du fait que les coupons allaient servir également au vieillissement artificiel. D'autre part, il s'avère que le rinçage à l'eau semble représentatif de la pratique de restauration. Ce constat et le fait que dans cet état les plaques n'étaient pas exploitables pour les observations au MEB, a conduit à un second traitement détaillé dans le chapitre suivant.

---

<sup>72</sup> Selon M. Krieg (2008) la vitesse des pellets de glace sèche est équivalente à celle de l'air comprimé à la sortie de la buse

## 5.4. Essais complémentaires en mode statique en atelier

### 5.4.1. Dispositif d'essai, montage

Des essais complémentaires ont été mis en place afin d'étudier si des pressions inférieures à 6 bar (paramètre constant choisi pour les essais automatisés) peuvent impacter la surface. Il a été choisi de soumettre des coupons de petites tailles à des pressions de 2/3/4/5 et 6 bar. Ces essais ont été réalisés en mode statique avec une buse de nettoyage orientée à 90° afin de s'affranchir du paramètre supplémentaire de l'angle de nettoyage.

Le cache permettant de localiser la zone de nettoyage sur le coupon a été couvert d'un ruban adhésif isolant afin d'éviter un contact direct entre le cuivre du cache et la surface métallique à nettoyer.

Le coupon a été ensuite monté dans un étau, ce qui a permis de positionner à la fois le coupon d'essai et le cache qui lui est superposé, voir figures 92 et 93



**Figures 92 et 93 :** Vue d'un coupon monté avec le cache sur l'étau / vue de revers isolé au ruban adhésif de deux caches

La buse de nettoyage a été montée à l'aide d'une potence de laboratoire de manière à être orientée à 90° par rapport au coupon d'essai. L'étau a été positionné en-dessous de manière à ce que l'orifice dans le cache soit dans l'axe de la buse de nettoyage, voir figure 94.



**Figure 94 :** dispositif de montage de la buse**5.4.2. Paramètres d'essais appliqués**

Nettoyage effectué avec l'appareil Polarjet 1600	Densité des particules	Diamètre des particules	Vitesse particules	débit	Pression appliquée (bar)	Distance surface	Angle	Vitesse	Durée du nettoyage
<b>Micropellets « neige » Polarjet®</b>	1,5 g/cm <sup>3</sup> (? <sup>73</sup> )	0,25-0,30 mm? <sup>74</sup>	? <sup>75</sup>	0,69-1,026 kg/min	2-3-4-5-6	15 cm	90°	mode statique	30 sec
Coques de noix broyées Auer GmbH®	0,45-0,50 g/cm3	0,45-0,8 mm	?	0,042 kg/min	2-3-4-5-6				

**Tableau 14 :** récapitulatif des paramètres d'essais<sup>73</sup> Krieg M. p.24, pas d'indication de la part de Zeintra<sup>74</sup> À déterminer précisément avec caméra haute vitesse, information obtenue récemment par l'entreprise Zeintra<sup>75</sup> À déterminer précisément avec caméra haute vitesse

5.5. Modes d'évaluation sélectionnés selon type d'éprouvettes, principes et mise en œuvre

Type d'éprouvettes	Méthode d'évaluation (avant /après nettoyage)	Paramètre d'évaluation
<b>Plaques 10X10 cm satinées</b>	-observation visuelle	Prises de vues
	-microscopie optique	- X50 / X200 (3 zones par plaque)
	-MEB-EDS	- <b>laiton</b> - 1ere plaque : 3 zones avec 3 grossissements (X1000/X3000/X10 000) Seconde et troisième plaque : 1 zone avec 3 grossissements (X1000/X3000/X10 000) - <b>acier</b> – 3 zones par plaques avec 2-3 grossissements (X430/X5000 et X2700/7000)
	-profilométrie	- 3 zones par plaque
	-Essais de mouillabilité	- 6 mesures par plaque
<b>Plaques 10X10 cm satinées et présentant des repères sous forme d'empreintes</b>	-observation visuelle	Prises de vues
	-MEB-EDS	<b>laiton</b> - X430 / X 3000 (10 zones par plaque) <b>acier</b> - X430 / X 5000 (10 zones par plaque)
	-MEB-EDS après vieillissement artificiel	- laiton : sur échantillon environ 2X5cm ; imagerie électrons secondaires et rétrodiffusés Deux témoins et une éprouvette de chaque série X100 /environ X400 (zones d'analyses)
	-loupe binoculaire et microscopie optique après vieillissement	Gross. X8 et X322 / X100 et X200
	-profilométrie	- Une zone identique par plaque
<b>Coupons d'environ 2X3 cm, finition poli miroir</b>	-Loupe binoculaire	X 20 / X 63 (sur l'acier uniquement)
	-MEB-EDS	- chaque plaque 1 zone, X150 et X5500 (SE et BSE)
	-essais de dureté Vickers	- Charges appliquées : 1/5/50/101 mN (3-5 mesures par charges)
	-Test de mouillabilité	Goutte, vol. 1 µL, mesure des diamètres
<b>Coupons 5X5 cm finition satinée gravés « R »</b>	-observation visuelle	Vue d'ensemble et de détail
	-microscopie optique	- X121 /X217
	-MEB-EDS	-angle d'observation 45°, X120/X500 (2 images par plaque)

<b>Coupon 2X5 cm</b>	-observation visuelle	Vue d'ensemble et de détail
	-microscopie optique	- X50 / X200 (3 zones par plaque) et une zone témoin

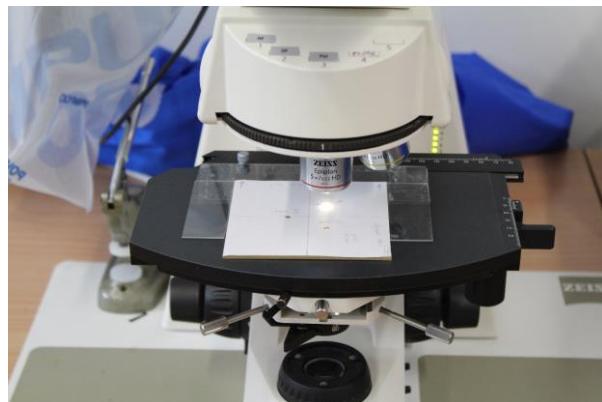
Tableau 12 : Récapitulatif des modes d'évaluation employés avant et après nettoyage.

### 5.5.1. Microscopie optique

Les observations en microscopie optique ont été effectuées avec le modèle Olympus SZ61 en lumière blanche. Les prises de vue ont été effectuées avec deux grossissements différents : X50 et X200

Sur les plaques M7-M15 et plaques S7-S15 satinées (10 X 10cm), un cache en papier perforé a été appliqué en surface afin de se résister sur une zone similaire de la plaque avant et après nettoyage. Des perforations circulaires (diamètre environ 0,5 cm) numérotées (zone A/B/C) ont été utilisées pour le repérage.

En ce qui concerne les coupons de plus faible taille (2 X 5 cm), un repérage n'a pas été effectué, voir figure 70.



**Figure 70 :** Vue d'ensemble du dispositif avec cache

### 5.5.2. Essais de dureté Vickers

#### Principe<sup>76</sup>

Les mesures ont été effectuées avec l'appareillage Nanon Hardness Tester de la société CSEM Instruments.

Son principe consiste à enfoncez une pointe de géométrie connue dans le matériau, sous l'application d'une charge. Dans le cas d'un essai de dureté Vickers, il s'agit d'une pyramide en diamant.

<sup>76</sup> Ref. : Nicholas Randall, caractérisation de matériaux, la nanodureté bénéficie du microscope à force atomique. In : MESURES 732 - FEVRIER 2001, pp.66-68

La surface de l'empreinte d'indentation est directement reliée à la dureté du matériau ; en la mesurant avec un microscope optique, il est donc possible d'obtenir la dureté. Le Nano Hardness Tester combine la tête de mesure de nanoindentation avec un microscope à force atomique (AFM). La dureté du matériau est testée par application d'une charge normale croissante. Lorsque la charge maximum programmée est atteinte la force normale est relâchée jusqu'à la relaxation partielle ou complète du matériau. Avec cet appareil des zones d'indentation inférieures à 1 micron peuvent être créées

La procédure, qui peut être effectuée de façon répétitive, permet de dresser une courbe représentant la charge appliquée en fonction de la profondeur de l'empreinte.

Cette courbe, caractéristique de la nature mécanique du matériau examiné, permet notamment de déterminer la dureté et le module d'Young.

La dureté s'exprime en effet en fonction de la charge appliquée par l'indenteur et de la surface indentée, suivant la formule: Dureté = Charge appliquée / Aire de contact

La dureté s'exprime donc en pascals (Pa). Le module d'Young, qui caractérise les propriétés élastiques des matériaux, est quant à lui obtenu à partir de la tangente à la courbe de décharge.

La mesure de dureté Vickers se fait avec une pointe pyramidale normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre faces égal à 136°. L'empreinte a donc la forme d'un carré ; on mesure les deux diagonales d1 et d2 de ce carré à l'aide d'un appareil optique. On obtient la valeur d en effectuant la moyenne de d1 et d2. C'est d qui sera utilisé pour le calcul de la dureté. La force et la durée de l'appui sont également normalisées<sup>77</sup>, voir figures 71 -73.

#### Valeurs indiquées:

$H_{it}$  : dureté d'indentation /de pénétration= division de la force appliquée par l'aire de surface de pénétration projetée sur la surface du spécimen ; il s'agit d'une mesure de dureté en MPa qui est transformée par la suite en valeur Vickers équivalente en fonction de la géométrie de l'indenteur (différence 9,81 environ)

$H_p$  : déformation plastique, résiduelle après enlèvement de la charge

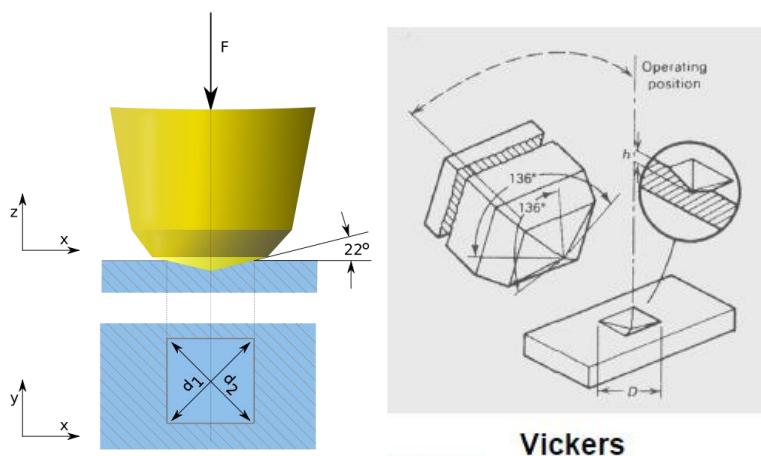
$H_m$  : profondeur de pénétration maximale

O&P : Oliver & Pharr<sup>78</sup>

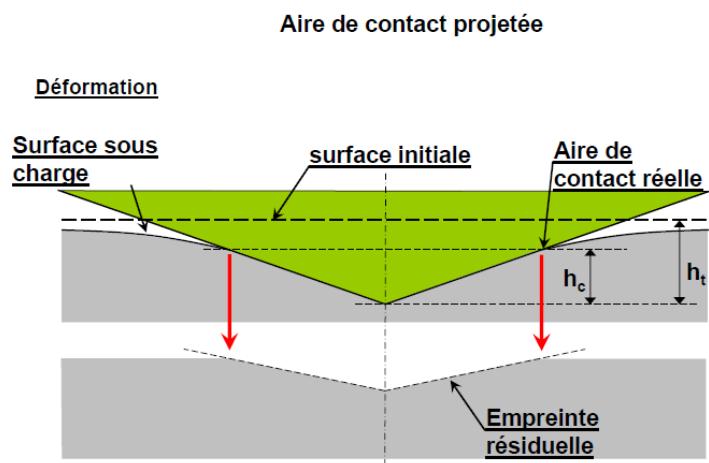
---

<sup>77</sup> « Vickers-path-2 » par Vickers-path.svg: Original uploader was User A1 at en.wikipedia(Original text : User A1 (talk))derivative work: Nerdture (talk) — Vickers-path.svg. Sous licence CC BY-SA 3.0 via Wikimedia Commons - <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Vickers-path-2.svg#/media/File:Vickers-path-2.svg>

<sup>78</sup> Oliver W.C., Pharr G.M., An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. In: Mater Res., vol.7, n°6, juin 1992, pp. 1564-1583



Figures 71 et 72 : représentation schématique des essais de dureté Vickers



Figures 73 : représentation schématique des essais de dureté Vickers

#### Mise en œuvre sur les éprouvettes :

Les mesures de dureté ont été effectuées avec quatre charges différentes (1/5/50/101 mN) et cinq mesures par charge sur les polis-miroir avant et après nettoyage (coupon n°1 nettoyé par cryogénération et coupon n°2 nettoyé par projection d'abrasif végétal).

*Dans le cas d'une nano-indentation la profondeur d'indentation doit être suffisamment supérieure à la rugosité Ra afin de limiter l'influence de la rugosité de surface. Elle doit être au moins 20% supérieure à la rugosité de surface, ce qui explique la limite de ces essais afin de caractériser la surface de manière précise<sup>79</sup>.*

Il n'a pas été envisagé de réaliser des mesures de nano-dureté sur des coupes transversales, étant donné que certaines phases sont de l'ordre du micron et que l'appareil NHT (voir figure 74), ne peut assurer un déplacement suffisamment précis (limite de précision).

<sup>79</sup> Philippe Kempé, principes généraux en indentation, scratch et tribologie, CSM instruments



**Figure 74 : Appareil NHT**

### 5.5.3. Imagerie en électrons secondaires et en électrons rétrodiffusés

L'imagerie a été obtenue avec l'appareillage Jeol JSM-6400

L'imagerie en électrons secondaires permet d'obtenir une information morphologique, alors que l'imagerie obtenue à partir d'électrons rétrodiffusées met en évidence les contrastes chimiques du matériau observé.

Les grossissements indiqués sont le grossissement nominal du MEB, qui était calculé pour une reproduction sur polaroïd 4x3 pouces (soit environ 10cm sur le long côté de l'image). Ce grossissement nominal est utilisé comme repère pour refaire le même grossissement d'une image à l'autre. Il faut toutefois se fier au « micro-marqueur » indiqué sur les images : il permet de recalculer le grossissement réel en fonction de la taille d'impression ou d'affichage.

**Mise en œuvre** : en ce qui concerne les plaques satinées sans repères, l'examen a été effectué avant /après nettoyage sur des zones sélectionnées de manière aléatoire. Il faut néanmoins retenir que l'examen a toujours été effectué sur le même périmètre central d'environ 1 cm<sup>2</sup> étant donné que la taille de la plaque ne permet pas de visualiser d'autres zones.

### 5.5.4. Mesures profilométriques

Les mesures profilométriques ont été réalisées avec un microscope confocal LEICA DCM 3D (voir figure 75). L'appareil présente une haute résolution jusqu'à 0,1 nm<sup>80</sup>.

**La microscopie confocale** réalise des images de très faible profondeur de champ ou « sections optiques ». En positionnant le plan focal de l'objectif à différents niveaux de profondeur dans l'échantillon et en éliminant toute la lumière provenant des points hors focus, il est possible de réaliser des séries d'images à partir desquelles une représentation tridimensionnelle de l'objet peut être obtenue.

---

<sup>80</sup> <http://www.leica-microsystems.com/fr/produits/microscopie-optique/industriel-et-materiaux/microscopes-droits/informations-detaillées/product/leica-dcm-3d/>

**L'interférométrie** est basée sur la séparation d'un faisceau lumineux en deux parties, l'une amenée sur la surface de l'échantillon et l'autre sur un miroir de référence ; la recombinaison des faisceaux réfléchis lorsque l'échantillon est à la distance focale donne une figure de franges d'interférences

**Principe :** Un microscope confocal est un microscope optique qui a la propriété de réaliser des images de très faible profondeur de champ (environ 400 nm) appelées « sections optiques ». En positionnant le plan focal de l'objectif à différents niveaux de profondeur dans l'échantillon, il est possible de réaliser des séries d'images à partir desquelles on peut obtenir une représentation tridimensionnelle de l'objet. L'objet n'est donc pas directement observé par l'utilisateur ; celui-ci voit une image recomposée par ordinateur<sup>81</sup>. On éclaire la surface non plus par un faisceau de lumière blanche (lampe 10), mais par un faisceau laser, concentré par une lentille (identique avec l'objectif 11 dans le cas du schéma ci-dessus), qui balaie la surface en positionnant un sténopé (pinhole en anglais) devant le détecteur (28), dans un plan focal conjugué au plan focal de l'objectif (plans confocaux). De cette manière, seuls les photons provenant du plan focal passent le sténopé et participent à la formation de l'image, d'où le nom « confocal » (synonyme de monofocal).

La lumière provenant des plans adjacents (floue) est arrêtée par les bords du trou. Il est ainsi possible d'obtenir une coupe optique nette correspondant uniquement au plan focal. En faisant varier ce plan on obtient une succession de coupes donnant des informations nettes et précises dans les trois dimensions de l'objet observé.



**Figure 75 :** Vue d'ensemble du microscope confocal à l'IMA

Les filtres gaussiens appliqués sont issus des technologies numériques. Ils évaluent les composantes de rugosité et d'ondulation en un seul filtrage sans introduire de déphasage.

#### **Le Profil Primaire<sup>82</sup>**

Profil issu du profil brut après application du filtre de longueur d'onde courte ls qui sépare les composantes de rugosité des composantes d'onde encore plus courtes (arrachements) présentes sur la surface et après optimisation aux moindres carrés qui redresse le profil brut. Il est la base du traitement numérique du profil au moyen d'un filtre de profil et du calcul des paramètres.

#### **Le Profil d'ondulation**

Profil dérivé du profil primaire par application successive des filtres de profil If et Ic supprimant ainsi les composantes de très grande longueur d'onde à l'aide du filtre de profil If et les composantes de faible longueur d'onde à l'aide du filtre de profil Ic. Ce profil est intentionnellement modifié et sert de base à l'évaluation des paramètres d'ondulation.

<sup>81</sup> [https://fr.wikipedia.org/wiki/Microscope\\_confocal](https://fr.wikipedia.org/wiki/Microscope_confocal)

<sup>82</sup>

### Le Profil de Rugosité

Profil dérivé du profil primaire par suppression des composantes de grande longueur d'onde (ondulation) en appliquant le filtre de profil lc qui sépare les composantes de rugosité des composantes d'ondulation. Ce profil est intentionnellement modifié et sert de base à l'évaluation des paramètres de rugosité.

**Dans le cadre de l'étude présente, différents filtres ont été appliqués en fonction des données à traiter**

*Ainsi, dans le cas des mesures obtenues sur les éprouvettes satinées sans repères des filtres allant de 25 à 8 µm ont été appliqués. Finalement, c'est le filtre le plus faible de 8 µm (permettant ainsi d'évaluer les microrugosités inférieures à cette valeur) qui a permis d'établir des comparaisons pertinentes d'une plaque à l'autre (sans tenir compte des paramètres de forme et d'ondulation).*

*La fenêtre d'observation présente ici les dimensions suivantes : 254,64x190,90 µm (L'échelle d'observation correspond environ à la taille d'un cheveu).*

*La précision de la mesure est de l'ordre de 99,6 % des points de surface qui sont mesurés (les pentes trop fortes ne sont pas mesurées, l'angle limite dépend de l'ouverture numérique de l'appareil)*

*Il est possible de réaliser autant de profils que de pixels présents sur une image (latéraux par ex., ici ce sont environ 576 lignes qui sont tirés pour une image et qui permettent d'obtenir une moyenne)*

*Les microrugosités de surface étudiées correspondent ici à des irrégularités présentes sur les rayures liées à l'usinage (il ne s'agit pas de la profondeur globale de la traces d'usinage).*

*On peut déduire que l'ondulation ne sera pas impactée lors du nettoyage si les microrugosités ne le sont pas.*

*Les différentes options de traitement de données sont les suivantes :*

- *Option »retouchée » : permet d'éliminer les anomalies*
- *Option « filtre débruiteur » lié au microscope confocal*
- *Option « redressé » : redressement selon moyenne général de l'échantillon*

*Dans le cas des éprouvettes repérées, les profils bruts ont été exploités puisqu'il s'agit d'observer exactement la même zone avant et après nettoyage.*

*Dans le cas des mesures profilométriques effectuées sur les empreintes d'objets, différents traitements des données ont été nécessaires (dont l'inversion de l'image en négatif et le traitement de trop grandes hétérogénéités comme des piqûres de corrosion qui peuvent influencer les données de manière considérable, comme par ex. la rugosité moyenne). En raison de la taille importante des zones mesurées (de l'ordre de 2 mm<sup>2</sup>), un filtre de taille plus importante a été appliqué (0,8 mm) afin d'obtenir une information plus globale quant à la rugosité des surfaces.*

***Enfin, afin de pouvoir établir des comparaisons concernant la rugosité des objets et celles de éprouvettes d'essai, des fiches de comparaison ont été établies à partir des profils non filtrées (ou avec filtration de la forme pour les empreintes qui ne sont pas toujours parfaitement planes comme les éprouvettes)***

### 5.5.5. Essais comparatifs de mouillabilité

#### Principe

La qualité du mouillage d'un liquide sur un solide est le degré d'étalement du liquide sur ce solide. On parle de mouillage total lorsque le liquide s'étale totalement, et de mouillage partiel lorsque le liquide forme une goutte

sur le solide, voir figure 76. Le type de mouillage (total ou partiel) est déterminé par le signe du coefficient d'étalement.

Selon l'échelle à laquelle est faite la modélisation, les mécanismes en jeu sont très différents. À l'échelle du millimètre, le moteur de l'écoulement est la gravité. Entre 100 µm et 1 mm, c'est la capillarité qui entraîne la goutte. Dans tous les cas, la viscosité du liquide freine le mouvement. C'est le terme de dissipation. À très petite échelle, ce terme de dissipation tend vers l'infini.

C'est ce qui rend très difficile la modélisation de la dynamique du mouillage. Si la dissipation tend vers l'infini, cela signifie qu'une gouttelette ne peut pas avancer ce qui est contraire à l'expérience quotidienne. Par conséquent, tous les modèles introduisent une coupure à l'échelle de quelques microns en dessous laquelle il faut prendre en compte d'autres phénomènes physiques (évaporation du liquide, interactions avec le solide...).

*Cas des métaux* : les surfaces métalliques « propres » (exempt de toute matière exogène, ce qui est rarement le cas) sont considérées comme étant hydrophiles. Dans ce cas, le mouillage est excellent avec un angle de contact proche de 0.<sup>83</sup>

Des gouttes d'eau déposées sur des surfaces métalliques mal nettoyées et de ce fait hydrophobes, tendent à former des angles de contact plus importants. L'angle de contact peut être mesuré par des méthodes optiques reflète directement la mouillabilité de surface<sup>84</sup>.

Si l'angle de contact est plus petit que 90°, le solide est dit mouillable, si l'angle de contact est plus grand que 90° le solide est dit non mouillable. Un angle de contact de 0° indique une complète mouillabilité.



**Figure 76 : Mouillabilité de surface**

On part du principe que le diamètre maximum du même volume de solution appliquée à la surface varie en fonction de la mouillabilité (le diamètre de la goutte augmente avec la mouillabilité).

