

Mise au point de méthodes de nettoyage électrolytique innovantes pour la restauration de chefs-d'œuvre d'orfèvrerie composites. Application au trésor de l'abbaye de Saint-Maurice d'Agaune

Projet Saint-Maurice



Projet Sagex n° 31516

Rapport final

Christian Degrigny

Avril 2014

Haute Ecole Arc

Conservation-restauration

Espace de l'Europe 11

2000 Neuchâtel

SUISSE

+41 (0)32 930 19 19

conservation-restauration@he-arc.ch

christian.degrigny@he-arc.ch

agnes.gelbert@he-arc.ch

Sommaire

	pages
Remerciements	4
Préambule	5
I. Contexte et rappels bibliographiques	6
1. Contexte	6
2. Rappels bibliographiques	7
a. Le ternissement de l'argent	7
b. Le nettoyage de l'argent terni	7
c. Les conditions du nettoyage électrolytique de l'argent terni	9
II. Développement d'une méthodologie pour le nettoyage localisé de l'argent terni sur des objets composites	14
1. Objectifs initiaux	14
2. Nouveaux objectifs recherchés	15
III. Résultats obtenus	16
1. Travaux préliminaires	16
a. Analyse par fluorescence X portable des objets du trésor	16
b. Définition des paramètres de nettoyage électrolytique	19
2. Réalisation du premier prototype de pinceau et essais de validation	28
a. Etude critique du prototype de pinceau développé au Rijksmuseum	28
b. Présentation du nouveau prototype	29
c. Influence de la nature du tampon	32
d. Remplacement de l'ER par une tige en carbone vitreux	34
e. Essais de nettoyage avec le pinceau amélioré	35
f. Utilisation d'une 2 ^{ème} pompe	38
3. Optimisation du pinceau : le 2 ^{ème} prototype	38
a. Revue critique du pinceau et conception d'un nouveau prototype	38
b. Présentation et montage des différents éléments	40
c. Utilisation du 2 ^{ème} prototype pour le traitement de quelques pièces du trésor et revue critique	43
d. Optimisation du pinceau	54
4. Collaboration avec EDANA : le 3 ^{ème} prototype	77
a. Premières réflexions autour du nouveau prototype	78
b. Premiers concepts	82
c. Développement du nouveau prototype	87
5. Nettoyage du chef reliquaire de saint Candide	102
a. Campagne d'analyses élémentaires sur les plaques base argent	102
b. Détermination de la nature et du niveau de ternissement	103
c. Paramètres du nettoyage électrolytique avec le Pleco	108
d. Le traitement en mode chrono-ampérométrique	117
Conclusion	125
Bibliographie	127
Annexes (documents séparés)	

Remerciements

Tous nos remerciements vont à la Haute Ecole Spécialisée de Suisse Occidentale (HES-SO) pour son soutien financier via le Réseau de Compétence Design et Arts Visuels et les fonds régionaux, sans lesquels ce projet n'aurait pu être mis en place ainsi qu'à l'Unité de Recherche en Conservation-restauration de la Haute Ecole Arc (UR-Arc CR) pour son soutien administratif et technique, et à Romain Jeanneret, assistant de recherche, qui a participé activement à toutes les étapes de ce projet. Ses compétences de dessinateur-constructeur nous ont permis de concevoir les premières versions du pinceau électrolytique développé dans le cadre de ce projet et de contribuer à la réalisation du prototype final, le Pleco, en collaboration avec l'équipe EDANA.

Nous tenons également à remercier sincèrement nos partenaires du premier jour et ceux qui sont apparus au cours du projet :

- L'abbaye de Saint-Maurice et plus particulièrement Mgr Joseph Roduit, abbé, et Denise Witschard, responsable de l'atelier de restauration. Mgr Roduit nous a permis d'accéder aux objets du trésor et a montré un grand intérêt pour ce travail tout au long de sa réalisation ainsi qu'un grand enthousiasme pour les nouvelles technologies que nous avons amenées dans le cadre paisible du monastère. Denise Witschard a accompagné le développement du pinceau électrolytique et en est aujourd'hui la première bénéficiaire. Ses connaissances des objets médiévaux mais également son intérêt pour les nouvelles techniques de conservation-restauration ont favorisé la réalisation d'un outil particulièrement adapté aux besoins.
- Pierre Alain Mariaux, professeur à l'Institut d'Histoire de l'Art et de Muséologie de l'Université de Neuchâtel, pour les nombreuses discussions autour des objets initiées par nos résultats d'analyses.
- Carole Baudin, professeur HES, Gaëtan Bussy et Hélène Carrel, ingénieurs en conception de produit et Philippe Geslin, professeur HES, du Laboratoire de Recherches en Anthropotechnologie (EDANA) de la Haute Ecole Arc Ingénierie (HE-Arc Ingénierie) pour leur implication essentielle. Le Pleco dans sa forme actuelle n'aurait pas vu le jour sans eux.
- Gaëtan Bussy et Jérôme Mizeret, co-managers du FabLab de Neuchâtel, qui ont mis à disposition les technologies du FabLab pour concevoir le Pleco et nous ont ouvert à leur philosophie d'accès open source pour le partage du savoir.
- Edith Laux, de l'Institut des Microtechnologies Appliquées de la HE-Arc Ingénierie pour les analyses Raman effectuées sur les objets.