### Mise en œuvre

Les gouttes ont été déposées sur les plaques à l'aide d'une micropipette Eppendorf (research, Physiocare Concept ; Ref. 1385316) et un embout doseur de 1 µL suite à des essais préalables (voir figure 77). En effet, ce dosage a permis d'obtenir des diamètres inférieurs à 1,8 mm et de s'affranchir de l'effet de gravité de la goutte

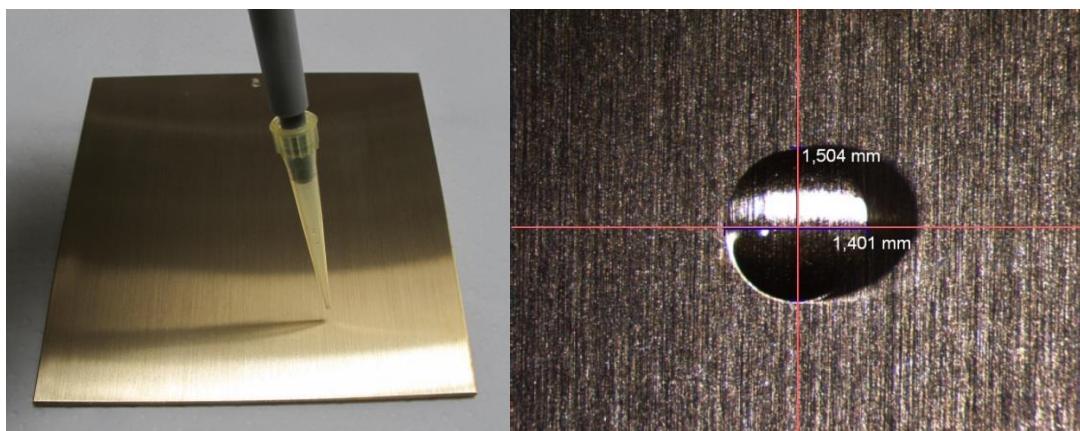
<sup>83</sup> M.E. Schrader, wettability of clean metal surfaces. In: Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 100, N°2, August 1984, pp.372-380

<sup>84</sup> Méthodes de mesures de l'angle de contact : mesure de l'angle de contact par un tensiomètre, détermination de l'énergie libre de surface et des composants polaires et disperses; mesure de la tension superficielle des liquides; calcul de l'adhésion et de la tension interfaciale (Krüss, interfacial chemical know-how for good wetting and bonding).

pendant son étalement. Six mesures ont été effectuées par plaque. Les zones ont été sélectionnées de manière aléatoire et espacées au moins de quelques mm.

Les essais ont été réalisés sur les plaques telles qu'elles ont été préparées pour le vieillissement artificiel (rinçage des plaques nettoyées par projection d'abrasif végétal au solvant et à l'eau déminéralisée)

Les plaques ont été positionnées au préalable sur le support plan d'une loupe binoculaire (Leica wild M10, éclairage Schott KL 2500 LED ; éclairage laiton « coarse 5% /acier coarse 10% ») La goutte d'eau distillée a été déposée après positionnement de la plaque sur le support et la plaque centrée sur l'écran du logiciel de prise de vue (Archimed®) à l'aide d'une mire tracée au préalable (et conservée en arrière-plan pendant la durée des essais). Les traces de satinage ont été systématiquement orientées de manière horizontale par rapport à l'objectif. Après avoir effectué la prise de vue, une ligne de mesure a été tirée au niveau des deux diamètres maxima de chaque goutte (voir figure 78).



**Figures 77 et 78 :** Réalisation des essais de mouillabilité

L'angle de contact n'étant pas mesurable avec les moyens à disposition, une évaluation des diamètres de chaque goutte a été effectuée, ces derniers étant –à volume égal de goutte- représentatifs de la mouillabilité de surface et pouvant être comparés.

#### Précision de la méthode :

La mesure de précision de cette méthode basée sur l'imagerie dépend des paramètres suivants :

- Planéité du support
- Distance constante entre le support et l'objectif (épaisseur des plaques comparables)
- Positionnement identique de la goutte au centre de l'écran
- Mesure effectuée de manière reproductible (« ligne de mesure » réalisée manuellement sur la goutte)

## 6. Mode d'évaluation et résultats avant/après nettoyage

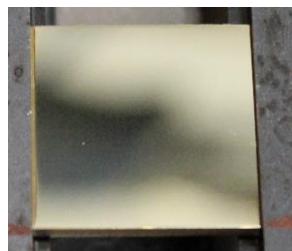
### 6.1. Observations générales lors des essais

Les surfaces (plaques et coupons poli miroir) ont été observées au fur et à mesure du processus de nettoyage (après chaque passage de buse correspondant à un angle incident différent). Des prises de vue ont été effectuées *in situ* avec un appareil Canon EOS 600 D et des vues d'ensemble avec un témoin non nettoyé ont été effectuées également (voir annexes A30-33).

*Nettoyage cryogénique* : Un aspect de surface légèrement plus mat de surface a été observé dès le premier passage à un angle de 30° sur les coupons poli miroirs en laiton. Une modification visuelle n'a pas été observée sur les coupons de même type en acier, figures 95 et 96. Néanmoins, cet aspect plus mat n'a pas pu être observé plus tard en positionnant les coupons à côté des témoins non nettoyés. Il est possible que cet aspect plus mat soit lié d'une part à la condensation qui a pu se former dans un premier temps à la surface lors du nettoyage cryogénique et d'autre part aux résidus de nettoyage lors de la projection d'abrasif végétal.



**Figure 95 :** Coupon acier poli miroir après nettoyage cryogénique (passage de la buse 90°)



**Figure 96 :** Coupon laiton poli miroir après nettoyage cryogénique (passage de la buse 45°)

Sur les finitions satinées (acier et laiton) aucune modification visuelle n'a été observée après les différents passages de la buse de nettoyage (voir figure 97). En revanche, une condensation particulièrement forte a eu lieu sur les supports en laiton.



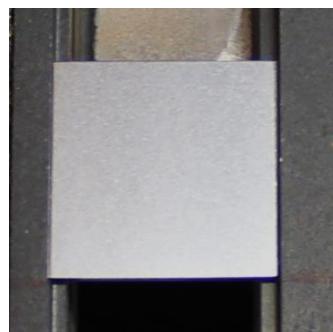
**Figure 97 :** Vue de détail des surfaces après nettoyage cryogénique : formation d'un léger voile de condensation sur l'acier

*Projection d'abrasif végétal :*

Sur tous les substrats d'essai, on remarque une modification de l'apparence de surface dès le premier passage de la buse sur tous les types de substrats. Il s'avère qu'il s'agit de résidus de nettoyage de l'abrasif végétal qui gênent la lecture de surface (voir figures 98-100).



**Figure 98 :** Vue de détail après nettoyage par projection d'abrasif végétal (passage 30°)



**Figure 99 :** Coupon acier poli miroir après nettoyage par projection d'abrasif végétal



**Figure 100 :** Vue d'ensemble des plaques nettoyées par projection d'abrasif végétal et témoin non nettoyé en bas à droite

## 6.2. Alliage cuivreux

### 6.2.1. Les plaques et coupons satinées sans repérage

#### 6.2.1.1. Microscopie optique

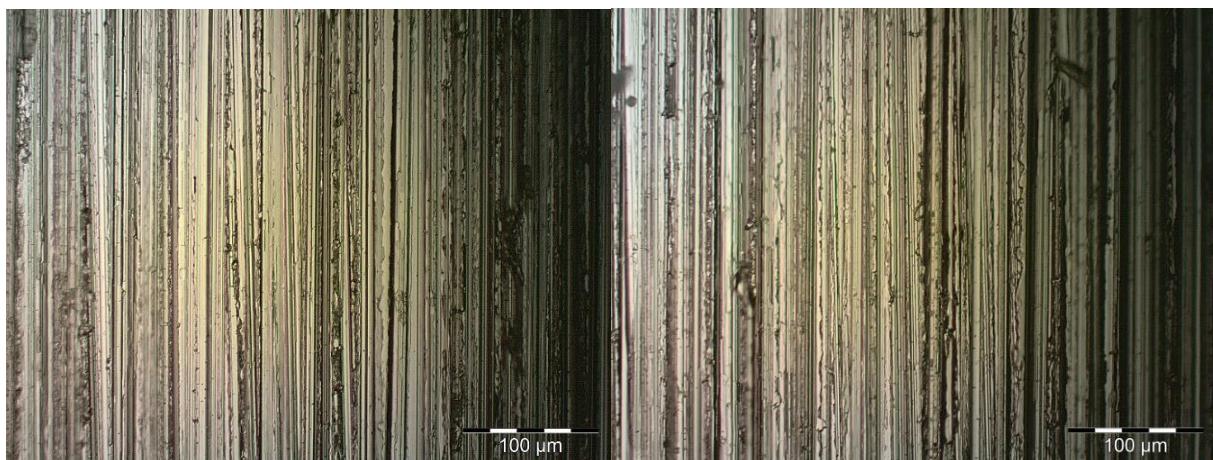
**Observations générales:** Les surfaces laiton se caractérisent par des sillons orientés de manière parallèle et régulière. On distingue par endroit des copeaux de matière repoussés sur les côtés des sillons. En comparaison les surfaces acier semblent présenter un grain plus fin et des sillons orientés de manière moins régulière (confirmer par les mesures de rugosités moyennes, voir chapitre 3.2.5.).

#### Plaques satinées (10 x 10 cm), voir annexes A 34 et 35

L'imagerie obtenue en microscopie optique avant et après nettoyage sans repérage préalable de zones particulières sur les plaques et coupons ne permet pas de tirer de conclusion quant au caractère invasif ou non des méthodes de nettoyage (On peut surtout déduire que la modification potentielle du matériau doit être très faible). Les données sont difficilement exploitables en raison de l'hétérogénéité originale du satinage. En effet, une zone non nettoyée peut paraître de ce fait plus rugueuse et accidentée qu'une zone qui aura été nettoyée et vice-versa sans qu'un lien direct puisse être établi avec le nettoyage.

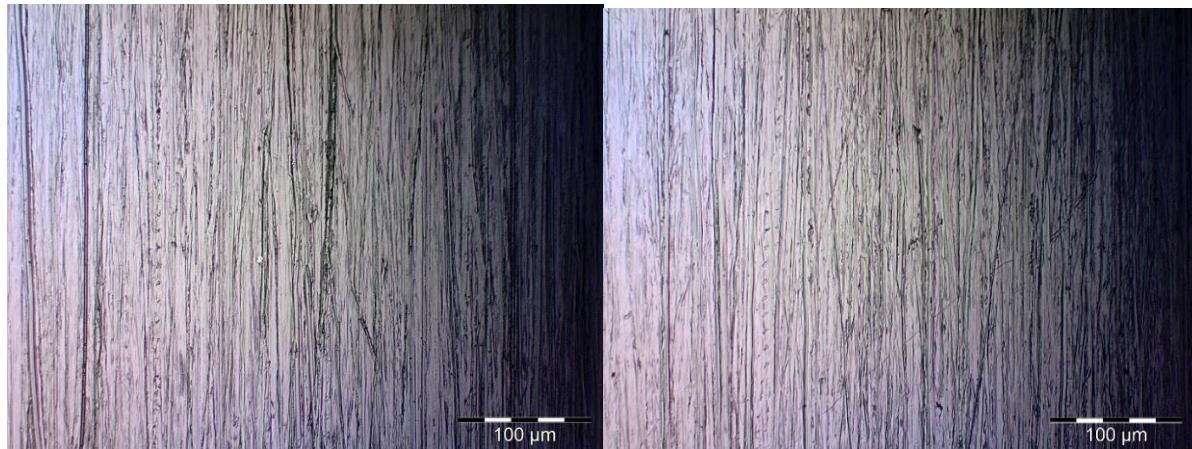
Dans le cas du nettoyage par projection d'abrasif végétal la présence de résidus par endroit rend encore plus difficile la comparaison des surfaces avant et après nettoyage.

**Les coupons satinés (2 x 5 cm)** présentent une zone témoin délimitée ce qui permet de faire une comparaison directe sur une même éprouvette entre une zone nettoyée et une zone non nettoyée (à un grossissement de 200x). Des modifications suffisamment fortes pour pouvoir être repérées n'ont pas été observées sur ces coupons qui ont été soumis à des pressions et des angles de nettoyage différents. Etant donné que des modifications sur les plaques satinées ont pu seulement être observées au MEB (à partir de grossissements plus importants min. X400), il semble cohérent que les coupons -qui dans le cas des angles de projection différents ont subi un nettoyage plus court<sup>85</sup>- ne permettent pas d'observer des changements à cette échelle d'observation, voir figures 101-104).



**Figure 101 et 102 :** Coupon laiton M27, angle de nettoyage 60°, avant nettoyage / coupon M27, zone témoin non nettoyée. Nettoyage cryogénique à une pression de 6 bar

<sup>85</sup> Un seul passage de la buse à une vitesse de 50 mm/s contrairement à 5 passages au total avec des angles différents pour les plaques

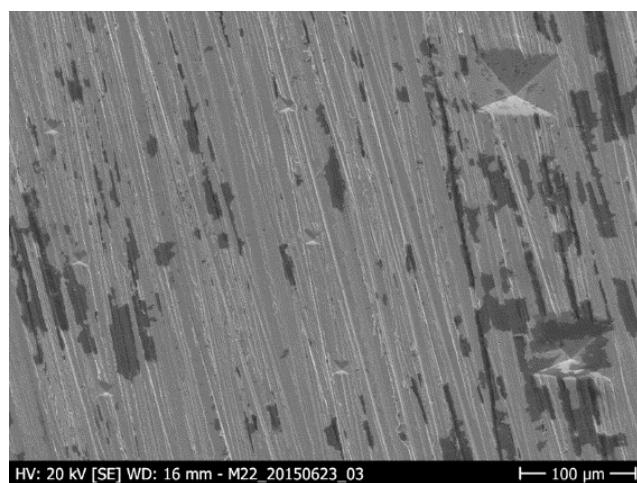


**Figure 103 et 104 :** Coupon acier S27, angle de nettoyage 60°, avant nettoyage coupon acier S27, zone témoin non nettoyé. Nettoyage par projection d'abrasif végétal à une pression de 4 bar

#### 6.2.1.2. Imagerie en électrons secondaires (voir annexes A38 et 39)

##### Rinçage supplémentaire des plaques (satinées, gravées et polies) nettoyées par projection d'abrasif végétal

Les résidus gênant encore trop la lecture à des grossissements plus importants ont dû être éliminés afin de pouvoir visualiser la surface au microscope électronique à balayage. En plus du nettoyage à l'isopropanol préalable, les plaques (plaques avec et sans repérage /plaques gravées) ont été rincées sous l'eau courante, puis séchées à l'aide d'acétone et éthanol suivi d'un flux d'air comprimé. Les surfaces n'ont pas été frottées au coton afin d'éviter une fragilisation des copeaux métalliques en surface. L'imagerie vient néanmoins confirmer que des résidus de nettoyage sont toujours présents par endroit, voir figure 105.

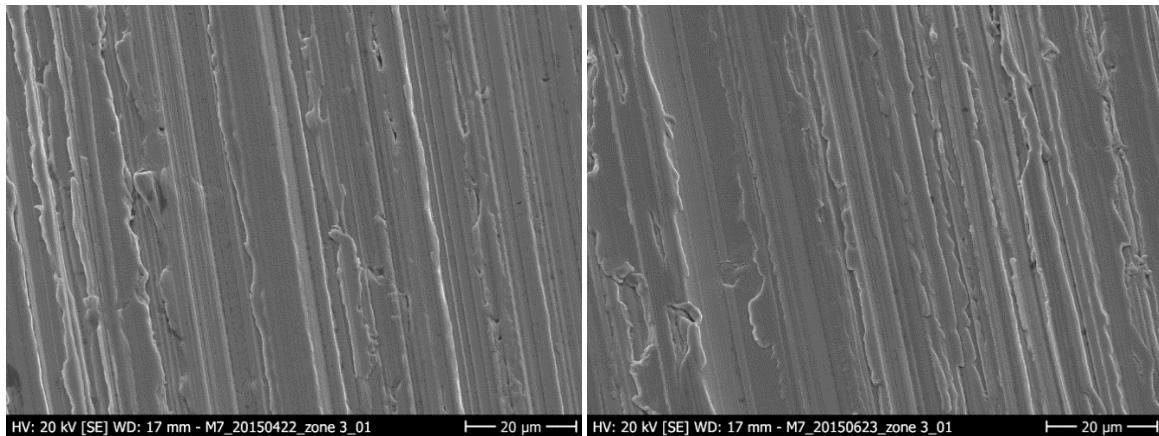


**Figure 105 :** Vue de détail du laiton satiné après projection d'abrasif végétal et rinçage (les zones plus sombres correspondent à des résidus de nettoyage)

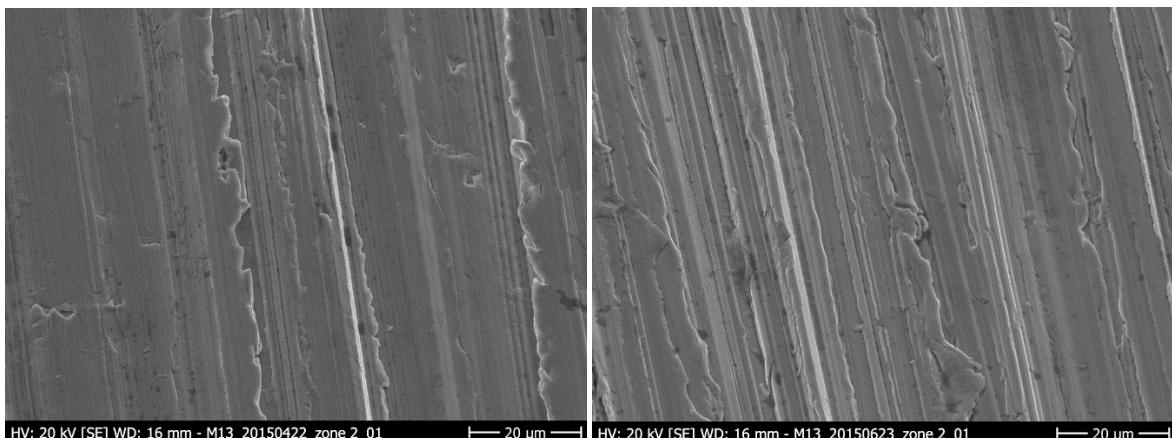
Les coupons polis ont également subi un rinçage afin de pouvoir être observés au microscope électronique à balayage (coton uniquement imbibé d'isopropanol).

### Observations

Le même constat peut être effectué ici que pour la microscopie optique. Le travail avec des zones sélectionnées de manière aléatoire avant et après nettoyage ne permet pas de tirer des conclusions précises quant aux modifications potentielles « avant et après » du nettoyage. On peut encore une fois tirer la conclusion que les modifications potentielles de la matière ne sont pas suffisamment prononcées pour pouvoir être détectées de cette manière à cette échelle d'observation et avec cette méthodologie (voir figures 106-109)



**Figures 106 et 107 :** Plaque laiton M7, nettoyage cryogénique : zones différentes avant et après nettoyage



**Figures 108 et 109 :** Plaque laiton M7, nettoyage par projection d'abrasif végétal : zones différentes avant et après nettoyage

#### 6.2.2. Mesures profilométriques

L'exploitation des données profilométriques de manière statistique reflète encore une fois la même problématique que pour les autres modes d'évaluation sur les éprouvettes sans repérage préalable. Les mesures avant nettoyage montrent que d'une plaque à l'autre avec le même type de finition, les rugosités peuvent varier de manière conséquente (compte-tenu de l'échelle considérée). De ce fait, il semble peu concluant de procéder à des comparaisons en mode statistique. Il ressort que les essais réalisés avec des zones repérées (voir chapitre 6.3.3) s'avèrent plus fiables.

On observe néanmoins que la moyenne des mesures  $S_a$  (Hauteur arithmétique moyenne de la surface) est inférieure dans les deux cas après nettoyage avec une variation plus importante pour le nettoyage par projection de sablage végétal (malgré le fait que la présence localisée de résidus de nettoyage puisse fausser légèrement les résultats), voir tableau 15.

**On pourrait tirer la conclusion qu'un enlèvement de matière a probablement eu lieu pour les deux procédés de nettoyage. Néanmoins, ce protocole ne semble pas adapté afin de comparer les deux méthodes de nettoyage en termes d'enlèvement de matière.**

laiton		AVANT NETTOYAGE		APRES NETTOYAGE	
		Mesure $S_a$ obtenue (filtre 8 microns)	Moyenne arithmétique (en microns)	Mesure $S_a$ obtenue (filtre 8 microns)	Moyenne arithmétique
Nettoyage cryogénique	M7	0,1719	0,18	0,1512	0,164
		0,1887		0,1860	
		0,1859		0,1545	
	M8	0,2336	0,22	0,2233	0,217
		0,2179		0,2124	
		0,2083		0,2141	
	M9	0,2757	0,28	0,2114	0,230
		0,2948		0,2543	
		0,2760		0,2246	
Nettoyage par projection d'abrasif végétal	M13	0,1494	0,22	0,1828	0,193
		0,2945		0,1666	
		0,2083		0,2308	
	M14	0,1695	0,18	0,1430	0,15
		0,1991		0,1606	
		0,1623		0,1492	
	M15	0,1876	0,20	0,1918	0,177
		0,2267		0,1766	
		0,2003		0,1627	

**Tableau 15 :** récapitulatif des mesures profilométriques effectuées sur les éprouvettes satinées en laiton

#### 6.2.2.1. Essais de mouillabilité de surface

Ces essais ont été réalisés dans le but d'étudier l'action dégraissante du nettoyage cryogénique en comparaison avec les supports nettoyés par projection d'abrasif végétal (qui ont dû subir dans tous les cas un rinçage au solvant et à l'eau afin d'éliminer un maximum de résidus après nettoyage).

Les essais de mouillabilité ont été réalisés sur la plaque témoin satinée nettoyée et la plaque témoin non nettoyée. Des gouttes équivalentes à un volume de 1  $\mu\text{L}$  ont été déposées à la surface de manière reproductible (voir chapitre 5 pour le protocole d'essai), voir figure 110.

Sur les supports satinés, on observe que les gouttes adoptent généralement une forme légèrement ovale liée à l'étalement partiel du liquide dans les rayures. Les gouttes ont été observées de biais également afin d'évaluer l'angle de contact : il s'avère que l'angle est d'environ  $85^\circ$ - $90^\circ$  dans la totalité des cas, ce qui correspond à un mouillage de surface médiocre.

On note également que la mouillabilité semble être légèrement plus élevée sur les plaques qui ont été traitées au sablage. Compte tenu du fait que le rinçage de ces résidus était surtout amélioré grâce à l'action de l'eau, on

peut en tirer la conclusion que les résidus d'abrasif végétal présentent une bonne interaction avec ce solvant très polaire (résidus hydrophiles ?).



**Figure 110 :** Vue de détail de gouttes de même volume déposées sur une plaque en laiton satinée

Des données cohérentes /comparables sont obtenues pour les deux témoins non nettoyés. On note également que la plaque témoin nettoyée par cryogénie obtient des valeurs inférieures de diamètre par rapport aux témoins et la plaque nettoyée par projection d'abrasif végétal). De même, la plaque nettoyée par projection d'abrasif végétal obtient des valeurs légèrement supérieures aux témoins et l'éprouvette nettoyée par cryogénie (voir tableau 16)

N° plaque	diamètre 1 (en mm)		diamètre 2		diamètre 3		diamètre 4		Diamètre 5		Diamètre 6		Moyenne arithmétique (en mm)	
	H	V	H	V	H	V	H	V	H	V	H	V	H	V
M16 Témoin végétal	1,401	1,504	1,331	1,434	1,434	1,574	1,396	1,509	1,450	1,638	1,439	1,520	<b>1,41</b>	<b>1,53</b>
M17 végétal	1,217	1,320	1,374	1,525	1,471	1,628	1,482	1,638	1,471	1,622	1,595	1,563	<b>1,44</b>	<b>1,55</b>
M10 Témoin cryogénie	1,347	1,617	1,568	1,455	1,320	1,450	1,412	1,460	1,315	1,385	1,380	1,579	<b>1,40</b>	<b>1,50</b>
M11 cryogénie	1,390	1,531	1,310	1,514	1,353	1,509	1,282	1,401	1,256	1,412	1,320	1,412	<b>1,32</b>	<b>1,47</b>

**Tableau 16 :** Récapitulatif, essais de mouillabilité sur laiton satiné (légende : H= horizontal /V=vertical)

### Conclusions

On déduit que le nettoyage cryogénique ne permet pas d'obtenir une surface parfaitement dégraissée (ce qui peut être en lien avec des résidus présents au niveau de l'air comprimé, etc.). A savoir, cette méthode n'a pas permis de conserver ou améliorer le dégraissage de surface initialement pratiqué avant les essais (voir résultats témoins).

On note également que la présence de résidus de nettoyage d'abrasif végétal à l'échelle du micron n'influe pas de manière significative sur la mouillabilité de surface (éprouvettes nettoyées à l'abrasif végétal rincées aux solvants et à l'eau afin d'éliminer un maximum de résidus d'abrasif).

Des essais complémentaires de mouillabilité ont été effectués sur les polis miroir (voir chapitre 6.3.4.4.).

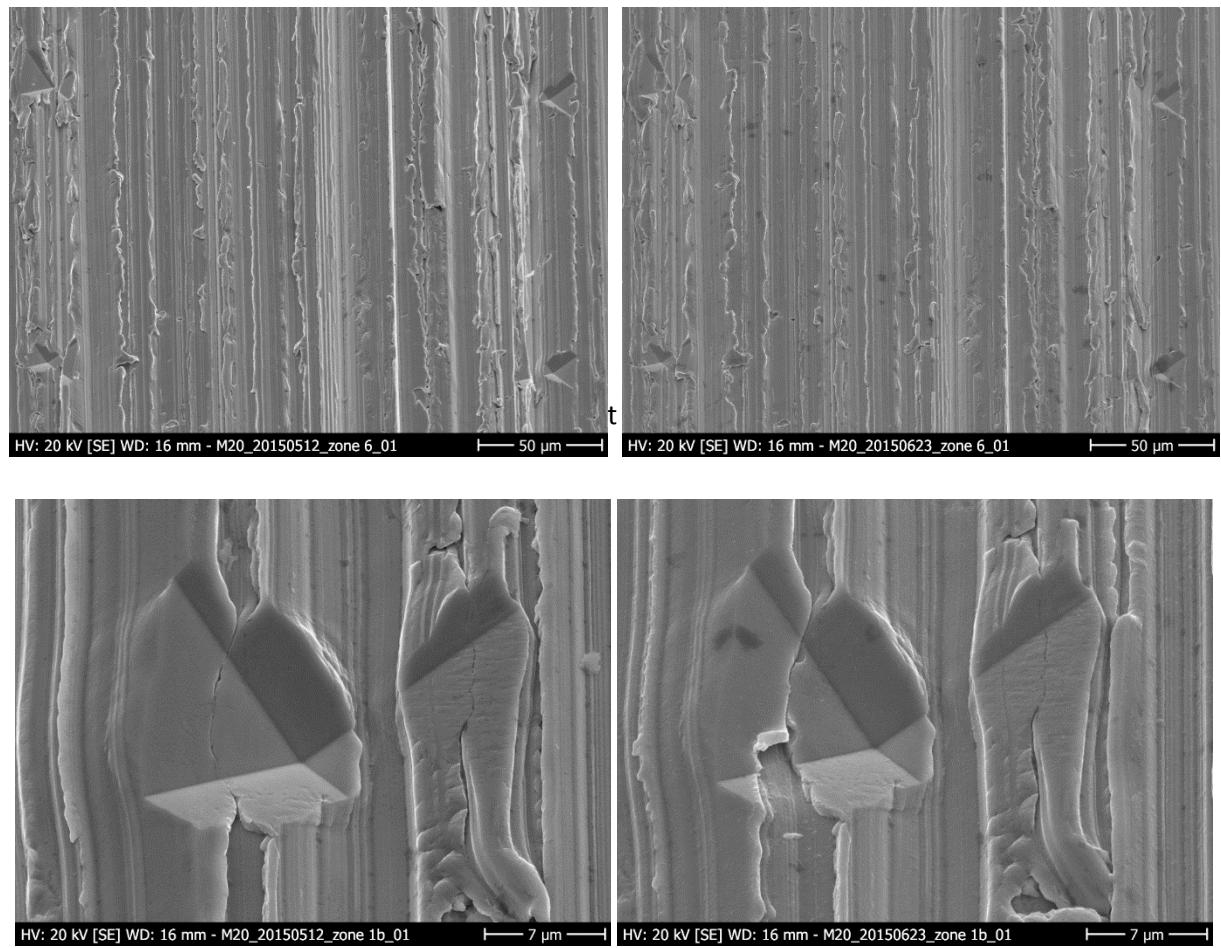
### 6.2.3. Les plaques satinées avec repérage

#### 6.2.3.1. Imagerie en électrons secondaires

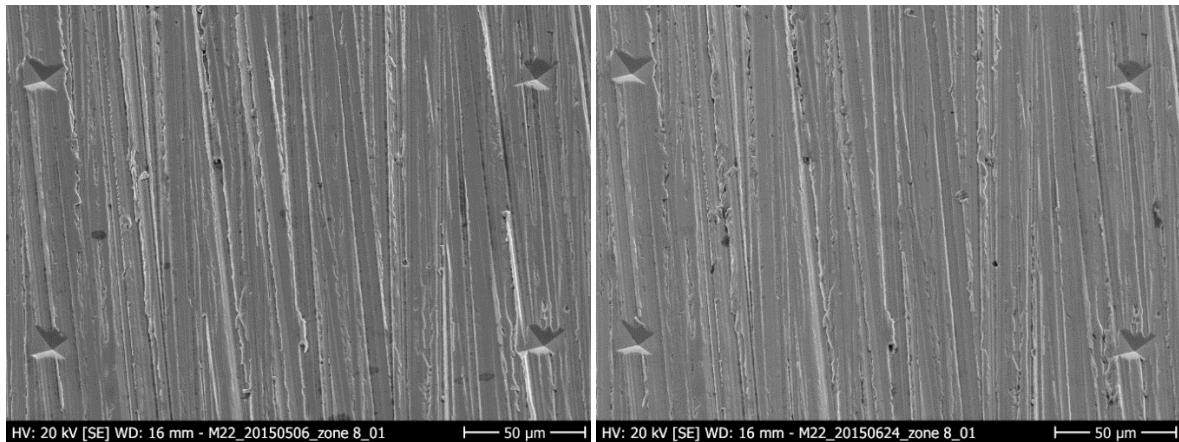
L'imagerie cadre ici la zone sur laquelle un profil identique a été extrait avant/après nettoyage (excepté le détail des empreintes), voir chapitre suivant et documentation complète, annexes A42 et 43).

*Le repérage du même profil avant /après nettoyage a pu être effectué de manière très satisfaisante dans la mesure où l'imprécision de la mesure se situe autour de 1 µm au maximum (léger décalage possible du profil obtenu avant et après nettoyage)*

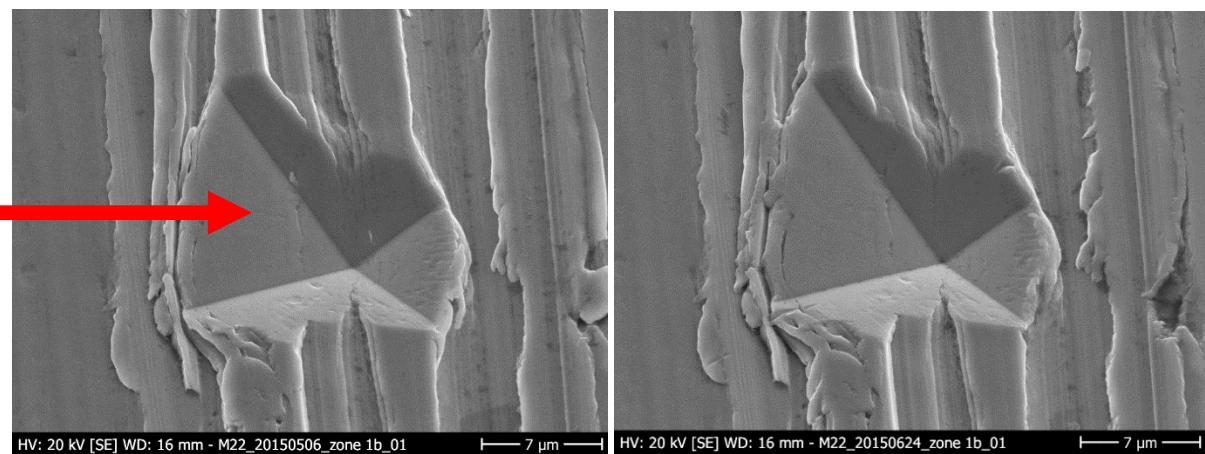
On observe dans le cas du nettoyage cryogénique des arrachements /enlèvements de matière plus prononcés par endroits que dans le cas du nettoyage par projection d'abrasif végétal (voir figures 111-118).



**Figure 113 et 114 :** Plaque laiton M20 avant et après nettoyage cryogénique (zone 1b/01)



**Figure 115 et 116 :** Plaque laiton M22 avant et après nettoyage par projection d'abrasif végétal (zone 8/01)



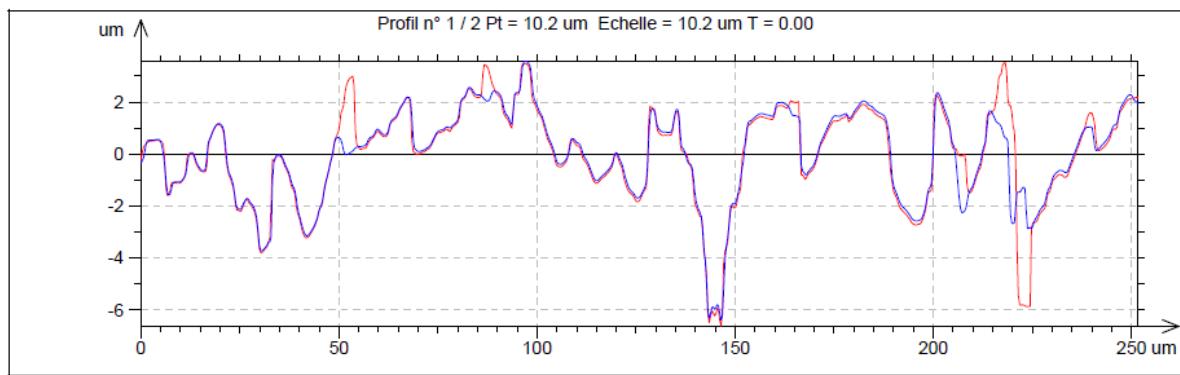
**Figure 117 et 118 :** Plaque laiton M22 avant et après nettoyage par projection d'abrasif végétal (zone 1b/01), flèche : sens du nettoyage

#### 6.2.4. Mesures profilométriques (voir annexes A63)

Un seul profil a été extrait par plaque (un type de nettoyage) sur une longueur de 250 microns (0,25 mm).

Dans le cas du nettoyage cryogénique (plaque M20) on note une usure des crêtes (par rapport à la ligne médiane), de maximum 4 μm et un enlèvement de matière dans les creux des sillons allant jusqu'à 4,5 μm environ. L'enlèvement de matière sur la totalité du profil se traduit par une différence de Sa avant/après nettoyage en moyenne de 0,05 μm.

L'étude des images topographiques 2D (étude d'une surface de dimensions 255 x 191 μm) montre tout d'abord un enlèvement de matière faible et généralisé (image globalement moins contrastée après nettoyage). De manière plus locale, on observe des petits copeaux de matière présents sur les crêtes qui ont disparu après nettoyage. Sur certaines zones un déplacement de copeau semble avoir eu lieu ce qui expliquerait un rajout de matière dans un sillon après nettoyage. L'étude des images topographiques 2D avant et après nettoyage montre que l'enlèvement de matière se situe au niveau des parties latérales des crêtes (matière repoussée sur les côtés des sillons). Dans certains cas, les crêtes elles-mêmes sont directement usée et deviennent plus « édentées » et moins lisses après nettoyage, voir figure 119.

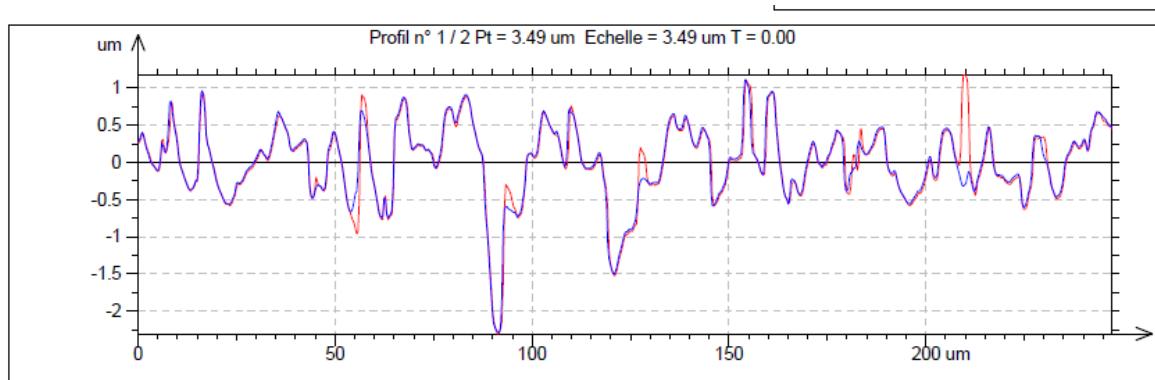


**Figure 119 : Nettoyage cryogénique**  
(légende : ligne bleue= après nettoyage /ligne rouge= avant nettoyage)

Le cas du nettoyage par projection d'abrasif végétal (plaqué M22) montre tout d'abord un enlèvement de matière faible et généralisé (image globalement moins contrastée après nettoyage). De manière localisée on observe une usure des crêtes plus prononcée par endroit maximum 1,5  $\mu\text{m}$  en hauteur et un enlèvement dans les creux de sillons de maximum 0,6  $\mu\text{m}$  de profondeur (par rapport à la ligne médiane).

L'enlèvement de matière sur la totalité du profil se traduit par une différence de  $Sa$  avant/après nettoyage en moyenne de 0,016  $\mu\text{m}$ .

L'étude des images topographiques 2D avant et après nettoyage montre qu'un ajout de matière a lieu par endroit dans les creux de sillons. Ce rajout de matière correspond probablement aux résidus d'abrasif végétal qui n'ont pas pu être rincés, voir figure 120.

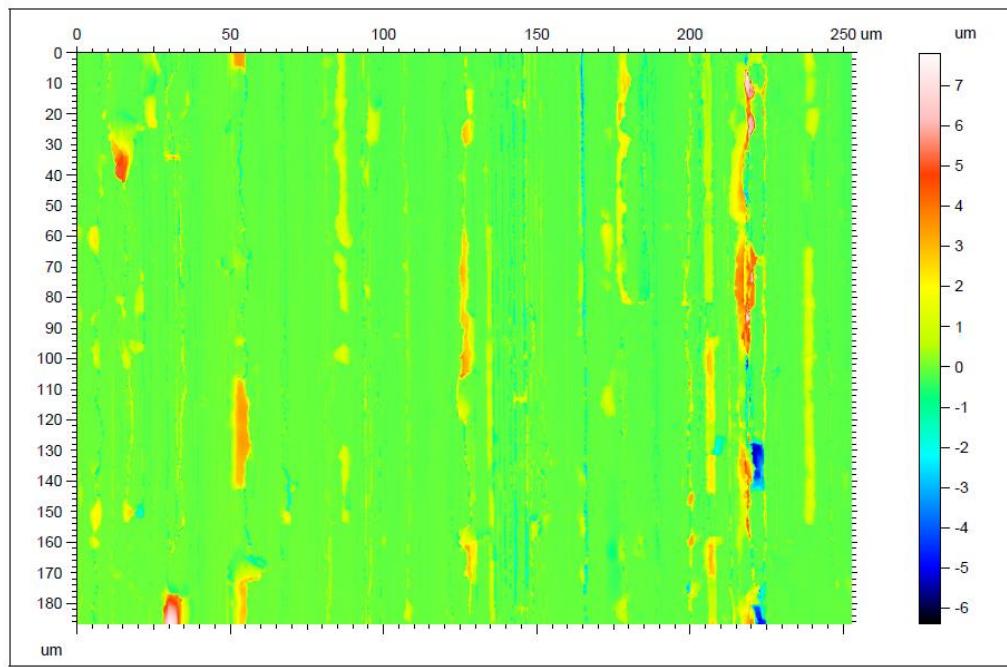


**Figure 120 : Ligne bleue = après nettoyage / ligne rouge= avant nettoyage**

### Conclusions

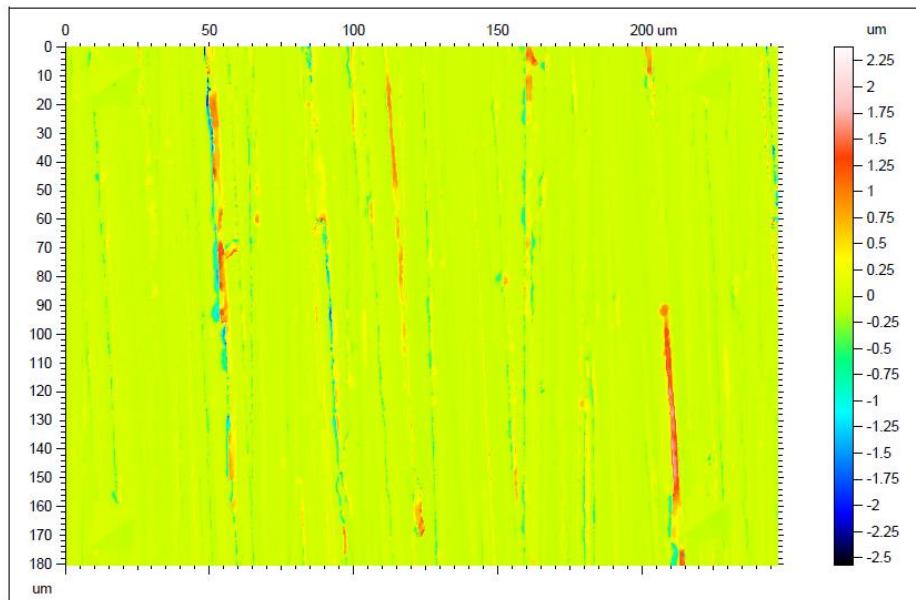
La comparaison des images topographiques 2D (voir figures 121 et 122) pour les deux méthodes de nettoyage permet de constater que l'abrasion générale de la surface est comparable pour les deux méthodes de nettoyage. Il semblerait néanmoins que l'abrasion soit plus homogène dans le cas du nettoyage par projection d'abrasif végétal, alors que dans le cas du nettoyage cryogénique on note des enlèvements de matière localisés plus prononcés (dans ce cas l'arrachement de copeaux de matière a pu être favorisé par une pression plus importante et une taille de particules plus faible?), voir figure 123 et 124.

Soustraction des images topographiques (Avant - Après) :



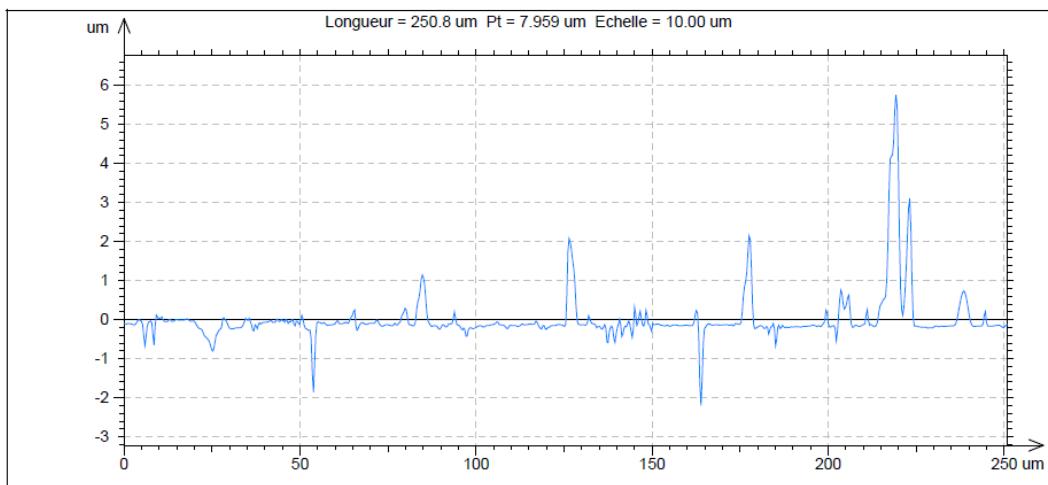
**Figure 121 :** Représentation de la différence « avant / après » pour le nettoyage cryogénique, par soustraction des images topographiques

Soustraction des images topographiques (Avant - Après) :



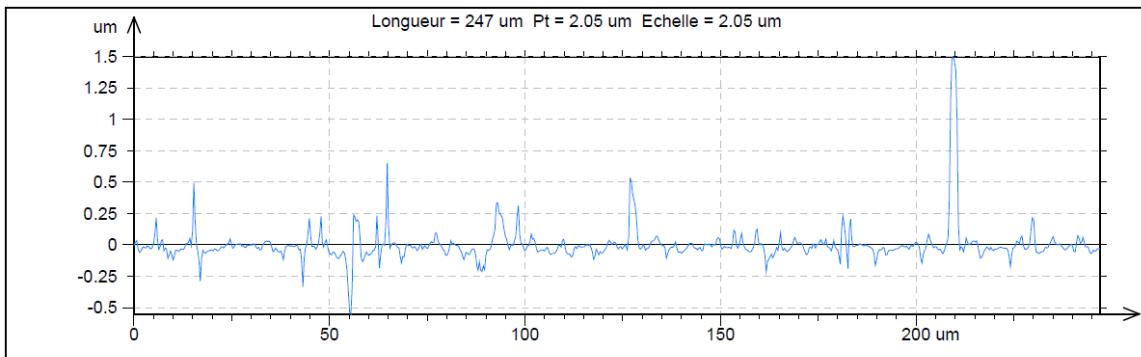
**Figure 122 :** Représentation de la différence « avant / après » pour le nettoyage par projection d'abrasif végétal, par soustraction des images topographiques

Soustraction "Avant nettoyage" - "Après nettoyage" = Les pics représentent la matière qui a été enlevée lors du nettoyage.



**Figure 123 :** Plaque M20, nettoyage cryogénique

Soustraction des 2 profils (Avant - Après) :



**Figure 124 :** Plaque M22, nettoyage par projection d'abrasif végétal

## 6.2.5. Les coupons gravés

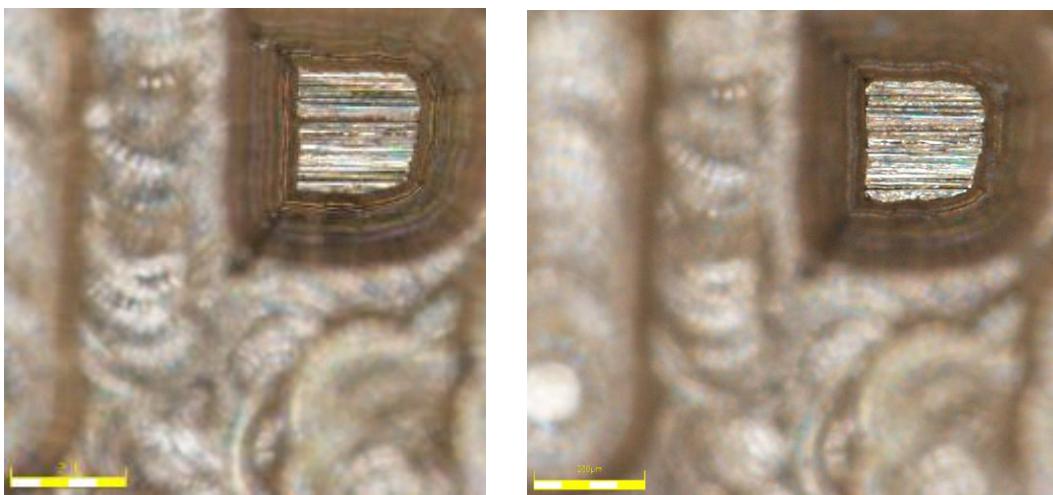
### 6.2.5.1. Microscopie optique

#### *Laiton, nettoyage cryogénique*

Sur les coupons en laiton, on n'observe aucune altération des arêtes ou des sillons de satinage (voir annexes A46).

#### *Laiton, sablage :*

Les vues de dessus en lumière blanche de l'ilot à un grossissement  $\times 217$  semblent indiquer une usure du contour (plus arrondi après nettoyage) dans le cas du sablage végétal, voir figures 125 et 126.