Nous remercions également les membres de la Commission scientifique du projet Saint-Maurice : Elodie Guilminot, Arc'Antique – Nantes, Stéphane Crevat, Arlliage – Lyon et François Mirambet, Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF) – Paris, pour leur participation active au développement du Pleco et leur écoute.

De nombreux étudiants ont contribué à certaines étapes du projet dans le cadre de leur formation bachelor : Vincent Chappuis de la HE-Arc CR, Amandine Yerly de l'Institut de Chimie de l'Ecole d'Ingénieurs et d'Architectes de Fribourg (EIAF), Mathilde Crettaz, Cloé Houriet, Marine Fracheboud, Tanyel Yalazoglu, Dany Huguenin, Vasco Jeanneret, Cédric Borel, Julien Schaffo, Albion Berisha, Kevin Noirjean, Sylvain Felber et Dimitri Fostinis de la HE-Arc Ingénierie. Qu'ils en soient remerciés.

Préambule

En 2015, pour le jubilé célébrant les 1500 ans d'existence du monastère, le trésor de l'abbaye de Saint-Maurice sera redéployé dans un nouvel espace et les pièces d'orfèvrerie les plus remarquables (une trentaine), en alliages d'argent doré ou non et ternies par le temps, seront restaurées pour retrouver leur éclat d'origine.

La restauration de ces biens culturels exceptionnels pose aux conservateurs-restaurateurs le délicat problème du nettoyage de pièces d'orfèvrerie composites. Les méthodes de nettoyage mécanique ou chimique, trop agressives, sont à proscrire. Les techniques électrolytiques traditionnelles par immersion ne peuvent pas toujours être employées en raison de la présence, sur certaines pièces, d'âmes en bois sur lesquelles sont cloutés les éléments métalliques à nettoyer.

L'atelier de restauration de l'abbaye de Saint-Maurice a sollicité l'Unité de Recherche en Conservation-restauration de la Haute Ecole Arc (UR-Arc CR) à Neuchâtel afin de développer des méthodes de nettoyage localisé, basées, en particulier, sur l'usage innovant du pinceau électrolytique, dont les paramètres de traitement seront à définir au cas par cas.

Plusieurs versions ont été créées dans le cadre de ce projet et ont bénéficié de l'apport de différents partenaires, dont le Laboratoire de Recherches en Anthropotechnologie – EDANA de la HE-Arc Ingénierie et du FabLab de Neuchâtel. Grâce à ces collaborations nous avons pu réfléchir à un mode de fabrication original du pinceau et à une ergonomie réellement adaptée aux besoins, des aspects rarement considérés dans un projet de ce type.

L'équipe Saint-Maurice de l'UR-Arc CR, tout en assurant le lien avec EDANA et le FabLab de Neuchâtel, a concentré ses efforts sur l'adaptation des concepts connus de nettoyage électrolytique de l'argent terni au cas plus complexe des objets composites. On s'est ainsi intéressé au choix des matériaux les plus adéquats pour le pinceau : l'électrode de référence mais aussi le matériau du tampon qui est en contact direct avec les pièces à traiter et qui doit à la fois être non abrasif, avoir une très bonne tenue mécanique ainsi que d'excellentes propriétés d'absorption et de rétention de la solution de traitement. Un partenariat avec l'Institut de Chimie de l'EIAF nous a permis de mieux cerner les propriétés chimiques du tampon finalement retenu.

Toute nouvelle avancée sur le pinceau électrolytique a été immédiatement testée sur des matériaux de simulation des objets du trésor de l'abbaye de Saint-Maurice et validée ensuite sur des éléments des objets eux-mêmes. Ce lien continu entre la recherche et sa mise en application pratique nous a permis d'optimiser en permanence le pinceau.

Grâce à la confiance accordée par les chanoines de l'abbaye de Saint-Maurice, nous avons bénéficié d'un accès privilégié aux objets du trésor. Denise Witschard nous a, par ailleurs, secondés dans tous nos travaux. Ce rapport présente les différentes étapes de ce projet pluridisciplinaire et fait le point sur les avancées techniques et scientifiques obtenues.