**Figures 125 et 126 :** Eprouvette M23B (vue de détail) avant et après nettoyage cryogénique

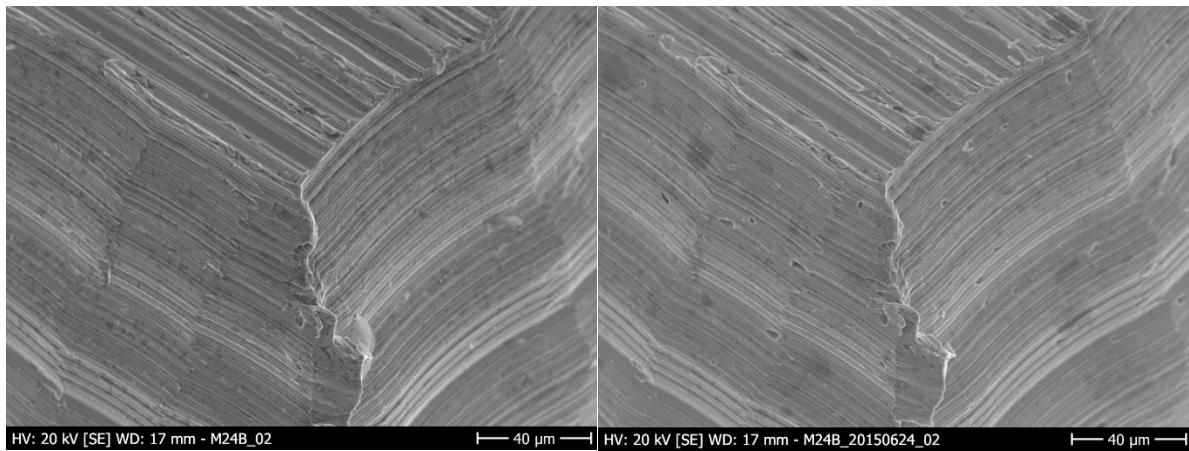
#### 6.2.5.2. Imagerie en électrons secondaires (voir, annexes A46 et 47)

##### *Nettoyage cryogénique*

En revanche, on observe sur les parois de gravure – contrairement au sablage – des cratères de très faible taille (max. 10 μm environ) qui semblent s'apparenter à des microporosités, voir figures 127-130.

Il est difficile d'établir si ces microporosités sont une conséquence du nettoyage. En effet, le procédé de fraisage a pu créer un échauffement de la matière en particulier au niveau des nodules de plomb et un tartinage de matière sur des porosités déjà présentes. Ces opercules de faible taille ont pu être éliminés lors du procédé de nettoyage. En raison des résidus de nettoyage encore nombreux sur les parois des plaques nettoyées par projection d'abrasif végétal, il est à l'heure actuelle impossible d'évaluer la présence ou non de microporosités sur les mêmes zones.

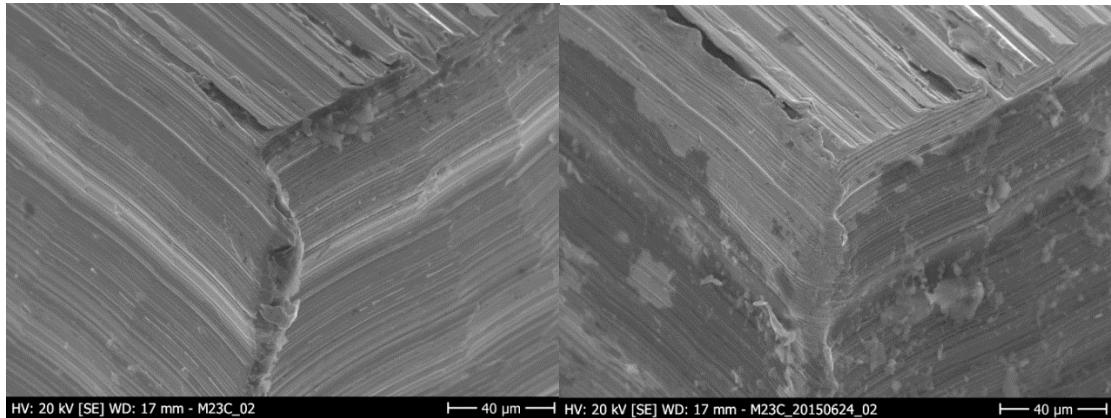
Une possibilité serait de procéder à un rinçage par ultra-sons ou une autre méthode moins invasive afin de vérifier cette hypothèse



**Figures 127 et 128 :** Plaque M24B, gravure avant et après nettoyage cryogénique

### *Nettoyage par projection d'abrasif végétal*

La présence de zones d'usure au niveau des arêtes de gravure observées en microscopie optique est confirmée par les vues plus rapprochées (imagerie électrons secondaires). Au niveau des sillons de satinage visibles en biais, on observe également une légère modification par endroit (léger écrasement de matière, déplacement des copeaux)



**Figures 129 et 130 :** Plaque M23 C : gravure avant et après nettoyage par projection d'abrasif végétal

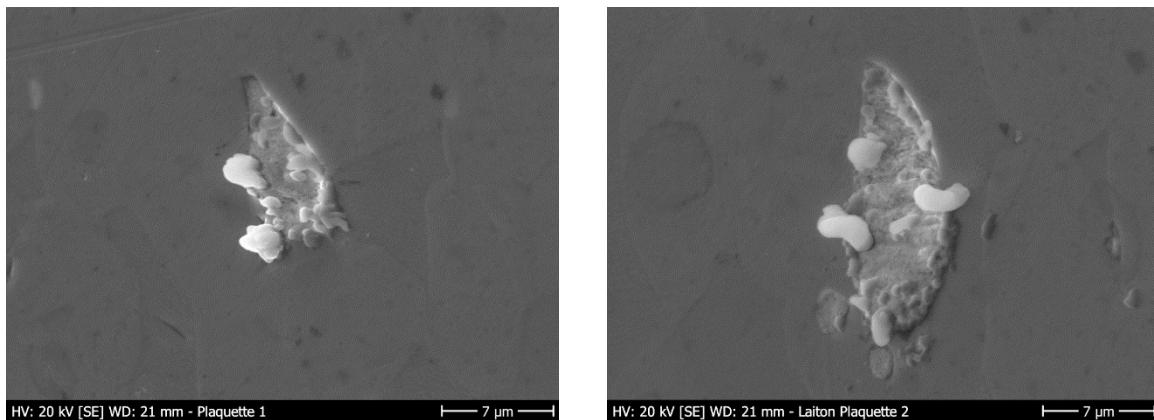
### 6.2.6. Les coupons poli miroir

#### 6.2.6.1. Imagerie en électrons secondaires et rétrodiffusés

Des modifications à partir de l'imagerie ont été constatées pour l'alliage cuivreux plombifère.

En effet, une réaction des nodules de plomb est observée après nettoyage sur les coupons traités par nettoyage cryogénique tout comme sur les coupons traités par projection d'abrasif végétal.

Les nodules de plomb se distinguent après nettoyage par la présence de protubérances volumineuses débordant en partie sur les côtés des nodules et qui sont visibles à un grossissement important (à partir de X 500 environ).



**Figures 131 et 132 :** Nettoyage cryogénique /nettoyage par projection de sablage végétal

Des analyses MEB-EDS (voir annexes A27-A29) ont été effectuées de manière locale sur ces zones (taille de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$ ). Il en ressort que ces éléments en relief sont riches en plomb et en oxygène ce qui indique la formation d'un produit de corrosion du plomb (montée du pic d'oxygène en lien avec le plomb) au niveau des nodules (voir figure 133 et annexes A27-29).

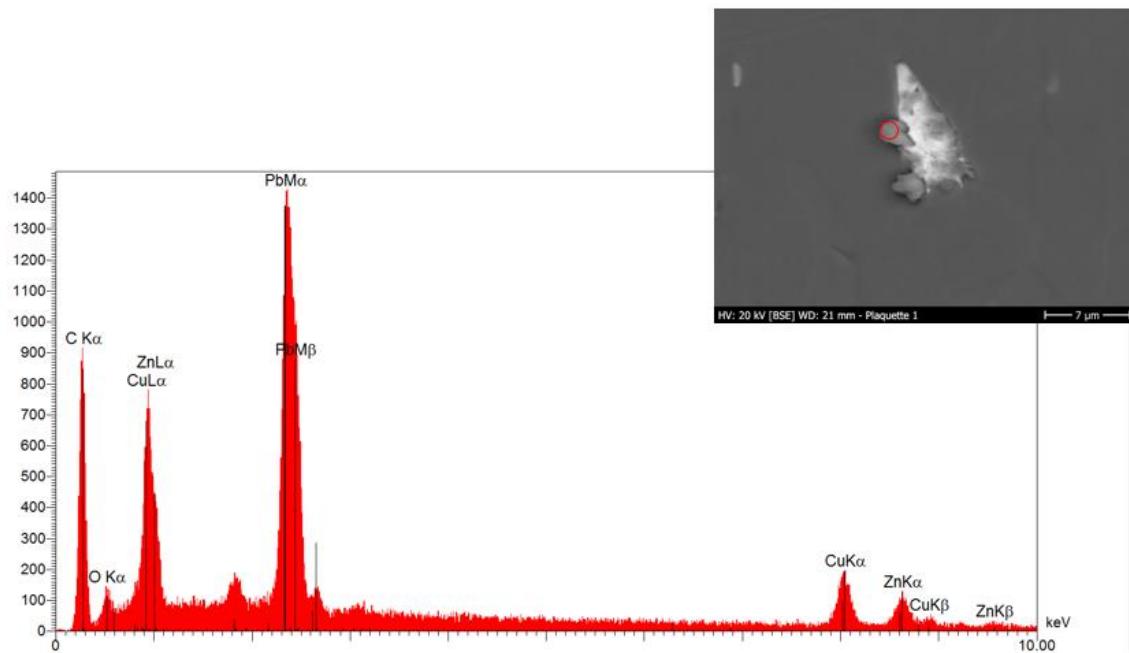


Figure 133 : zone d'analyse MEB-EDS sur un nodule de plomb oxydé après nettoyage cryogénique.

La formation de ces nodules peut être attribuée à plusieurs paramètres :

Tout d'abord les deux types de nettoyage pourraient avoir augmenté la rugosité de surface (augmentation de la surface spécifique au niveau du plomb plus tendre). Etant donné que le plomb pur présente une dureté d'environ 1,5 sur l'échelle de Mohs<sup>86</sup> et que les abrasifs employés présentent une dureté équivalente (micro-pellets) voir supérieure (abrasif végétal), on ne peut pas exclure un effet mécanique sur les phases riches en plomb.

L'augmentation de la surface spécifique peut augmenter la réactivité de surface (plus le pore est petit, plus l'indice de réactivité augmente).

Il semblerait que la préparation des coupons avant examen ne joue pas de rôle dans la réactivité des coupons, car uniquement le coupon nettoyé à l'abrasif végétal a été rincé à l'aide d'un coton imbibé à l'isopropanol avant examen au MEB afin d'éliminer les résidus de nettoyage (après un premier passage à l'acétone juste après les essais de nettoyage). Pourtant, les deux coupons nettoyés avec des procédés différents montrent la même réaction.

Les deux autres paramètres externes au nettoyage qui pourraient avoir joué un rôle sont l'exposition des coupons à nettoyer à un environnement oxydant, sachant que seul le témoin a été conservé à l'air libre dans une boîte sans gel de silice, au laboratoire.

Un environnement plus oxydant pour les coupons à nettoyer peut avoir été présent lors des essais (voir oxygène issu des abrasifs ?)<sup>87</sup> ou encore au contact des coupons avec les sachets en polyéthylène (effet de confinement ?

<sup>86</sup> <http://notech.franceserv.com/plomb.html>

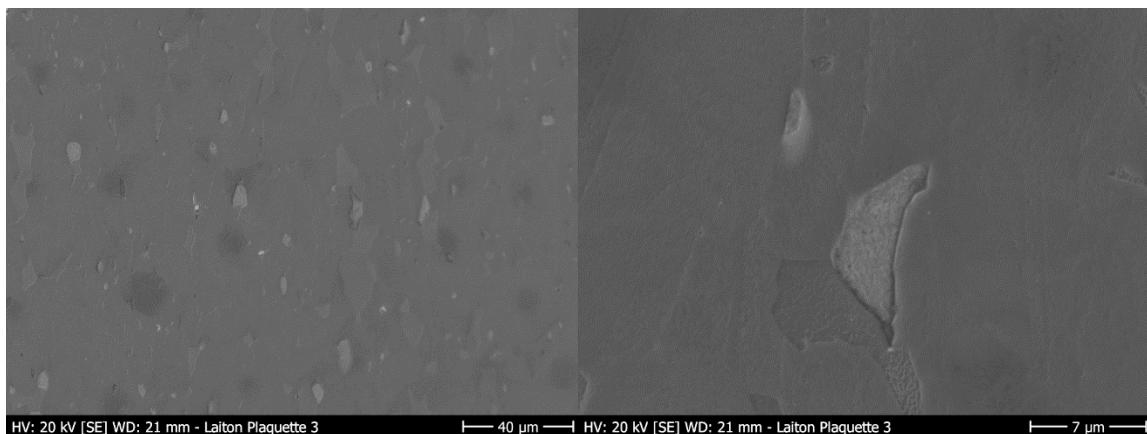
<sup>87</sup> Les variations d'hygrométrie et de température pendant les essais de nettoyage étaient relativement faibles pendant les essais, voir annexe A57

les sachets sont restés ouverts dans la boîte afin d'éviter un confinement trop fort et avoir un échange avec l'atmosphère de la boîte conditionnée par du gel de silice).

Les essais effectués par van der Molen (Metal 2010) avec du bronze (contenant du plomb) avaient montré la formation d'un voile fin d'hydroxyde de plomb après nettoyage cryogénique, probablement liée à la condensation causée lors du processus de traitement de l'éprouvette.

Or le fait que l'oxyde se soit développé également sur le coupon nettoyé à l'abrasif végétal semble démontrer que le phénomène n'est pas principalement lié à la condensation. Une hypothèse est que la surface spécifique et donc la réactivité de la phase plus tendre en plomb ait été augmentée par les deux nettoyages.

Les témoins non nettoyés sont intacts et ne présente pas de modification. Les nodules de plomb plats sont légèrement en retrait par rapport aux autres phases plus dures, voir figures 134 et 135.



**Figure 134 et 135 :** Coupon témoin en laiton M30.3. : Imagerie en électrons secondaires, grossissements X150 / X5500

#### **Perspectives :**

Il serait également intéressant d'effectuer un nouveau nettoyage des mêmes coupons à l'aide des procédés de nettoyage déjà expérimentés dans le cadre de CRYSTI afin d'observer si les produits de corrosion du plomb sont éliminés, à savoir si le nettoyage de ce type de surface conduit à un appauvrissement surfacique en plomb.

#### 6.2.6.2. Essais de dureté Vickers (voir résultats, tableau 17)

On observe que les valeurs de dureté Vickers obtenues avec des charges croissantes de 1 à 100 mN se réduisent de manière proportionnelle (voir annexe A25 et 26). Ce phénomène s'explique par un écrouissage superficiel de l'alliage lié au polissage de l'échantillon<sup>88</sup>.

La dureté est de ce fait légèrement inférieure dans les parties plus profondes du matériau.

L'écrouissage provoqué par le polissage des éprouvettes est moins important que sur les finitions satinées (En effet, l'écrouissage est proportionnel à la granulométrie, à la profondeur des sillons provoqués). On peut donc en principe transposer les résultats aux finitions satinées « moins sensibles » à un écrouissage supplémentaire causé par le nettoyage que les polis-miroir.

<sup>88</sup> voir annexes A6 pour le protocole de polissage employé

Le nettoyage peut avoir impacté uniquement la partie la plus superficielle de l'alliage, ce qui rend difficile, voire impossible une évaluation précise de l'écrouissage de surface lié spécifiquement au nettoyage (en raison de l'hétérogénéité du matériau et la présence initiale d'un léger écrouissage)<sup>89</sup>.

Ceci est confirmé par la présence d'un écart-type important lors de l'application de charges faibles (1 et 5 mN) et le coefficient de variation à partir de l'écart-type et de la moyenne qui se réduisent considérablement avec l'augmentation de la charge. On peut en revanche tirer la conclusion que s'il y a eu un écrouissage potentiel lié au nettoyage, il semble avoir eu un effet négligeable sur l'état de surface poli.

Si l'on procède à des regroupements de valeurs, les plus faibles (charges 1 et 5 mN) correspondent probablement à la phase alpha de cuivre la plus tendre).

Charge 1mN Dureté Vickers (O&P)	Laiton nettoyé par procédé cryogénique		Laiton nettoyé par projection d'abrasif végétal	
	avant	après	avant	après
<b>Moyenne</b>	245	225	279	257
<b>Ecart-type</b>	22	24	11	36
<b>Coefficient de variation (%)</b>	0,09	0,1	0,04	0,14

**Tableau 17** : tableau récapitulatif, dureté Vickers sur laiton avec une charge 1mN  
avant et après nettoyage

### Conclusion

En raison de la grande hétérogénéité de phases de l'alliage cuivreux, les données de nanodureté avec les charges les plus faibles (adaptées pour caractériser un écrouissage éventuel de surface lié au nettoyage) ne sont pas exploitables (les valeurs ont même tendance à décroître dans ce cas). De plus, l'écrouissage de départ lié au polissage vient se superposer aux mesures. Il serait possible de réaliser des mesures plus précises en optant pour un électro-polissage de surface afin de s'affranchir de l'écrouissage lié au polissage mécanique. Néanmoins, cette préparation de surface ne serait pas représentative de la finition que l'on trouve sur les objets du patrimoine scientifique et technique de grande taille.

---

<sup>89</sup> Les raisons pour lesquelles les mesures de dureté doivent être effectuées sur des polis miroir afin d'obtenir des résultats les plus cohérents possibles sont exposés dans le chapitre 3

### 6.2.6.3. Essais de mouillabilité

Les essais de mouillabilité effectués cette fois-ci sur support poli montrent qu'une tendance particulière ne peut pas être identifiée clairement d'un point de vue comparatif. Les valeurs pour le nettoyage cryogénique semblent être légèrement supérieures en moyenne par rapport au nettoyage par projection d'abrasif végétal et la surface non nettoyée (voir figure 18).

N° plaque	diamètre1 (en mm)		diamètre2		diamètre3		Moyenne arithmétique (en mm)	
	Horizontal	vertical	Horizontal	vertical	Horizontal	vertical	horizontal	vertical
<b>M 29.2 abrasif végétal</b>	1,223	1,191	1,277	1,266	1,283	1,283	1,261	1,247
<b>M 29.1 cryogénie</b>	1,644	1,602	1,331	1,358	1,315	1,288	1,43	1,416
<b>Témoin non nettoyé M 29.3</b>	1,337	1,288	1,304	1,299	1,245	1,288	1,295	1,292

**Tableau 18 :** Tableau récapitulatif des diamètres de gouttes obtenues sur les coupons polis en laiton

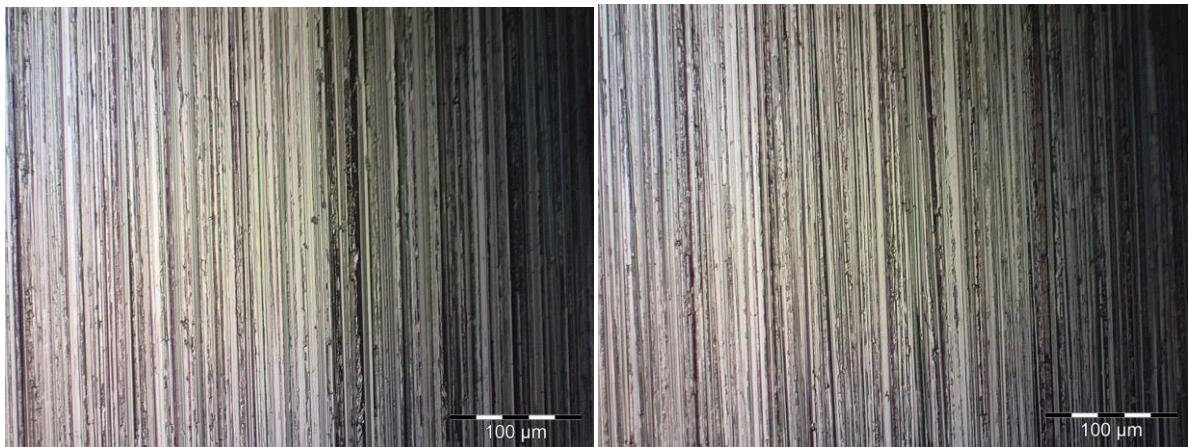
### 6.3. Alliage ferreux

#### 6.3.1. Les plaques et coupons satinées sans repérage

#### 6.3.2. Microscopie optique (annexes A36 et 37)

L'imagerie obtenue en microscopie optique avant et après nettoyage sans repérage préalable de zones particulières sur les plaques et coupons ne permet pas de tirer de conclusion quant à l'abrasivité des méthodes de nettoyage. En effet, il est difficile d'obtenir des comparaisons de cette manière. L'imagerie est difficilement exploitable en raison de l'hétérogénéité du satinage au départ, une zone non nettoyée peut paraître de ce fait plus rugueuse et accidentée qu'une zone qui a aura été nettoyée et vice-versa, sans qu'un lien direct puisse être établi avec le nettoyage (voir figures 136-139).

##### *Plaques satinées*



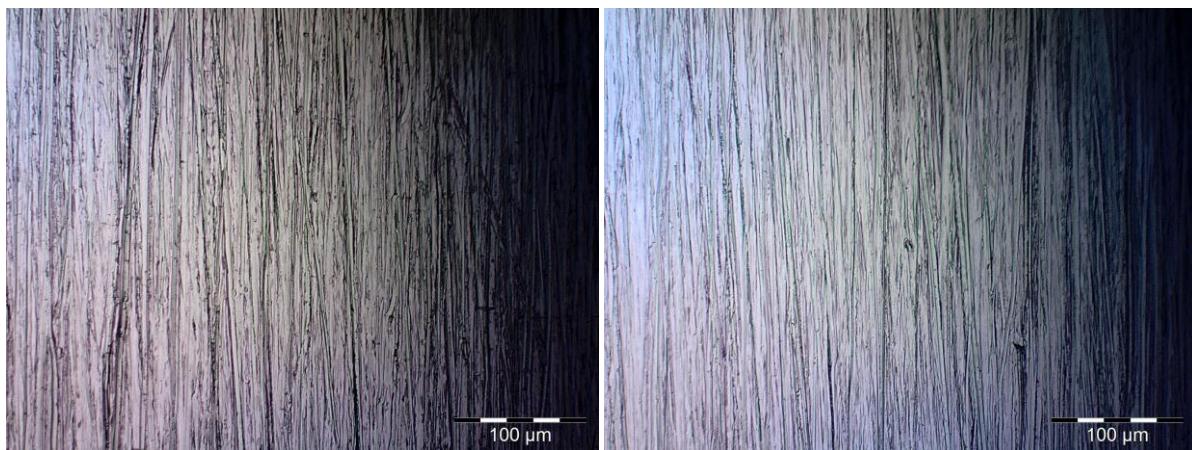
**Figures 136 et 137 : M7, zone avant nettoyage (gross.X200) / M7, zone après nettoyage**

##### *Coupons satinés*

Les coupons satinés présentent une zone témoin délimitée, ce qui permet de faire une comparaison directe sur une même éprouvette entre une zone nettoyée et une zone non nettoyée (à un grossissement de 200x). Des modifications suffisamment fortes pour pouvoir être repérées n'ont pas été observées sur ces coupons qui ont été soumis à des pressions et des angles de nettoyage différents. Etant donné que des modifications sur les plaques satinées ont pu seulement être observées au MEB (à partir de grossissements plus importants min. 400x), il semble cohérent que les coupons – qui dans le cas des angles de projection différents ont subi un nettoyage plus court<sup>90</sup> – ne permettent pas d'observer des changements à cette échelle.

---

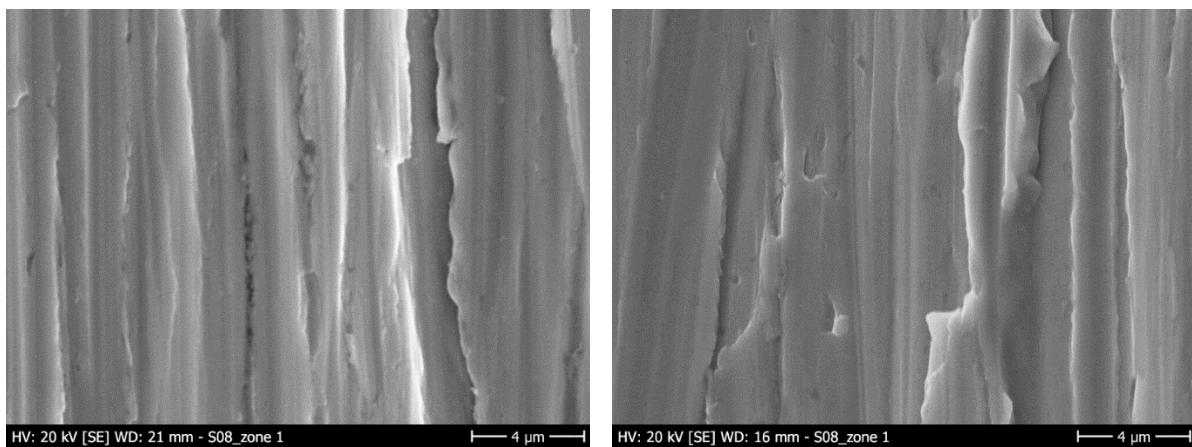
<sup>90</sup> Un passage unique à une vitesse de 50 mm/s, alors que les plaques satinées ont subi au total cinq passages de buse



**Figures 138 et 139 :** Coupon S27, angle de nettoyage 30°, après nettoyage cryogénique /coupon S27 zone témoin non nettoyée

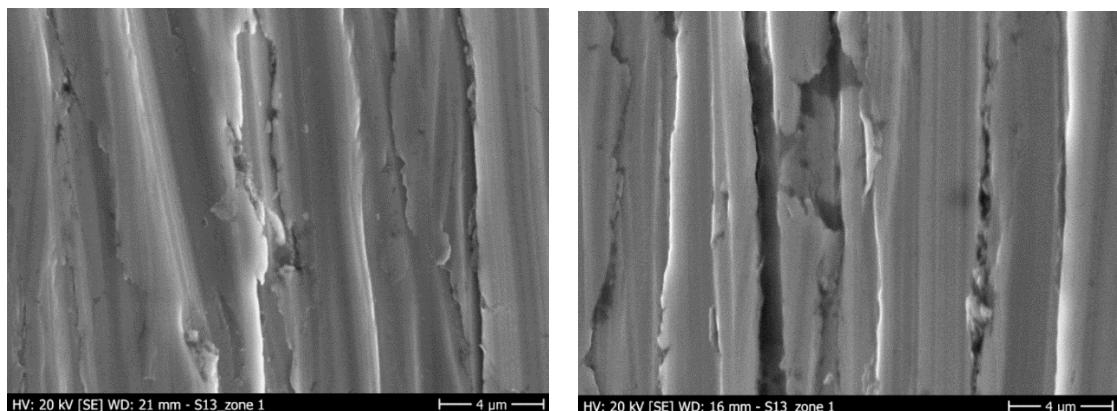
#### 6.3.2.1. Imagerie en électrons secondaires<sup>91</sup> (annexes A40 et 41)

L'imagerie a été uniquement effectuée à partir des plaques satinées (il serait intéressant de réaliser une imagerie en électrons secondaires également pour les coupons 2 x 5 mm afin d'étudier l'influence de l'angle de projection). Le même constat peut être effectué ici que pour la microscopie optique. Le travail avec des zones sélectionnées de manière aléatoire avant et après nettoyage ne permet pas de tirer des conclusions précises quant au caractère invasif du nettoyage. On peut encore une fois tirer la conclusion que les dégâts potentiellement causés ne sont pas suffisamment prononcés pour pouvoir être détectés de cette manière (voir figures 140-143).



**Figures 140 et 141 :** Plaque acier S8 nettoyage cryogénique : zones différentes avant et après nettoyage

<sup>91</sup> Voir documentation complète en annexes A40 et 41



**Figures 142 et 143 :** Plaque acier S13 nettoyage par projection d'abrasif végétal : zones différentes avant et après nettoyage

### 6.3.2.2. Mesures profilométriques (annexes)

Globalement, on observe une modification encore plus faible que pour les laitons avant / après nettoyage.

Le satinage sur l'acier semble être relativement hétérogène, ce qui conduit dans certains cas à des moyennes de rugosités plus élevées après nettoyage qu'avant nettoyage dans le cas du nettoyage cryogénique (voir tableau 19). On peut également déduire que l'enlèvement de matière semble être négligeable et que l'exploitation des données en mode statistique ne semble pas adaptée à la problématique.

En ce qui concerne le nettoyage par projection d'abrasif végétal, on constate que les valeurs après nettoyage restent toujours très légèrement inférieures aux valeurs de départ, malgré la présence potentielle par endroits de résidus de nettoyage. Néanmoins, l'enlèvement de matière semble être négligeable à cette échelle.

Acier		AVANT NETTOYAGE		APRES NETTOYAGE	
		Mesure Sa obtenue (filtre 8 microns)	Moyenne arithmétique	Mesure Sa obtenue (filtre 8 microns)	Moyenne arithmétique
Nettoyage cryogénique	S7	0,0596	0,057	0,0553	0,052
		0,0489		0,0506	
		0,0615		0,0510	
	S8	0,0515	0,052	0,0539	0,054
		0,0518		0,0591	
		0,0520		0,0489	
	S9	0,0653	0,058	0,016	0,05
		0,0575		0,0603	
		0,0501		0,0630	
Nettoyage par projection d'abrasif végétal	S13	0,0941	0,085	0,0675	0,074
		0,0850		0,0782	
		0,0764		0,0762	
	S14	0,0639	0,064	0,0606	0,059
		0,0599		0,0565	
		0,0678		0,0603	
	S15	0,0516	0,058	0,0547	0,058
		0,0598		0,0630	
		0,0652		0,0558	

**Tableau 19 :** récapitulatif des mesures profilométriques avant et après nettoyage (approche statistique sur zones non repérées au préalable)

### 6.3.2.3. Essais de mouillabilité de surface

La finition sur les aciers est plus fine que sur les laitons. Il est probable que l'étalement de la goutte soit moindre dans les sens des rayures que sur les plaques de laiton satinées. La mesure a été réalisée au niveau des deux diamètres présents, voir figure 144.



**Figures 144 :** exemple de mesure réalisé avec le logiciel Archimed©

Une tendance particulière ne peut pas être observée. En effet, lorsqu'on consulte les diamètres obtenus pour les deux témoins (non nettoyés), les variations de mesure sur ces surfaces sensées réagir de manière identique ne sont pas plus élevées que sur les éprouvettes nettoyées par cryogénique ou encore par projection d'abrasif végétal (voir tableau 20).

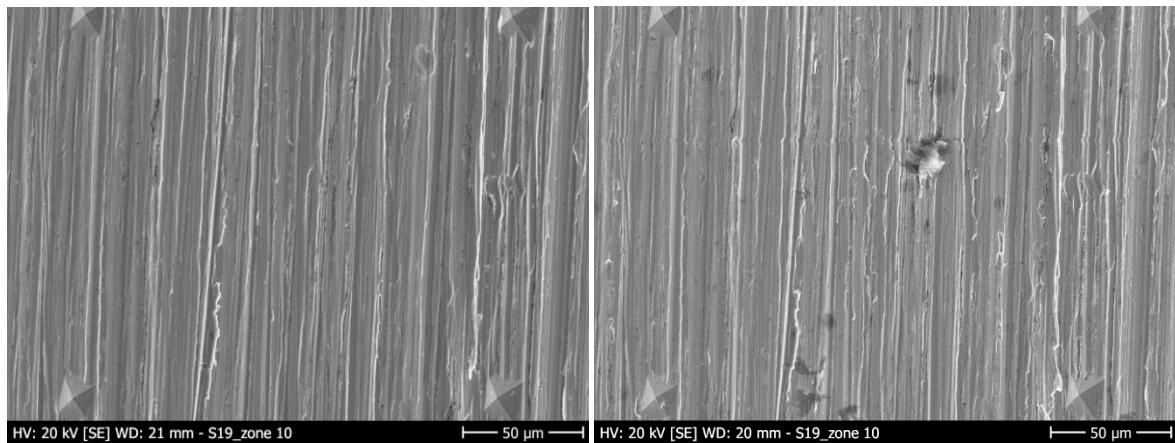
N° plaque	Prise de vue, mesure du diamètre 1 (mm)		Prise de vue, mesure du diamètre 2 (mm)		Prise de vue, mesure du diamètre 3 (mm)		Moyenne arithmétique (mm)	
Orientation	Horizontale	Verticale	Horizontale	Verticale	Horizontale	Verticale	Horizontale	Verticale
<b>S16</b> Témoin végétal	1,137	1,407	1,239	1,428	1,202	1,331	1,193	1,389
<b>S10</b> Témoin cryogénie	1,288	1,385	1,477	1,493	1,326	1,396	1,364	1,425
<b>S17</b> végétal	1,218	1,358	1,250	1,331	1,164	1,358	1,210	1,349
<b>S11</b> cryogénie	1,239	1,353	1,358	1,320	1,390	1,428	1,329	1,367

**Tableau 20 :** essais de mouillabilité, résultats obtenus sur les surfaces en acier satinées

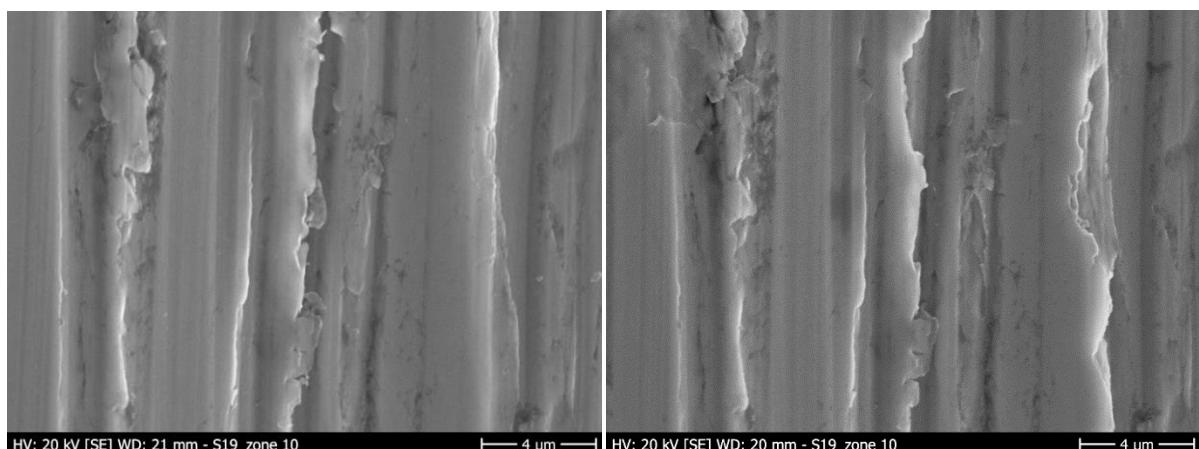
### 6.3.3. Les plaques satinées avec repérage

#### 6.3.3.1. Imagerie en électrons secondaires (annexes A44 et 45)

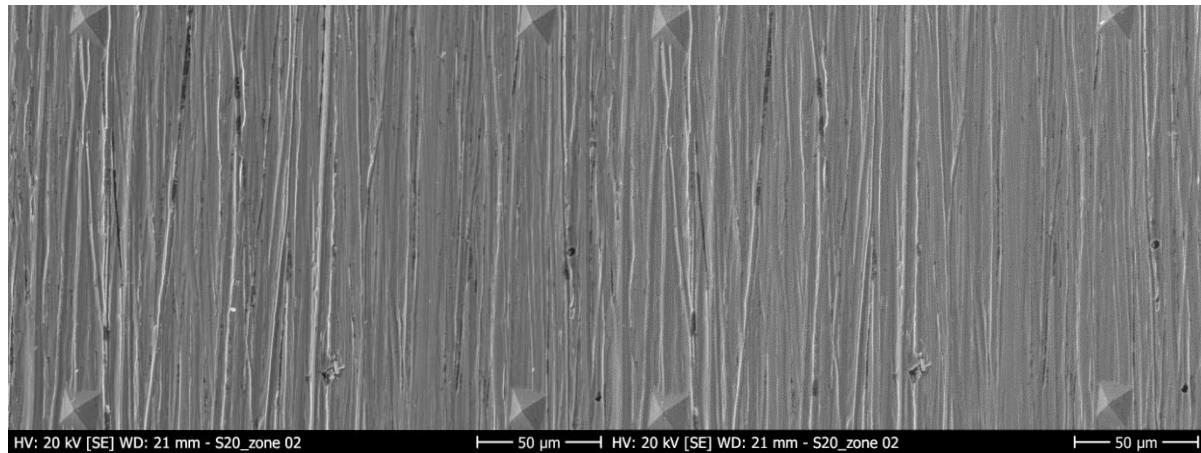
On note des légers arrachages de copeaux de matière sur les rebords des sillons dans le cas du nettoyage cryogénique. Dans le cas du nettoyage par projection d'abrasif végétal, le même type d'observation n'a pas pu être effectué (voir figures 145 à 152).



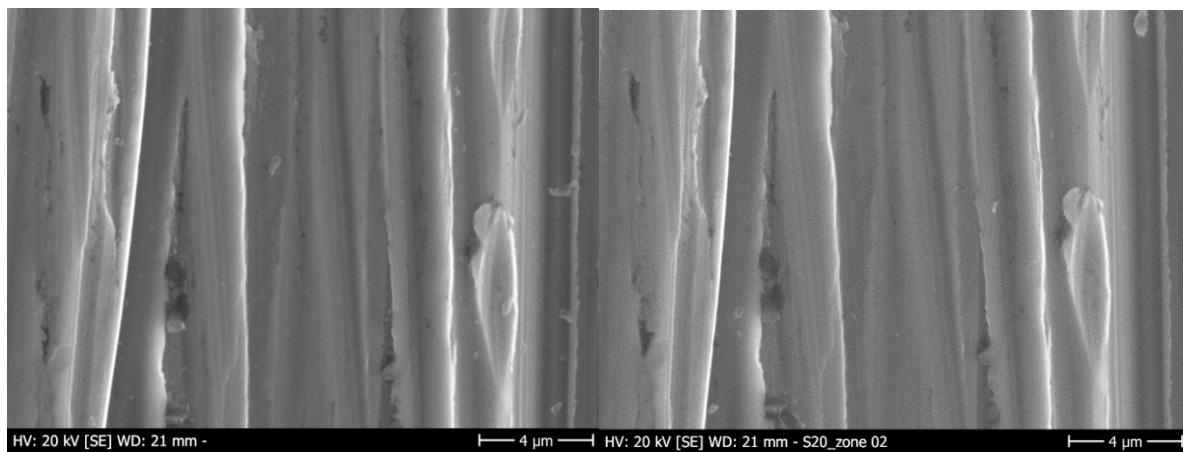
**Figures 145 et 146 :** Vue de détail de la plaque S19 avant et après nettoyage cryogénique (zone 10, gross. 50 microns)



**Figures 147 et 148 :** Vue de détail de la plaque S19 avant et après nettoyage cryogénique (zone 10, gross. 4 microns)



**Figures 140 et 150 : Nettoyage par projection d'abrasif végétal avant /après (zone 2, gross. 50 microns)**



**Figures 151 et 152 : Nettoyage par projection d'abrasif végétal avant /après (zone 2, gross. 4 microns)**

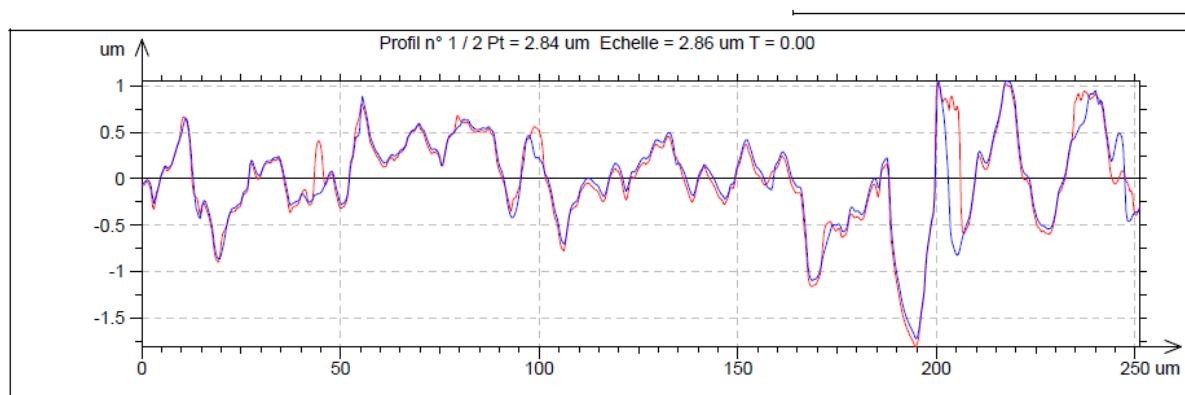
#### 6.3.3.2. Mesures profilométriques (voir annexes A64)

Un seul profil identique a été extrait par plaque sur une longueur de 250  $\mu\text{m}$  (un type de nettoyage) et étudié avant et après nettoyage.

Dans le cas du nettoyage cryogénique (plaqué S19), on note une usure des crêtes (par rapport à la ligne médiane de profil) de maximum 1,6  $\mu\text{m}$  environ et un enlèvement de matière dans les creux des sillons allant jusqu'à 0,5  $\mu\text{m}$  de profondeur environ.

L'enlèvement de matière sur la totalité du profil se traduit par une différence de *S<sub>a</sub>* avant/après nettoyage en moyenne de 0,007  $\mu\text{m}$  (usure fine et relativement homogène du profil).

L'étude des images topographiques 2D (étude d'une surface de dimensions 255 x 191  $\mu\text{m}$ ) montre tout d'abord un enlèvement de matière négligeable (image globalement moins contrastée après nettoyage, la différence de contraste coloré est néanmoins encore plus faible que pour les laitons). On observe également des enlèvements de matière localisés et plus prononcés que pour le reste de la surface sur les crêtes et dans les creux, voir figure 153.

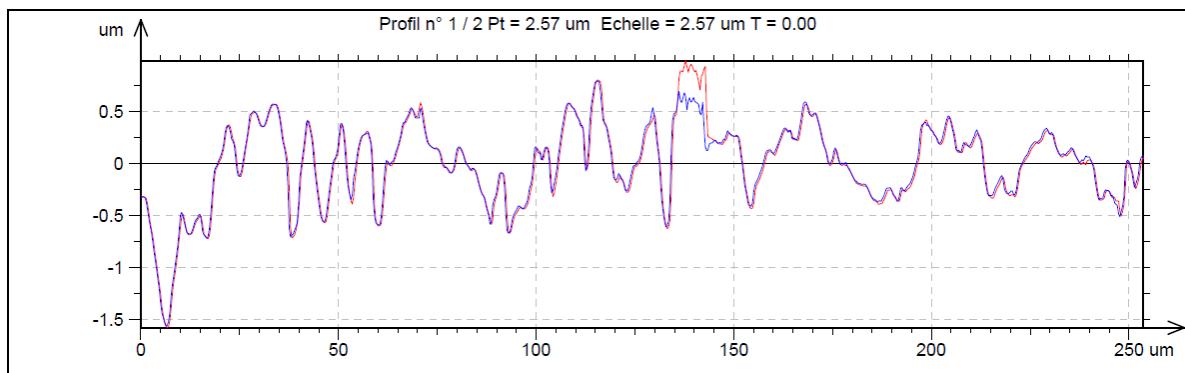


**Figures 153 :** Plaque S19 : ligne rouge = avant /ligne bleue = après

Dans le cas du nettoyage par projection d'abrasif végétal (plaque S20), on note une usure des crêtes (par rapport à la ligne médiane de profil) de maximum 0,56  $\mu\text{m}$  environ et un enlèvement de matière dans les creux des sillons allant jusqu'à 0,1  $\mu\text{m}$  de profondeur environ, voir figure 154.

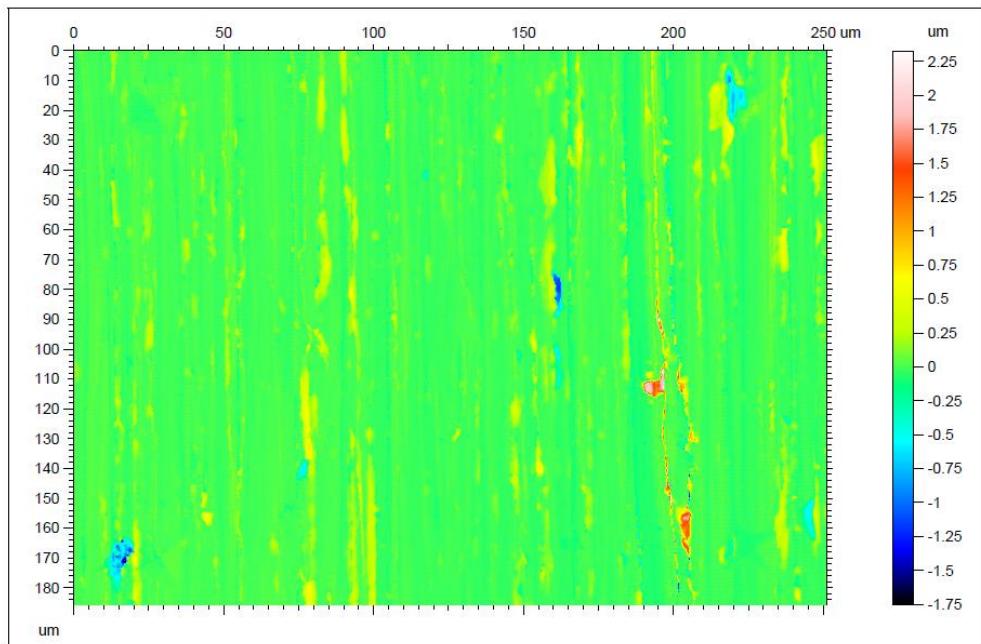
L'enlèvement de matière sur la totalité du profil se traduit par une différence de  $Sa$  avant/après nettoyage en moyenne de 0,002  $\mu\text{m}$  (usure fine et relativement homogène du profil).

L'étude des images topographiques 2D (étude d'une surface de dimensions 255 x 191  $\mu\text{m}$ ) – voir figures 155 et 156- montre tout d'abord un enlèvement de matière négligeable (image globalement moins contrastée après nettoyage, la différence de contraste coloré est néanmoins encore plus faible que pour les laitons).