I. Contexte et rappels bibliographiques

1. Contexte du projet

Le trésor de l'abbaye de Saint-Maurice d'Agaune, en Valais, est, du fait de sa rareté et de la qualité des pièces conservées, l'un des plus prestigieux d'Europe. Construit autour d'un saint européen majeur, Maurice, et des martyrs thébains, il a attiré des foules de pèlerins et de visiteurs depuis seize siècles. Le trésor et ses reliques témoignent de la puissance de l'abbaye et de la foi des chanoines, présents sans interruption en ce lieu depuis sa fondation en 515. Le trésor constitue aussi le noyau d'un sanctuaire très actif et est exhibé lors des processions le 22 septembre de chaque année. Si l'abbaye a pu souffrir de l'effondrement de la falaise la surplombant, d'un feu qui a ravagé la ville en 1693 et des suites de la Révolution Française, le trésor, quasiment complet, a miraculeusement survécu à tous ces évènements jusqu'à aujourd'hui (Bouffard 1974, Thurre 1992). Il constitue un patrimoine historique et artistique particulièrement important pour la Suisse sur le plan régional et national.

Comme beaucoup d'autres trésors religieux, le trésor de l'abbaye de Saint-Maurice d'Agaune est majoritairement constitué de pièces d'orfèvrerie (bras, chefs et bustes reliquaires, châsses, croix de procession, objets liturgiques...) en alliages d'argent, parfois dorés, voire niellés¹. Elles datent pour les plus anciennes et les plus précieuses du Haut Moyen Âge mais les pièces les plus nombreuses sont des XII-XIII^e siècles. Elles ont survécu aux dommages du temps mais du fait de leur fragilité elles doivent aujourd'hui être manipulées avec précaution. Des restaurations anciennes ont conduit à la modification de certains éléments, voire à leur remplacement (Thurre 1992). De mauvaises conditions de conservation (fluctuations importantes de la température et de l'humidité relative du lieu où était exposé le trésor jusqu'en 2013, présence de différents polluants) ont entraîné leur ternissement (noircissement). Le détail de surface des pièces, les nuances dans les jeux de couleur dues à l'utilisation d'alliages d'argent, d'argent doré et d'argent niellé, n'étaient plus lisibles. En 2015, pour son jubilé d'existence ininterrompue durant 1500 ans, le trésor sera redéployé dans un nouvel espace de l'abbaye et les objets les plus prestigieux (autour de 30) doivent être restaurés (stabilisés, nettoyés et consolidés) pour retrouver leur éclat d'origine.

Les pièces d'orfèvrerie ne devant quitter qu'exceptionnellement le lieu de culte², ce traitement doit être mené sur place. L'abbaye a engagé pour cela une conservatrice-restauratrice en charge des traitements de restauration. De nouvelles vitrines, assurant les meilleures conditions de conservation, seront conçues pour accueillir le trésor restauré. Ces dispositions permettent de ne pas envisager de traitement de protection des pièces nettoyées. Si les pièces considérées sont représentatives de celles des autres trésors religieux, leur rareté et leur complexité (association de matériaux composites : alliages d'argent originaux ou non, partiellement dorés, voire niellés, bois, pierreries...) requièrent pour leur nettoyage la mise en place d'une méthodologie spécifique comportant l'identification non invasive (sans prélèvement) des matériaux métalliques (alliage et nature du ternissement) suivie de la définition des paramètres

¹ nielle : composé à base d'argent, de cuivre, de plomb et de soufre.

² Certaines pièces ont été exposées de mars à juin 2014 au Louvre lors de l'exposition « Le trésor de l'Abbaye de Saint-Maurice d'Agaune ».

de traitement pour chacun des éléments les constituant et enfin la mise en place de traitements localisés sans démontage des différents éléments. Ces interventions, considérées comme les moins traumatisantes pour les pièces, ont été discutées au sein du groupe de travail composé de chercheurs en conservation, conservateurs-restaurateurs et historiens de l'art qui agissent comme soutien technique et scientifique auprès du professionnel en charge des travaux de conservation-restauration. Nous reviendrons sur cette collaboration essentielle au bon déroulement du projet tout au long de ce rapport.