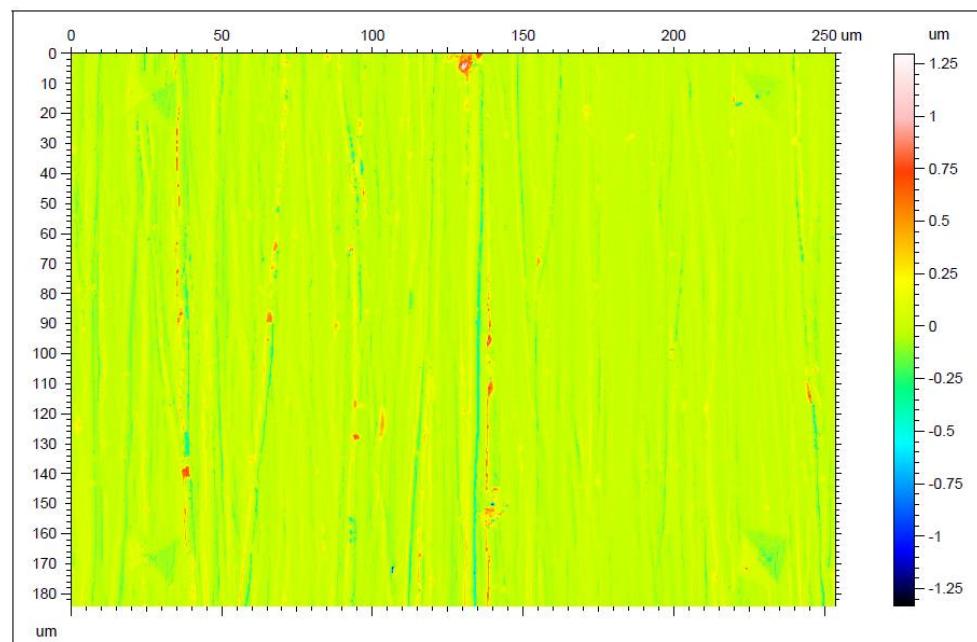
**Figures 154 :** Plaque S20 : ligne bleue = avant/ligne rouge= après nettoyage

Soustraction des images topographiques (Avant - Après) :



**Figures 155 :** Plaque S19, nettoyage cryogénique, représentation graphique de l'enlèvement de matière liée au nettoyage

Soustraction des images topographiques (Avant - Après) :



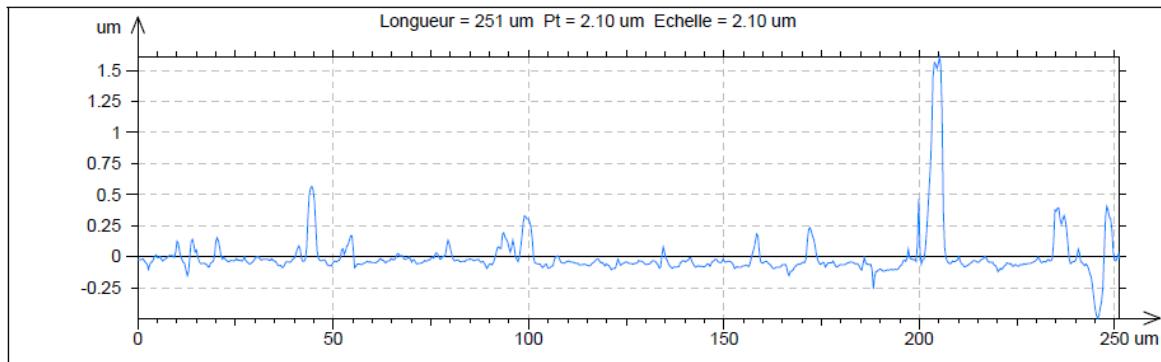
**Figure 156 :** Plaque S20, nettoyage par projection d'abrasif végétal, représentation graphique de l'enlèvement de matière lié au nettoyage

### Conclusions

Ces données viennent confirmer les observations effectuées à partir de l'imagerie obtenue au MEB, à savoir que l'enlèvement de matière est négligeable dans le cas des aciers.

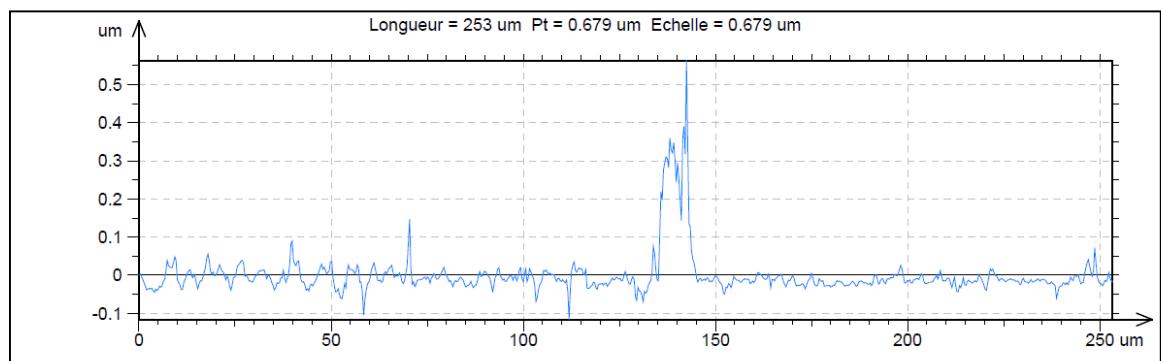
Il semblerait dans un premier temps (tel que c'est le cas pour les laitons) que l'enlèvement de matière est plus prononcé et plus fort par endroit pour le nettoyage cryogénique. Le nettoyage par projection d'abrasif végétal semble provoquer un enlèvement de matière plus homogène et plus faible (voir figure 157-158).

Soustraction des 2 profils (Avant - Après) :



**Figures 157 : S19 nettoyage cryogénique**

Soustraction des 2 profils (Avant - Après) :

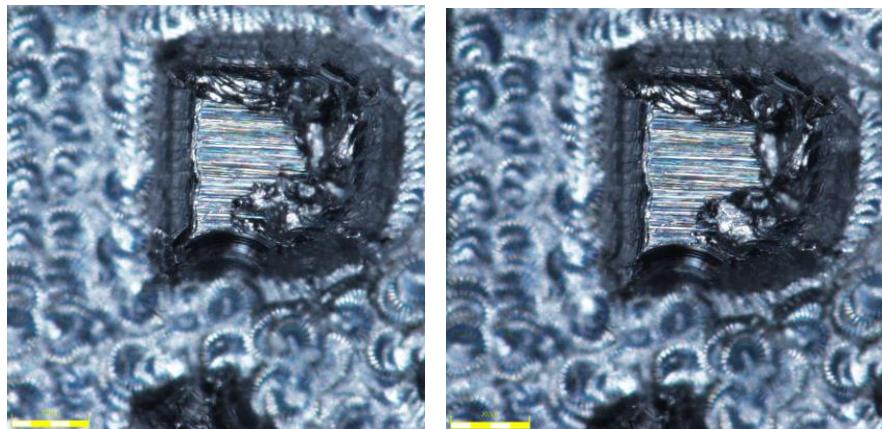


**Figures 158 : S20 nettoyage par projection d'abrasif végétal**

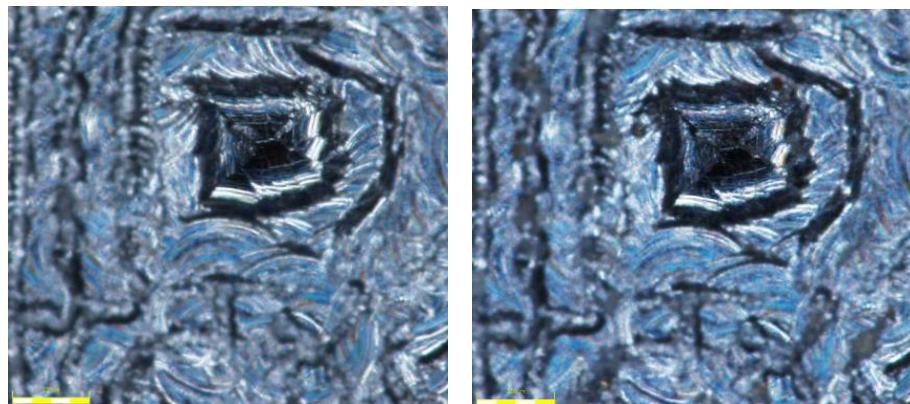
### 6.3.4. Les coupons gravés

#### 6.3.4.1. Microscopie optique (voir annexes A48 et 49)

Aucune modification avant /après nettoyage n'a pu être observée (grossissement 121x /217x) pour les deux types de nettoyage. On note également que la taille des gravures d'une plaque à l'autre diffère parfois fortement, ce qui rend plus difficile la comparaison à cette échelle, voir figures 159 et 160.



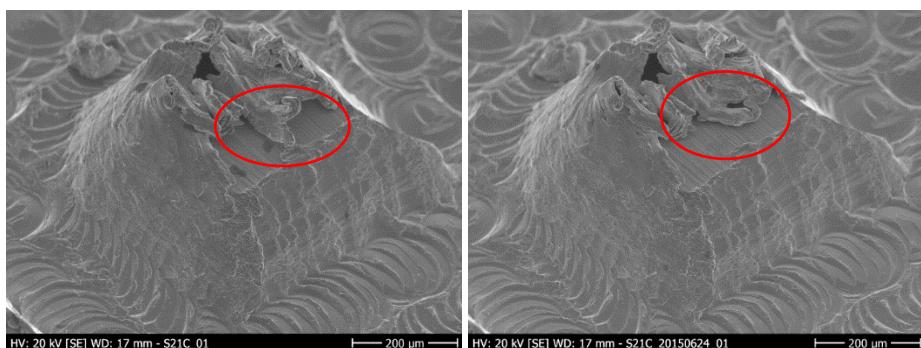
**Figures 159 :** Vue de détail d'une gravure avant et après nettoyage cryogénique



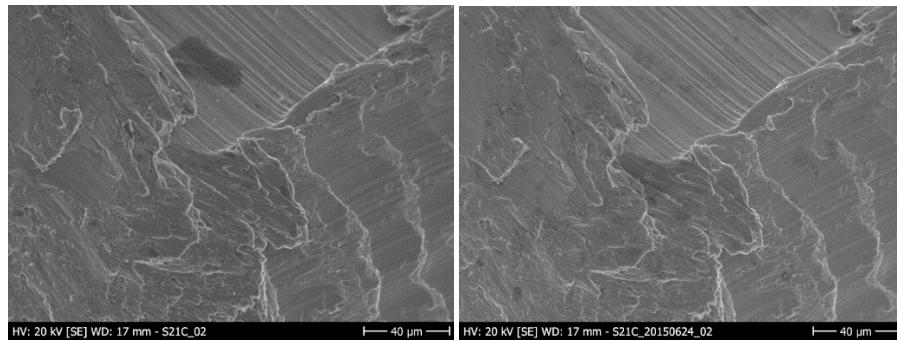
**Figures 160 :** Vue de détail d'une gravure avant et après nettoyage par projection d'abrasif

#### 6.3.4.2. Imagerie en électrons secondaires

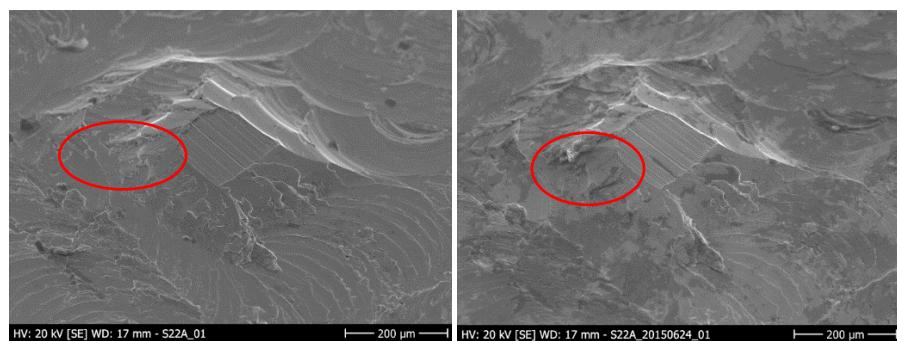
L'imagerie en électrons secondaires montre très peu de changements « avant / après » pour les deux types de nettoyage. En effet, les gravures sur acier sont accidentées et moins nettes que sur les coupons en laiton avec la présence de zones de matières fragilisée (copeaux soulevés, écrasés encore en place). Les modifications après nettoyage sont négligeables et consistent de manière très locale à la perte d'une crête de copeau (10 μm maximum), voir figures 161-168.



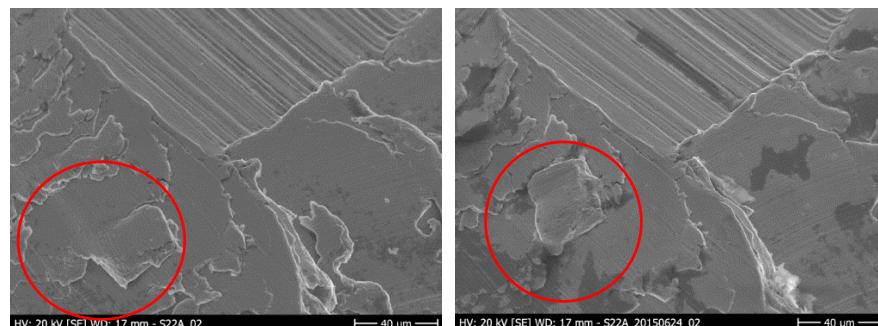
**Figures 161 et 162 :** Vue d'ensemble de la gravure et vue de détail de la même zone avant et après nettoyage cryogénique (200 μm)



**Figures 163 et 164 :** Vue d'ensemble de la gravure et vue de détail de la même zone avant et après nettoyage cryogénique (40 μm)



**Figures 165 et 166 :** Vue d'ensemble de la gravure et vue de détail de la même zone avant et après sablage à l'abrasif végétal (200 μm)

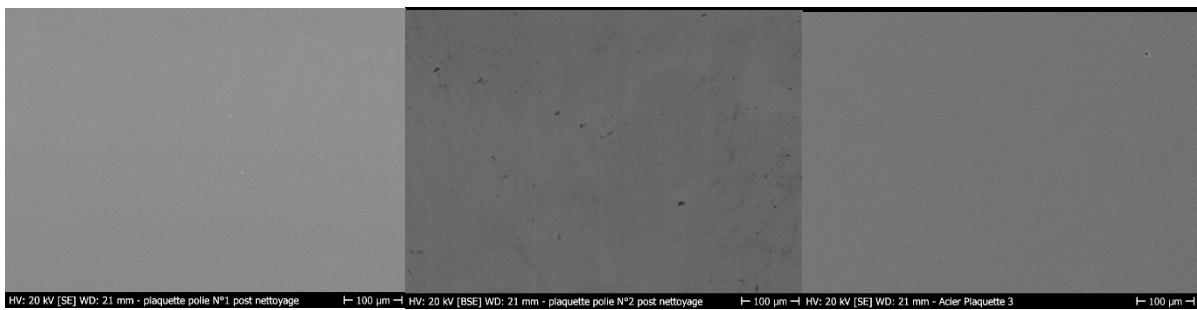


**Figures 167 et 168 :** Vue d'ensemble de la gravure et vue de détail de la même zone avant et après sablage à l'abrasif végétal (40 μm)

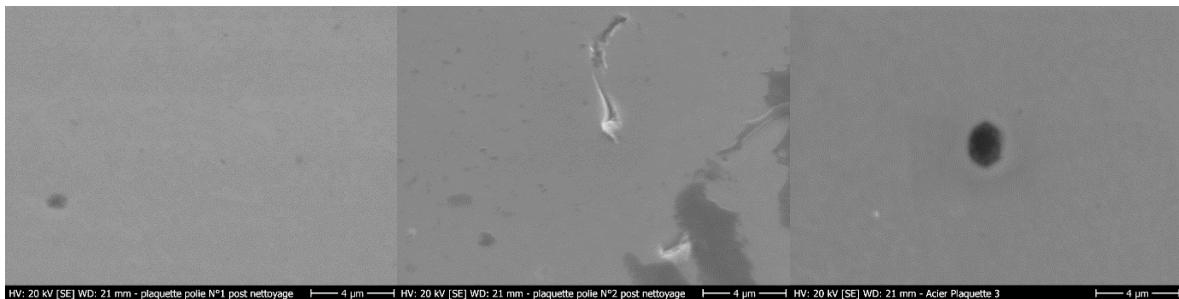
### 6.3.5. Les coupons poli miroir

#### 6.3.5.1. Imagerie en électrons secondaires et rétrodiffusés

Le coupon poli miroir nettoyé par cryogénie ne montre aucune modification par rapport au témoin non nettoyé. Dans le cas du coupon nettoyé par projection d'abrasif végétal afin de rétablir une lecture de surface), on observe des zones plus sombres moirées et à une échelle plus faible des petits points apparaissant plus sombre en électrons secondaires qui correspondent à des résidus d'abrasifs végétaux.



**Figures 169-171 : Vue de détail après nettoyage cryogénique/après nettoyage par projection d'abrasif végétal et témoin non nettoyé (100 μm)**



**Figures 172-174 : Vue de détail après nettoyage cryogénique/après nettoyage par projection d'abrasif végétal et témoin non nettoyé (4 μm)**

### 6.3.5.2. Essais de dureté Vickers (voir annexes A23 et 24)

On note ici des coefficients de variation importants entre deux coupons avant nettoyage<sup>92</sup>. Les valeurs semblent être difficilement exploitables. Le nettoyage peut avoir impacté uniquement la partie la plus superficielle de l'alliage, ce qui rend difficile, voire impossible une évaluation précise de l'écrouissage de surface lié spécifiquement au nettoyage (en raison de l'hétérogénéité du matériau et la présence initiale d'un léger écrouissage)<sup>93</sup>.

Ceci est confirmé par la présence d'un écart-type important lors de l'application de charges faibles (1 et 5 mN) et le coefficient de variation à partir de l'écart-type et de la moyenne qui se réduisent considérablement avec l'augmentation de la charge. On peut en revanche tirer la conclusion que s'il y a eu un écrouissage potentiel lié au nettoyage, il semble avoir eu un effet négligeable sur l'état de surface poli, voir tableau 21.

Charge 1mN Dureté Vickers (O&P)	acier nettoyé par procédé cryogénique		acier nettoyé par projection d'abrasif végétal	
	avant	après	avant	après
<b>moyenne</b>	350	340	346	301
<b>Ecart-type</b>	7	23	39	58
<b>Coefficient de variation (%)</b>	0,02	0,07	0,1	0,19

**Tableau 21 : moyennes de dureté obtenues avec une charge de 1mN sur l'acier poli avant et après nettoyage**

<sup>92</sup> voir annexes A23 et A24

<sup>93</sup> Les raisons pour lesquelles les mesures de dureté doivent être effectuées sur des polis miroir afin d'obtenir des résultats les plus cohérents possibles sont exposés dans le chapitre 3

#### 6.5.4.4. Essais de mouillabilité

Les essais de mouillabilité effectués cette fois-ci sur support poli montrent qu'encore une fois la mouillabilité est légèrement supérieure dans le cas de l'abrasif végétal, mais la différence reste négligeable, voir tableau 22. Ceci est certainement lié au fait que les éprouvettes ont dû être rincées au solvant après nettoyage afin d'éliminer un maximum de résidus de nettoyage.

N° plaque	Diamètre 1 Ø (en mm)		Diamètre 2		Diamètre 3		Moyenne arithmétique (en mm)	
	horizontal	vertical	horizontal	vertical	horizontal	vertical	horizontal	vertical
S 29.2 abrasif végétal	1,477	1,450	1,337	1,434	1,342	1,417	1,385	1,433
S 29.1 cryogénie	1,283	1,417	1,385	1,407	1,293	1,337	1,320	1,387
S 29.3 Témoin non nettoyé	1,337	1,331	1,385	1,417	1,310	1,310	1,344	1,353

Tableau 22 : essais de mouillabilité, diamètres obtenues pour les trois types d'éprouvettes

## 6.4. Conclusions

Les changements sur les deux types d'alliage – acier doux et laiton plombifère – ont eu lieu à une échelle tellement faible qu'ils ne sont observables qu'au microscope électronique à balayage et uniquement sur des éprouvettes repérées au préalable qui ont été étudiées à un grossissement minimum de X 430<sup>94</sup>.

L'exploitation statistique des données sur les éprouvettes non repérées montre que les variations liées à la préparation de l'échantillon même (rugosité du satinage) sont probablement plus importantes que les variations liées à une éventuelle perte de matière lors du nettoyage. Les pertes de matières constatées sont liées au départ et/ou le déplacement de petits copeaux de matière fragilisés créés lors du satinage de l'éprouvette (fig. 8).

L'étude d'un même profil sur une plaque repérée pour chaque alliage a permis de quantifier plus précisément la perte de matière engendrée par l'action des pellets de glace sèche.

D'un point de vue comparatif la perte est légèrement plus importante pour l'alliage cuivreux que pour l'acier ce qui vient corroborer les observations effectuées au microscope électronique à balayage.

On constate néanmoins que la différence de hauteur arithmétique moyenne de surface Sa avant et après nettoyage<sup>95</sup> n'est que de 0.05 µm pour le profil étudié sur l'éprouvette en laiton. Les enlèvements de matière maximum observés sur un même pic sont d'environ 3-4 µm (fig. 9).

Pour comparaison, la différence Sa du profil étudié sur l'acier est seulement de 0,007 microns.

Si l'on tient compte du fait que les rugosités moyennes obtenues sur les objets tests de la fondation HAM sont largement supérieures aux rugosités des éprouvettes et que la finition de ces dernières est fraîchement usinée (avec la présence de petits copeaux fragilisés), l'impact du nettoyage cryogénique et par projection d'abrasif végétal peut être considéré comme négligeable sur ce type de finition.

En revanche, dans le cas des éprouvettes gravées plus nombreuses, il est flagrant que le nettoyage par projection d'abrasif végétal provoque des pertes de matière qui n'ont pas lieu dans le cas du nettoyage cryogénique (voir

<sup>94</sup> Les examens effectués avant et après nettoyage montrent qu'aucun changement n'est détectable par microscopie optique avec un grossissement X 200.

<sup>95</sup> Ce paramètre de hauteur permet de caractériser la rugosité moyenne de la surface

tableau 23). Dans le cas des coupons gravés nettoyés par le procédé cryogénique aucune perte de matière n'a été constatée au MEB au niveau des arêtes. Les seules modifications ont été constatées sur les coupons en laiton et concernent des microporosités (avec un diamètre maximum d'une dizaine de microns) visibles sur les parois après nettoyage. Il est possible qu'il s'agisse d'opercules de matière étalée lors du processus de gravure, ce dernier ayant induit un échauffement de matière (étalement des nodules de plomb). Il est possible que le nettoyage ait ainsi provoqué la mise à jour de porosités déjà présentes dans l'alliage.

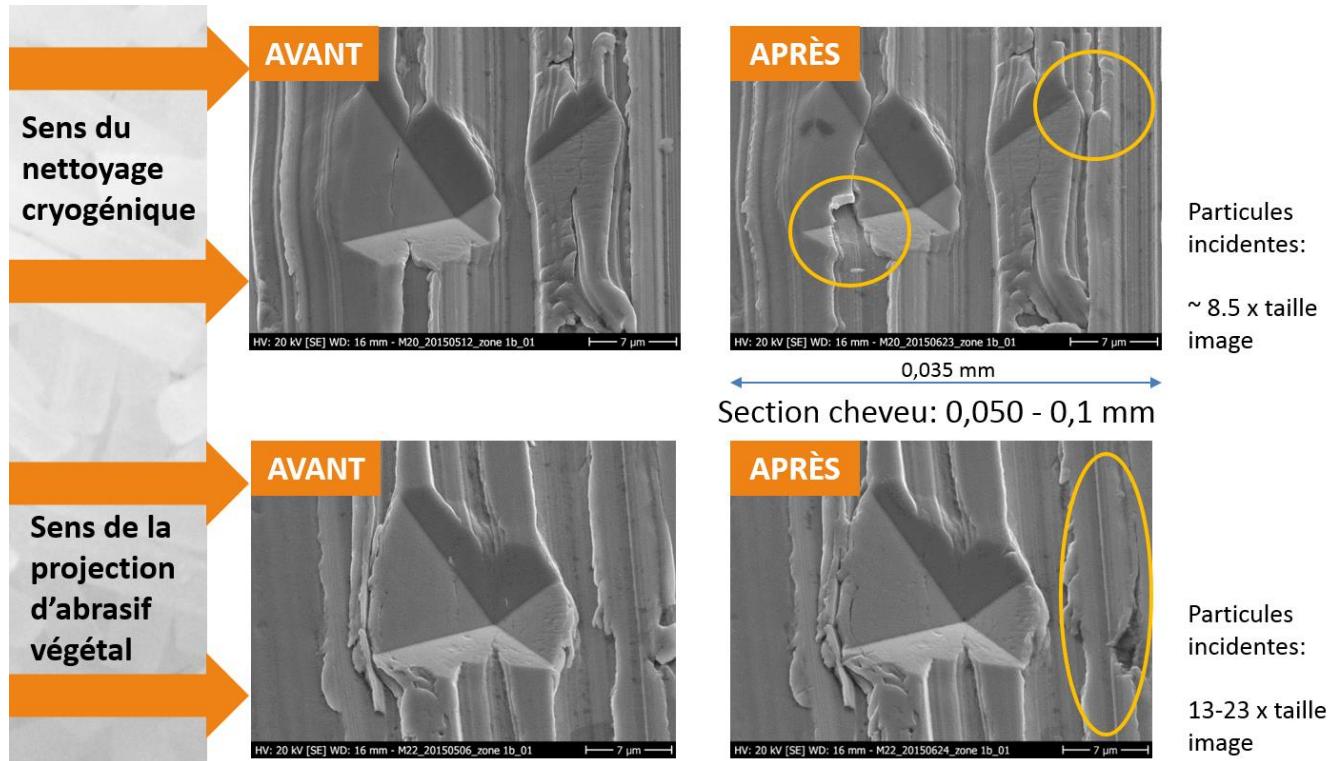
Enfin, la comparaison des mesures de dureté effectuées sur les poli-miroirs et le témoin non nettoyé montre que l'éventuel durcissement superficiel lié au nettoyage est inférieur à l'écrouissage provoqué par la préparation de surface des échantillons. De ce point de vue, le durcissement de surface lié au nettoyage peut être considéré comme négligeable

Alliage	laiton				acier			
Nettoyage	cryogénie		Abrasif végétal		cryogénie		Abrasif végétal	
Finition	satinée	gravée	satinée	gravée	satinée	gravée	satinée	gravée
Observation visuelle	--	--	aspect plus mat: résidus		--		aspect plus mat: résidus	
Microscopie (X 217)	--	--	résidus localisés usure arête				résidus localisés	
MEB (X120/500)	enlèvement copeaux (``porosités``)		résidus enlèvement copeaux	résidus usure arête	enlèvement copeaux		enlèvement copeaux	résidus enlèvement copeaux
Différence profilométrique (Sa) avant/après (1 profil)	0,05 microns	NM	0,016 microns	NM	0,007 microns	NM	0,002 microns	NM

**Tableau 23 :** récapitulatif des résultats obtenus avant et après nettoyage sur le laiton plombifère et l'acier (NM : non mesuré)

Ainsi les techniques de nettoyage n'ont pas le même impact sur un même alliage en fonction du type de finition. Une explication pourrait être d'une part la taille plus réduite des particules de glace sèche associé au choc thermique (effet possible sur la plasticité des copeaux de satinage ?) dans le cas des finitions satinées et d'autre part l'effet de turbulence associée à une dureté plus importante pour l'abrasif végétal sur les supports gravés.

Dans le cas des deux techniques de nettoyage, la taille des particules incidentes reste largement supérieure à la taille des dégâts causés (voir figure 175).



**Figure 175 :** comparatif de la taille des dégâts causés et de la taille de particules incidentes pour les deux méthodes de nettoyage.

## 7. Essais de vieillissement artificiels : plaques satinées sans repères

### 7.1. Choix du vieillissement simulé : armoire à condensat

Etant donné que l'humidité est un facteur déterminant dans l'altération du fer, mais aussi du laiton, il a été choisi de soumettre les éprouvettes à des cycles d'humidification et de séchage.

En effet, les objets du patrimoine scientifique et technique de grande dimension peuvent être conservés dans quatre catégories d'environnement : le musée « couvert », le musée en plein air, le site d'origine, et les réserves.

Les laitons sont sensibles à la fois à l'humidité, mais aussi à la présence de polluants (soufrés en particulier). En présence d'une humidité importante, ils peuvent être exposés à des risques de dézincification.

Les alliages de cuivre présentent une sensibilité particulière au sulfure d'hydrogène. Une élévation de la teneur en dioxyde de soufre provoque la formation de gouttelettes microscopiques d'acide sulfurique à la surface du métal. Cet acide accélère la formation de la corrosion<sup>96</sup>.

Suite à des essais préalables réalisés au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH), le choix s'est porté sur une exposition à l'humidité seule sans présence de polluants

Les éprouvettes ont été exposées dans une armoire à condensat Liebisch KSE 300 du LRMH à Champs-sur-Marne à des conditions hygrométriques extrêmes (100% H.R., 40±2°C) suivi d'une phase de séchage (Extinction de l'armoire et aération).

Ces conditions ne reproduisent bien évidemment pas les conditions de conservation réelles auxquelles sont soumis les objets du patrimoine, mais permettent de manière comparative d'étudier le comportement des éprouvettes nettoyées au préalable de manière différentes dans des conditions corrosives.

### 7.2. Préparation des éprouvettes : application d'un vernis de protection sur les bords et repérage

Les rebords des éprouvettes, tout comme les orifices percés, représentent des zones d'hétérogénéité et peuvent favoriser des phénomènes de corrosion plus importants (et non représentatifs). C'est pourquoi un vernis de protection coloré et opaque<sup>97</sup> a été appliqué au pinceau sur le pourtour des plaques et des orifices percés. Il a également servi à effectuer un repérage supplémentaire aux numéros poinçonnés. Ces derniers risquant de se corroder pendant les essais, ils ont été protégés par un vernis acrylique Paraloid B72 à 15% massique dans de l'éthanol, voir figure 176.

---

<sup>96</sup> Philippe Tomsin, Les patrimoines mobiliers scientifique et technique : spécificités de leur restauration, de leur conservation et de leur valorisation. In CEROART, 1 | 2007 : Objets d'art, œuvres d'art

<sup>97</sup> Vernis commercial à base de polyuréthane et de polyéthylène téréphthalate, des pigments minéraux et de la silice, le tout dilué à l'acétone



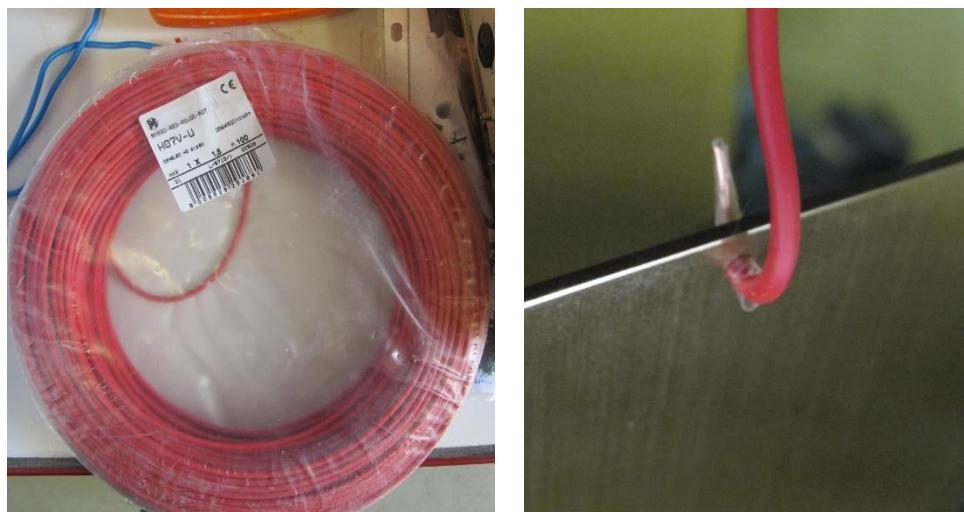
**Figure 176 :** Vue du revers de l'éprouvette en acier S7, marquage au vernis et zone poinçonnée protégée

### 7.3. Montage, disposition des éprouvettes

L'enceinte a été vidangée et nettoyée au préalable avec Loctite 7850®, un détergent neutre, contenant de la poudre de ponce et Decon 90®, un agent de nettoyage très basique afin d'enlever des dépôts venant de l'eau stagnante.

Le montage doit être effectué avec un positionnement des stries de satinage à la verticale puisqu'il permet le drainage de l'eau condensée à la surface des éprouvettes. De plus, les éprouvettes ne doivent pas se toucher pour éviter une corrosion par contact. Le niveau d'eau dans l'enceinte doit être ajusté par addition régulière.

L'accrochage des éprouvettes a été réalisé à l'aide d'un fil de cuivre gainé de matière synthétique (probablement du chlorure de polyvinyle, PVC) qui a servi à réaliser des crochets. L'extrémité a dû être dénudée afin de permettre le montage sur les plaques. La partie dénudée a été protégée à l'aide d'un ruban adhésif, voir figures 177 et 178.



**Figures 177 et 178 :** Câblage de montage et suspension d'une éprouvette

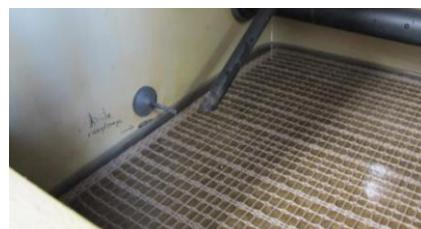
Il a été possible de suspendre l'ensemble des éprouvettes en acier et laiton dans une même enceinte et de les regrouper de chaque côté afin d'éviter une contamination des différents alliages par des produits de corrosion dissous.

#### 7.4. Conditions d'exposition, durées de cyclage

Les éprouvettes ont été exposées en moyenne à l'humidité condensée pendant 8 h avec un arrêt de 16 h de l'enceinte (durant la nuit). Les weekends, l'enceinte est restée éteinte avec une durée en moyenne de 62 h (voir annexe A54). Pendant les jours fériés également, l'enceinte a pu rester éteinte pendant un laps de temps plus important. Le niveau d'eau dans l'armoire a été contrôlé régulièrement et mis à niveau (voir figure 179).

Les laitons ont été retirés de l'armoire après environ 1 mois d'exposition, alors que les aciers ont été vieillis artificiellement pendant environ quatre mois au total.

A la fin des essais, les éprouvettes ont été laissées sécher à l'air libre.

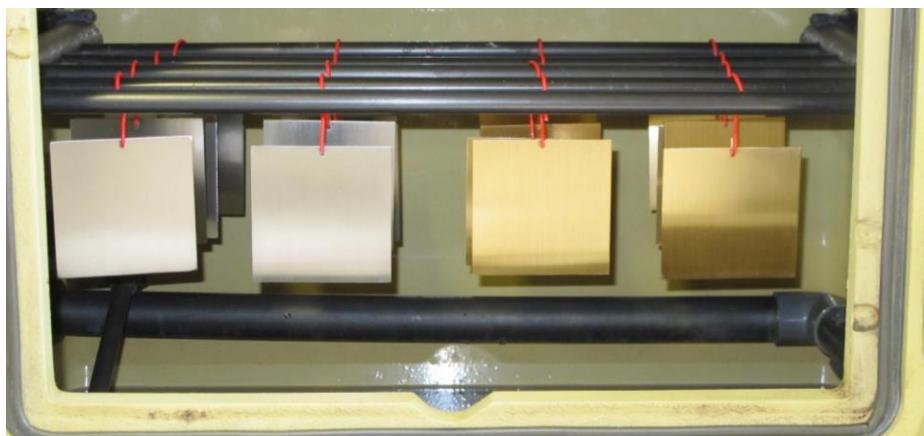


**Figure 179 :** Repérage du niveau d'eau dans l'enceinte

Les éprouvettes ont été disposées dans l'armoire dans l'ordre décrit ci-dessous (voir figures 180-181). Les plaques non nettoyées ont été disposées de manière délibérée dans des parties opposées de l'armoire afin de prendre en compte des variations possibles liées à la disposition des plaques (parties plus aérées lors de l'ouverture de l'armoire que d'autres zones)

S7	<b>S18</b>	M7	<b>M18</b>
S8	S13	M8	M13
S9	S14	M9	M14
<b>S12</b>	S15	<b>M12</b>	M15

**Figure 180 :** Plan de repérage, vue du dessus de l'enceinte (gris : éprouvettes en acier/jaune : éprouvettes en laiton), les éprouvettes marquées en rouge correspondent aux témoins non nettoyés pour chaque série

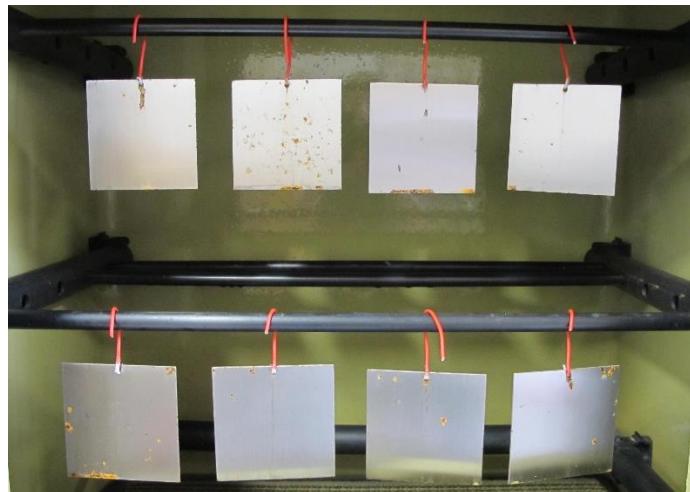


**Figure 181 :** Vue d'ensemble des éprouvettes en laiton et acier dans l'armoire à condensat

Au vu du comportement différent des témoins (corrosion plus importante du témoin placé dans la première rangée), la disposition des éprouvettes en acier a pu être changée dans l'armoire après le retrait des plaques en laiton (après un mois d'exposition). Ce nouveau montage (voir figures 182 et 183) a permis de répartir les plaques sur les rangées avant et favoriser le séchage de l'ensemble des plaques lors de l'arrêt de l'armoire en soirée.

S8	S12	S7	S14
S15	S13	S9	S18

**Figure 182 :** Plan de repérage des aciers, vue frontale de l'armoire à condensat



**Figure 183 :** Exposition des aciers dans cette configuration pendant un peu moins de 3 mois supplémentaires

## 7.5. Observations et résultats des essais

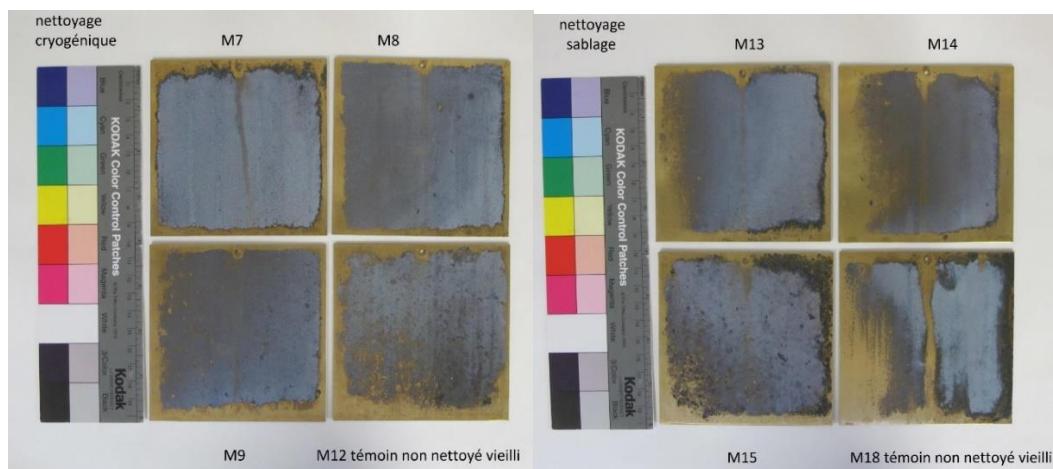
### 7.5.1. Laiton

#### 7.5.1.1. Observations visuelles, suivi des éprouvettes<sup>98</sup>

La réaction des plaques en laiton a été évaluée après 5 cycles d'humidification et de séchage puis à nouveau après 19 cycles, lorsqu'elles ont été retirées définitivement de l'enceinte.

Les plaques se sont couvertes progressivement d'une couche brunâtre qui semble avoir évolué d'une part vers une strate plus épaisse et plus opaque avec des produits de corrosion gris-blanc (les traces de satinage ne sont alors plus identifiables sous loupe binoculaire). Sur certaines plaques on observe également, dans les zones limitrophes entre les produits de corrosion et le laiton peu corrodé, des produits de corrosion moins épais et très sombres. Il est intéressant de noter contrairement aux phénomènes habituellement observés, les bords sont moins corrodés sur l'ensemble de l'éprouvette. Ceci semble être lié à la présence du verni de protection des bords, étant donné que ce facies étant absent lors des essais préalables sans vernis, voir annexe A50)

On observe également que les témoins ne se sont pas comportés de manière identique (voir figures 184 et 185). En effet le montage des éprouvettes semble influencer fortement le type de corrosion. Ainsi le témoin M18 a été soumis à un lessivage continu de la zone centrale sous l'attache.



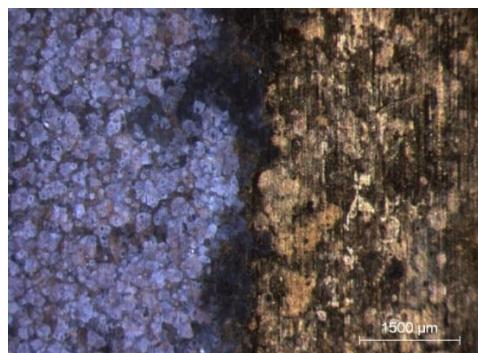
**Figures 184 et 185 :** Vue d'ensemble des éprouvettes en laiton après vieillissement

#### 7.5.1.2. Loupe binoculaire et microscopie optique<sup>99</sup>

Les examens effectués à la loupe binoculaire montrent que trois morphologies d'altération sont visibles en surface. Ainsi, on observe des produits de corrosion gris-blanc opaque (parties plus centrales des éprouvettes) et des parties en bordure où le métal peu oxydée est encore visible en alternance avec des produits de corrosion localisés brunâtres (voir annexe A 53). La zone limitrophe entre produits de corrosion grisâtres et le métal peu oxydée se présente dans la plupart des cas sous forme de liseré très sombre (voir figure 186) :

<sup>98</sup> Prises de vue effectuées avec l'appareil CANON Powershot G11 sur un fond blanc et une lumière artificielle (plafonnier), emplacement identique avant et après vieillissement artificiel

<sup>99</sup> Prises de vues effectuées avec Leica Wild M10, Schott KL 2500 LED et Keyence, microscope numérique VHX-500



**Figure 186 :** Plaque en laiton M7, gross. X16, prise de vue permettant d'identifier les trois morphologies d'altération : Produits de corrosion grisâtres opaques, zone de transition avec des produits de corrosion très sombre, métal encore visible alternant avec des produits de corrosion peu épais brun.

#### 7.5.1.3. MEB-EDS

Des prélèvements d'une taille d'environ 2 x 5 cm ont été effectués à l'aide d'une scie de bijoutier fine sur chaque plaque de laiton vieillie artificiellement (voir figure 187) afin d'observer plus précisément les corrosions repérées au préalable à l'aide du microscope électronique à balayage :

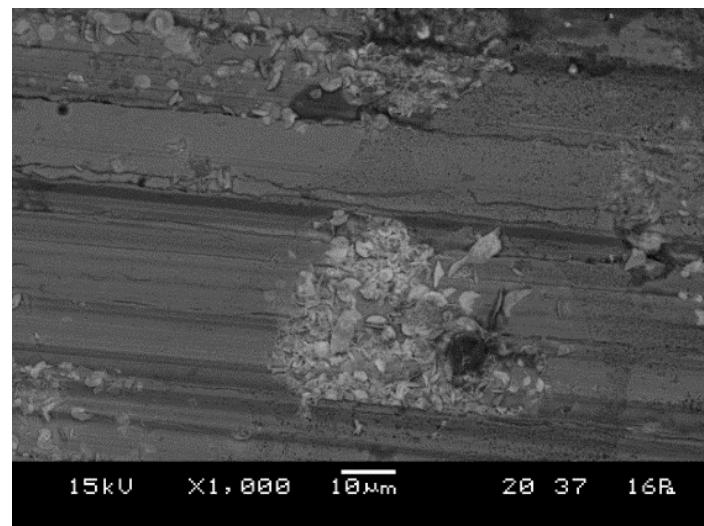


**Figure 187 :** Vue d'une plaque de laiton après découpe

L'étude au MEB-EDS a été réalisée sur quatre échantillons : les deux témoins (permettant d'étudier leur représentativité étant donné qu'ils ont subi la même absence de traitement) et une éprouvette de chaque série nettoyée (nettoyage cryogénique /nettoyage par projection d'abrasif végétal). De manière générale, on peut avancer que les mêmes morphologies de produits de corrosion se retrouvent sur les plaques indifféremment du type de nettoyage (voir annexes A 51-54).

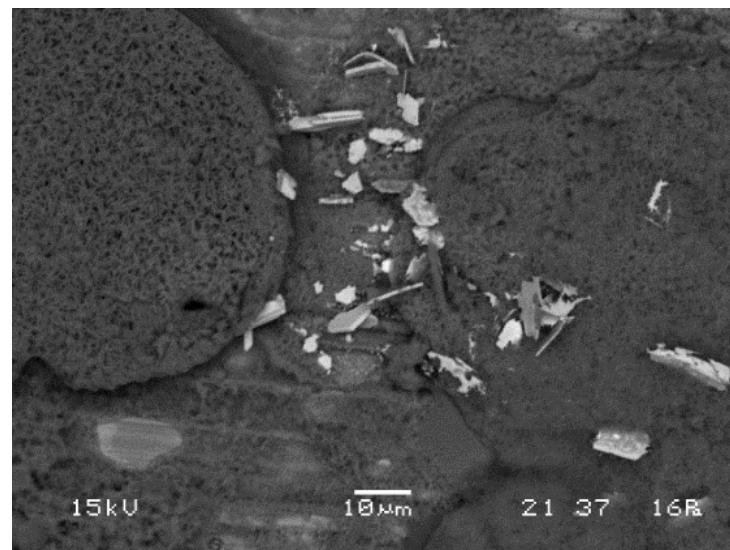
Les zones étudiées plus précisément sur les éprouvettes correspondent à des plages fortement couvertes par la corrosion présente sur les parties plus centrales de l'éprouvette (dominante de produits de corrosion blanc-gris, zone « corrodée ») et des zones intermédiaires situées vers le bord de l'éprouvette (zone « interface »). C'est sur ce dernier type de zone qu'on observe parfois un liseré plus sombre intermédiaire.

Les examens semblent démontrer que, dans un premier temps, des cristallisations de produits de corrosion du plomb (un oxyde au vu du pic d'oxygène important qui leur est associé?) se forment de manière localisées (au niveau des nodules dans l'alliage), car elles sont visibles sur les zones de métal encore peu corrodé, voir figure 188.



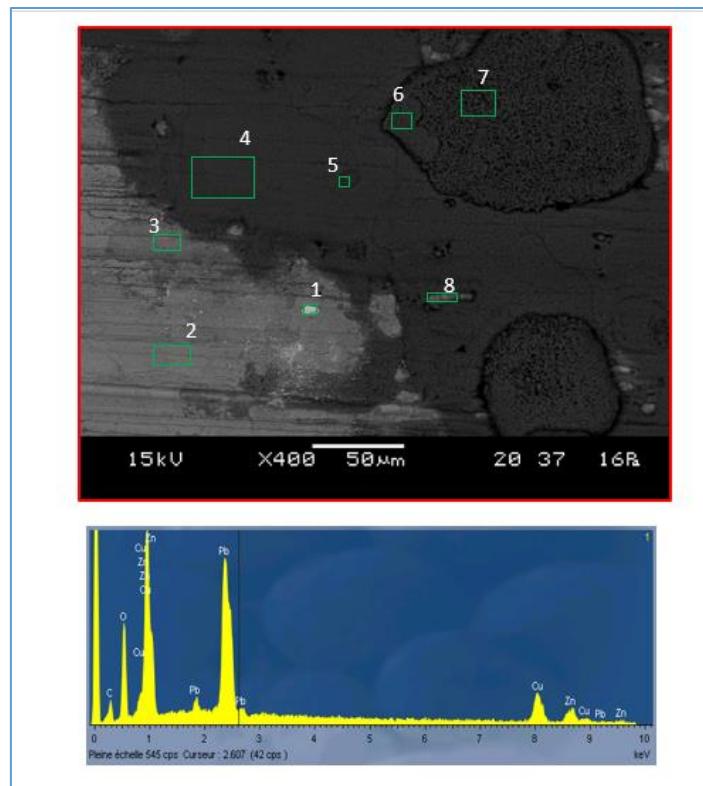
**Figure 188 :** Eprouvette M12 x1000 BEIC

Il semblerait qu'on les retrouve plus tard incluses dans des couches de corrosion plus épaisses (voir figures 189 et 190).



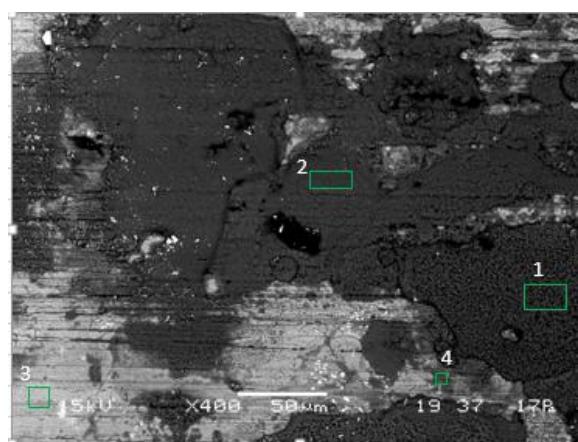
**Figure 189 :** Eprouvette M9 x1000 BEIC

Cette observation tend à indiquer que les nodules de plomb pourraient correspondre à l'élément le plus réactif dans l'alliage lorsqu'il est soumis à une humidité importante.

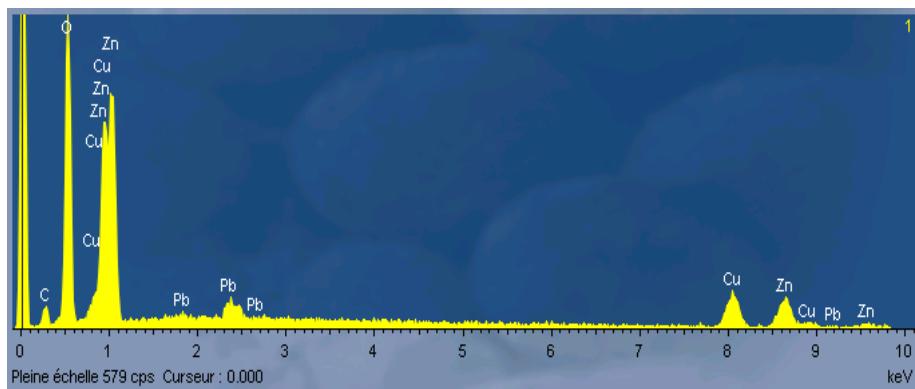


**Figure 190 :** Spectre 1, localisation d'une zone isolée riche en plomb sur un métal encore peu corrodé (éprouvette M9 nettoyée par cryogénie)

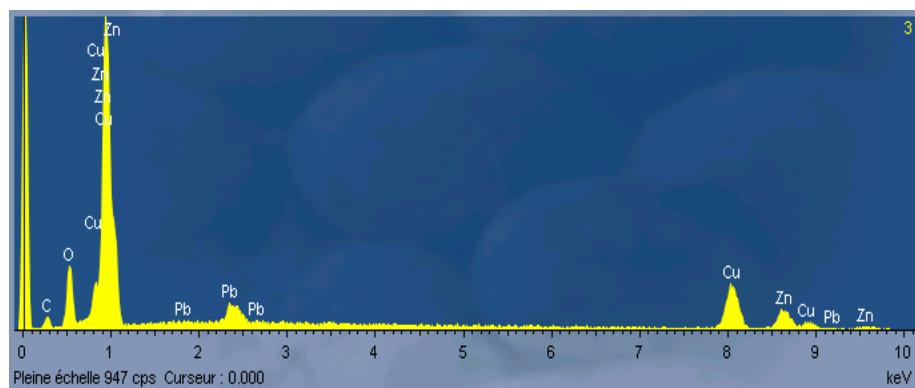
On constate dans un second temps que les zones très corrodées grisâtres (recouvrement important par la corrosion) présentent un taux d'oxygène et de zinc plus élevé que les zones en bordure des plaques souvent plus sombres (voir figures 191-193). On peut en déduire que les produits de corrosion semblent dominants dans la première phase d'altération et qu'une dézincification semble avoir lieu plus tard. Le même constat peut être établi pour les deux types de séries nettoyées.



**Figure 191 :** Eprouvette M14 nettoyée par abrasif végétal, zone intermédiaire (imagerie en électrons rétrodiffusés)



**Figure 192** : spectre 1, présence importante de zinc dans les produits de corrosion



**Figure 193** : spectre 2, présence plus forte de cuivre par rapport au zinc dans les produits de corrosion

#### 7.5.1.4. Evaluation du recouvrement par la corrosion

Afin d'obtenir une idée du recouvrement de surface par la corrosion, des prises de vues de chaque plaque ont été traitées avec un logiciel de traitement d'image, GIMP<sup>100</sup>. Il ne s'agit pas de mesures quantitatives, mais uniquement comparatives. Afin de faciliter la comparaison les perforations de montage ont été effacées lors de la conversion en valeurs de noir et blanc.

La méthode d'évaluation<sup>101</sup> est basée sur le principe que le métal encore peu corrodé apparaît plus clair sur l'image que les zones déjà couvertes par des produits de corrosion. Ce procédé a pu être employé sans problème majeur dans la mesure où toutes les zones corrodées – même si elles étaient plus claires sur les parties centrales – étaient délimitées par des produits de corrosion plus sombres.

C'était le cas pour deux plaques où les zones centrales ont dû être traitées de manière supplémentaires et foncées (le contraste clair-obscur n'avait pas lieu sur les parties centrales et uniquement au niveau des contours ce qui a néanmoins permis de délimiter et évaluer les zones de corrosion sur ces deux éprouvettes. Trois conversions avec la même prise de vue ont été effectuées afin de prendre en compte les déviations liées au

<sup>100</sup> GIMP, GNU Image Manipulation Program, logiciel libre, <http://www.gimp.org>

<sup>101</sup> Quentin Glorieux, Design of a Remote Monitoring Photo Capturing RMPC System to monitor the corrosion of metals coupons exposed at the Palace Armoury, Valette, rapport final, Heritage Malta, Conservation Division Bighi, Kalkara, Malta, 2005, 42p.

paramétrage manuelle de l'image à l'aide du logiciel (étape « niveaux », « seuil » et éventuellement travail sur des zones de corrosion plus claires) et d'obtenir une moyenne par plaque, voir figures 194-196)

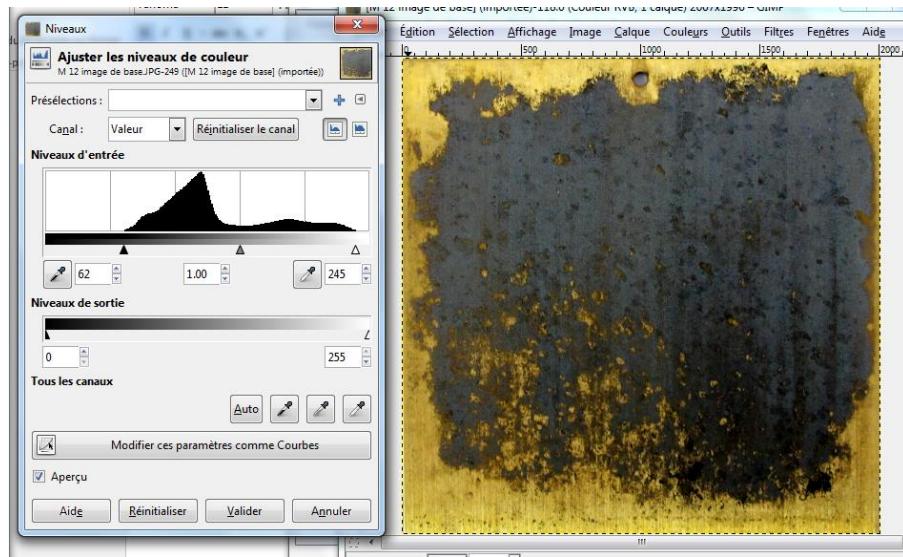


Figure 194 : Ajustage des niveaux de couleur

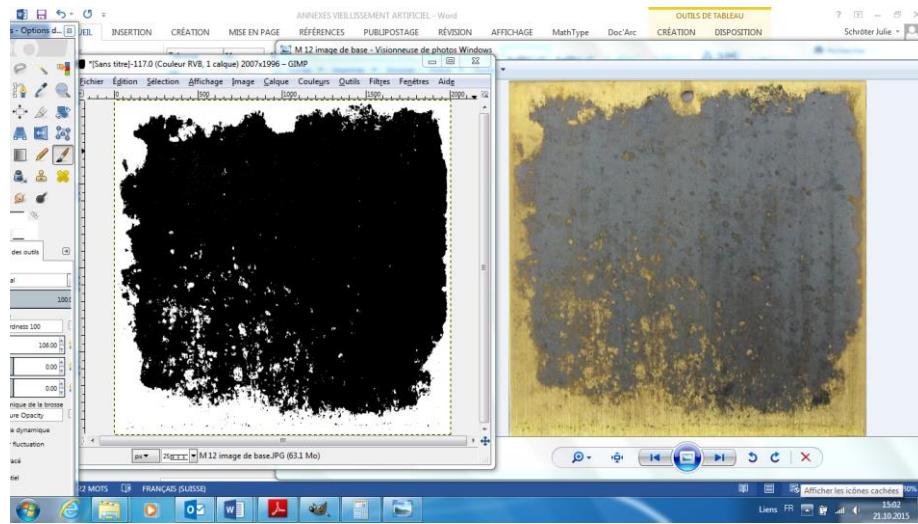


Figure 195 : Conversion de l'image en valeurs de noir et blanc

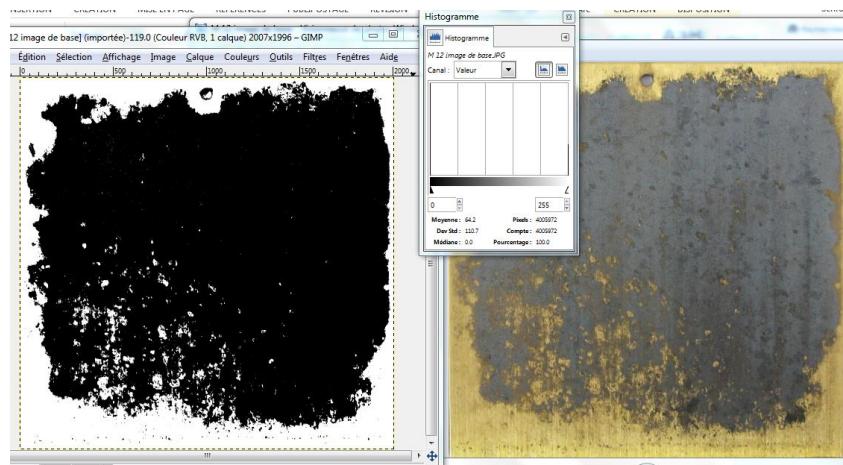


Figure 196 : Consultation de l'histogramme

## Résultats

Globalement, le recouvrement de surface par la corrosion est important pour toutes les plaques à la fin des essais (au moins 70%). On note qu'en moyenne les valeurs obtenues sont légèrement plus élevées dans le cas du nettoyage cryogénique (82,6%) que pour le nettoyage par projection par abrasif végétal (73,5%). Les deux témoins non nettoyés vieillis présentent en moyenne la valeur la plus faible (72,4 %), voir tableau 24 ci-dessous

### LAITON

N° éprouvette	« valeur moyenne » Mesure 1	Mesure 2	Mesure 3	moyenne	Moyenne Convertie en noir	% surface	Moyenne %	Ecart -type
<b>M7 (cryo)</b>	39,4	39,2	38,6	39	216,0	<b>84,7</b>	82,6	2,44
<b>M8 (cryo)</b>	40,9	40,9	40,9	40,9	214,1	<b>84,0</b>		
<b>M9 (cryo)</b>	53,1	53,1	53,1	53,1	201,9	<b>79,2</b>		
<b>M13 (veg.)</b>	65,2	65,6	65,6	65,5	189,5	<b>74,3</b>	73,5	6,6
<b>M14 (veg.)</b>	89,2	89,2	89,8	89,4	165,6	<b>65</b>		
<b>M15 (veg.)</b>	47,6	48,1	48	47,9	207,1	<b>81,2</b>		
<b>M12 (témoin)</b>	64,8	65,4	64,2	65,3	189,7	<b>74,4</b>	72,4	2,0
<b>M18 (témoin)</b>	75,2	75,7	75,2	75,4	179,6	<b>70,4</b>		

Tableau 24 : Données obtenues pour l'évaluation du recouvrement par la corrosion sur les éprouvettes en laiton

Grâce aux examens et analyses pratiqués, il a pu être établi que l'altération du laiton se caractérisait dans un premier temps par une oxydation des nodules de plomb et dans un second temps par le développement de produits de corrosion riches en zinc et cuivre (désincrustation). Le même type de corrosion se retrouve sur l'ensemble des éprouvettes. En terme de degré de corrosion, de recouvrement de surface, on s'aperçoit que les valeurs pour le nettoyage cryogénique sont légèrement plus élevées que pour le nettoyage par projection d'abrasif végétal et les témoins.

Cependant, l'écart-type qui est de 6 pour le nettoyage par l'abrasif végétal et il faut également considérer les limites de la reproductibilité comme on peut le constater ici pour les témoins non nettoyés qui n'ont pas évolué tout à fait de la même manière.

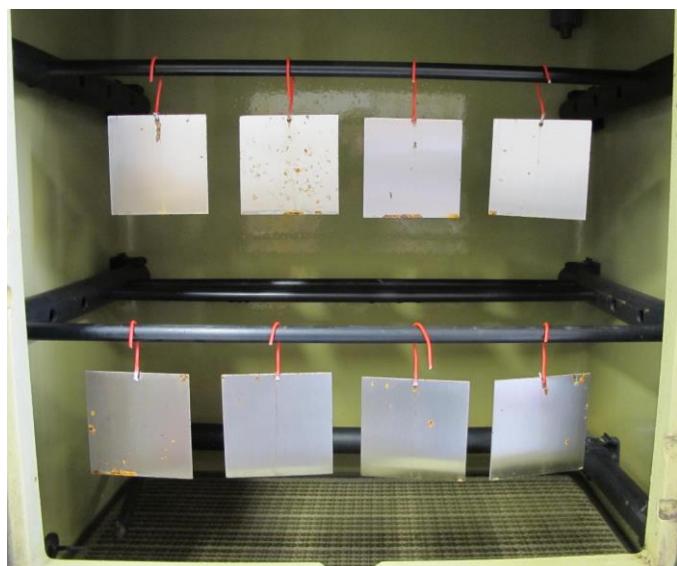
On peut donc avancer à ce stade que la méthode de nettoyage semble impacter de manière négligeable la corrosion du métal au contact de l'humidité.

### 7.5.2. Acier

#### 7.5.2.1. Observations visuelles, suivi des éprouvettes

On remarque qu'après le vieillissement artificiel ce sont principalement les bords inférieurs des plaques d'acier qui se sont corrodés, dans les zones où l'eau stagne. De plus, des zones de coulures de rouille partant des zones de montage dans la partie haute sont généralement présentes. La corrosion a faiblement progressé compte-tenu du fait que les éprouvettes ont été exposées sur une période de presque 4 mois (16 juillet au 6 novembre 2015) à des cycles d'humidification et de séchage (voir annexe 56).

La corrosion autour des zones de montage peut être difficilement prise en compte lors de l'évaluation des éprouvettes parce qu'elle est dépendante de nombreux paramètres qui ne peuvent pas être contrôlés, comme la géométrie exacte du crochet, son orientation, etc. Dans l'ensemble, les éprouvettes nettoyées et vieillies ne présentent que quelques points de corrosion volumineux de couleur orangée et brun-rouge (voir figures 197 et 198). Elles présentent également de manière locale des auréoles couvertes d'un voile de corrosion orangé.



**Figure 197 :** Vue d'ensemble des éprouvettes après vieillissement artificiel et avant retrait de l'armoire à condensat

**Projection d'abrasif végétal**



S 13

S 14

S 15

S 18 (témoin)

**Nettoyage cryogénique**



S 7

S 8

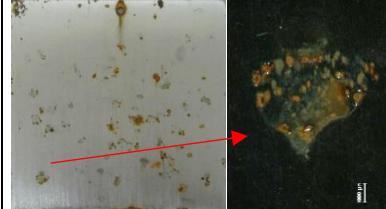
S 9

S 12 (témoin)

**Figures 198 :** Prises de vues des éprouvettes en acier après vieillissement artificiel

### 7.5.2.2. Loupe binoculaire

Les plaques des deux séries (nettoyage cryogénique et nettoyage par abrasif végétal) tout comme les témoins présentent des aspects similaires en termes d'altération. Sur une même plaque, on retrouve les morphologies de corrosion suivantes, voir tableau 25.

Type de corrosion, observation	Imagerie (loupe binoculaire <sup>102</sup> )
<p>On constate un enrouillement des bords inférieurs des plaques. Ceci est un phénomène habituellement constaté lors de ce type de tests (les arêtes des plaques ont tendance à réagir en premier malgré l'application d'un vernis protecteur).</p> <p>On observe un mélange de produits de corrosion orangés, rouges (plutôt mats et poreux) et brunâtres (plus brillants)</p>	 S15
<p>On constate un enrouillement des orifices percés pour le montage des éprouvettes : il s'agit du même phénomène que celui observé sur les rebords.</p> <p>De plus la présence du crochet a pu favoriser la rétention d'eau et un séchage plus lent. La corrosion sous forme de trainées sous l'orifice correspond à l'écoulement de l'eau.</p>	 S13
<p>Des voiles de corrosion localisés ont été observés.</p> <p>Ils présentent la morphologie d'une goutte ou tâche d'eau ayant séchée. Il est probable que ces zones évoluent plus tard sous forme de zones de corrosion localisées accompagnées de produits de corrosion plus volumineux.</p>	 S12
<p>On observe des zones de corrosion très circulaires. Il semble s'agir d'un début de corrosion lié à la présence initiale d'une goutte d'eau (modèle de goutte d'Evans). La zone centrale n'est que partiellement couverte de corrosion et laisse apparaître le métal nu.</p>	 S18
<p>On observe une zone de corrosion localisée associée à des produits de corrosion volumineux et un voile de corrosion en périphérie (qui semble correspondre à des produits de corrosion dissous ayant coulés vers le bas).</p>	 S8

**Figure 25 :** récapitulatif des morphologies de corrosion observées sur les éprouvettes en acier

<sup>102</sup> Les prises de vue ont été effectuées dans le sens parallèle aux stries de satinage à la loupe binoculaire Leica Wild M10, Schott KL 2500 LED

### Comparaison

Les éprouvettes nettoyées par cryogénie semblent comporter quelques zones de corrosion localisées et opaques larges de plusieurs millimètres.

L'enrouillement des bords inférieurs a été évalué pour chaque éprouvette (voir tableaux 26 et 27), mais il peut difficilement être pris en compte comme élément de comparaison (le vernis appliqué sur le pourtour des plaques n'était probablement pas parfaitement homogène, ce qui a pu influencer la corrosion de l'acier dans ce cas).

Les témoins semblent présenter en moyenne un taux de corrosion légèrement plus élevé que les plaques nettoyées avant vieillissement en termes de densité de points ou de présence de voiles de corrosion. Néanmoins, les deux témoins – pourtant identiques en préparation – ont évolué de manière différente. Leur représentativité peut donc être remise en cause. On pourrait également déduire que dans le cas des essais, l'évolution de la corrosion semble avoir été moins influencée par le nettoyage préalable plutôt que par l'orientation des éprouvettes dans l'enceinte.

Les résidus de nettoyage liés à l'emploi de l'abrasif végétal ne semblent pas avoir influencé de manière importante le développement de la corrosion (il aurait été intéressant d'effectuer des observations au MEB afin de corroborer cette hypothèse).

Compte tenu des observations réalisées au MEB avant vieillissement, la baisse de rugosité obtenue par le nettoyage préalable semble négligeable, il est donc peu probable qu'elle ait joué un rôle dans l'amorce de la corrosion. On observe également que dans le cas des témoins de nettoyage des laitons plombifères, les témoins présentent au contraire le taux le plus faible de corrosion.

N° éprouvette	Degré d'enrouillement
S7	+++
S8	+
S9	+
S12	++
S13	+
S14	+++
S15	++
S18	+

**Tableau 26 :** Grille d'évaluation comparative : enrouillement des bords

Degré d'enrouillement des bords +	++	+++	++++
Recouvrement inférieur à ¼ de la surface	Recouvrement ¼ à la moitié de la surface	Moitié à ¾ de la surface	Plus de ¾ : Aucune éprouvette n'est concernée par ce cas de figure

**Tableau 27:** Grille de référence pour l'évaluation de l'enrouillement des bords inférieurs

## Conclusion

A la lumière de ces observations, il semble que le type de nettoyage n'a pas d'impact particulier sur le vieillissement des éprouvettes. D'une part le degré de corrosion est trop faible pour donner lieu à une évaluation et une comparaison pertinente entre techniques de nettoyage. D'autre part, les témoins non nettoyés (et de ce fait en principe identiques au niveau de leur réactivité) ont réagi de manière très différente. Ainsi la seule observation flagrante qui peut être effectuée est le fait qu'une éprouvette témoin présente un degré de corrosion général plus élevé que toutes les autres éprouvettes nettoyées par différentes méthodes. Il semblerait que la réactivité du métal à l'humidité possible liée au nettoyage préalable soit négligeable par rapport aux paramètres variables intrinsèques au mode de vieillissement (positionnement de l'éprouvette à l'intérieur de l'enceinte).

## 8. Conclusions générales et perspectives

Le projet a permis de confirmer l'intérêt du procédé de nettoyage cryogénique pour l'enlèvement d'anciennes protections organiques sur des métaux historiques cuivreux et ferreux. Les essais comparatifs montrent également que des pressions supérieures sont nécessaires (pour un résultat équivalent) par rapport à l'emploi d'un abrasif végétal.

CRYSTI a également permis de développer et valider un protocole d'essais adapté en vue de l'évaluation de ce type de nettoyage qui impacte la matière à une échelle très réduite (microrugosités). Ainsi l'emploi de repérages sous forme de micro-empreintes et de gravures s'est avéré nécessaire et pertinent afin de pouvoir procéder à des observations.

Au vu des résultats obtenus, le procédé semble adapté au traitement des surfaces métalliques peu corrodées du patrimoine S&T en acier doux et laiton plombifère avec les paramètres donnés (pression 6 bar, tout angle d'orientation de la buse).

Dans le cas des deux techniques de nettoyage testées (cryogénique et projection d'abrasif végétal), la perte de matière est négligeable sur les supports satinés. Le profil extrait respectivement pour chaque technique de nettoyage et étudié a permis d'observer un enlèvement de matière légèrement plus prononcé dans le cadre du nettoyage cryogénique sur les finitions satinées (laiton et acier) que pour la projection d'abrasif végétal. Néanmoins, l'étude d'un seul profil avant/après nettoyage pour chaque procédé semble insuffisante pour valider définitivement ce comparatif.

La comparaison avec les résultats obtenus par projection d'abrasif végétal montre que lors du traitement de gravure, la méthode cryogénique semble particulièrement avantageuse sur des alliages comportant des phases plus tendres comme le laiton plombifère.

Les essais mettent néanmoins en évidence que les problèmes de condensation à la surface des objets sont récurrents et qu'une approche pour la gestion optimale de ce risque serait à développer.

De plus, certains paramètres du nettoyage cryogénique nécessiteraient d'être étudiés plus en détail comme la taille et la vitesse des particules à la sortie de buse à l'aide d'une caméra haute vitesse afin de résulter plus précisément les résultats d'essais.

Il serait également utile de réaliser un suivi plus précis des changements thermiques en surface à l'aide d'une caméra infra-rouge. De plus l'impact possible de la chute de température locale sur certaines structures métallurgiques (notamment les fontes) serait à étudier.

Un aspect à approfondir de manière plus général est l'origine et l'impact de l'oxydation des nodules de plomb dans l'alliage cuivreux après nettoyage (toute méthode de nettoyage testée confondue) et d'observer si les produits de corrosion du plomb sont éliminés par un nouveau nettoyage ce qui mènerait à terme à un appauvrissement surfacique en plomb.

Dans le futur -et dans la continuité de ce premier projet- une possibilité serait d'évaluer également l'application du nettoyage cryogénique sur d'autres types d'alliages (plus tendres) et sur des éprouvettes reproduisant des surfaces plus altérées (corrodées et/ou revêtues).