2. Rappels bibliographiques

a. Le ternissement de l'argent

Le ternissement des objets base argent est dû à l'interaction du métal et d'un air pollué. La croissance du film de ternissement est rapide et tend à se ralentir à mesure que le film s'épaissit (Costa 2001). Sa couleur évolue également avec l'épaisseur du film en passant du marron au noir. Si ce film ne pose pas de réel problème de conservation des pièces, il rend la lecture de l'objet difficile, surtout lorsque des effets de couleurs ont été voulus (association décorative de l'argent et de l'argent doré et/ou de l'argent niellé), voire impossible dans le cas des daguerréotypes (Daniels 1981). Le ternissement est majoritairement dû à l'action de gaz soufrés (H_2S , composés organiques comme le sulfure de carbonyle) conduisant à la formation d'acanthite (alpha Ag_2S) (Graedel 1992). Mais les pièces manipulées peuvent souffrir également d'une autre forme de ternissement, celle due aux chlorures présents dans la sueur. Il se forme alors de la chlorargyrite ($AgCl$) (Degrigny et Witschard 2006). Bien que l'argent soit un métal « noble », sa surface est très réactive. Elle réagit d'abord avec l'oxygène de l'air puis avec tout composé soufré et chloruré. La présence d'humidité accélère le phénomène. Les alliages base argent contiennent souvent du cuivre utilisé pour durcir le matériau ainsi que de l'or et du plomb qui sont présents dans le minerai de base. Ces éléments d'addition influencent le ternissement comme dans le cas des alliages Ag-Cu où la couche de corrosion s'enrichit de nouveaux composés comme des oxydes ou des sulfures de cuivre (Costa 2001).

b. Le nettoyage de l'argent terni

L'élimination de ce ternissement redonne à la pièce base argent son éclat d'origine. Le matériau nettoyé est très réactif et se reternit rapidement s'il est replacé dans de mauvaises conditions de conservation. Si tel est le cas, les nettoyages successifs induiront d'importantes pertes de matière (Costa 2001). L'intervention de nettoyage doit donc être associée à une action sur l'amélioration des conditions de conservation afin de limiter toute reprise de corrosion.

Le nettoyage mécanique nécessite l'utilisation de substances abrasives qui ne peuvent pas être considérées lorsque l'argent est doré du fait du risque de disparition de la fine couche d'or (Costa 2001, Selwyn et Costain 1992). Le nettoyage chimique implique la dissolution des composés constituant le ternissement. Si ce traitement peut s'avérer intéressant comme prétraitement dans le cas d'un alliage argent-cuivre recouvert en partie de produits de corrosion base cuivre qu'on aura du mal à éliminer autrement, il est à proscrire sur toute surface niellée en raison des risques de perte de décors présents dès l'origine sur le matériau. Une solution commerciale appelée « silver dip »

et constituée d'acides et de thiourée (complexant de l'argent contenant du soufre) semble efficace à la fois sur l'argent et l'argent doré terni mais pose de nombreux problèmes de reprise de corrosion en cas de mauvais rinçage (Costa 2001).

Les traitements électrochimiques ou électrolytiques (avec apport de courant externe) permettent de réduire les composés constituant le ternissement formé à la surface du métal. De ce fait, ils limitent a priori les pertes de matière occasionnées par les nettoyages mécanique et chimique. S'ils sont de plus menés en milieu non corrosif pour l'argent et ses alliages, ils limitent également les problèmes de reprise de corrosion suite au traitement. En conservation-restauration trois types de traitement ont été appliqués : par immersion dans des solutions réductrices comme le dithionite de sodium ($Na_2S_2O_4$) (MacLeod and North 1979), par couplage galvanique où un métal réducteur comme l'aluminium ou le zinc est mis en contact de l'argent terni en présence d'une solution conductrice de l'électricité (Eggert 1994) ou enfin par l'apport d'une source extérieure de courant, l'argent terni immergé étant connecté au pôle négatif du générateur de courant (Costa 2001).

L'utilisation des traitements électrochimiques/électrolytiques sur les objets patrimoniaux a été fortement critiquée jusque dans les années 1980 en raison des dégâts occasionnés par des interventions non contrôlées (Degrigny 2010). En effet, les traitements mentionnés ci-dessus pouvaient être appliqués de manière systématique, voire quasi aveugle, sur des matériaux trop fragiles ou composites pouvant entraîner des effets secondaires irréversibles (fragilisation par l'hydrogène lors de polarisations cathodiques à un potentiel trop négatif, attaque inopinée de certains matériaux au profit d'autres). Par la suite, les conservateurs-restaurateurs ont utilisé les techniques électrolytiques en imposant à l'aide d'un générateur de courant des potentiels de réduction spécifiques permettant d'effectuer des nettoyages sélectifs (Degrigny 2010). Seule cette approche est aujourd'hui considérée favorablement par les spécialistes.

Le colloque « Châsses-reliquaires et orfèvrerie médiévales » organisé par le Musée d'art et d'histoire de Genève en septembre 2001 a été l'occasion de faire le point sur les travaux les plus récents concernant l'altération et la conservation-restauration des pièces d'orfèvrerie religieuse (Anheuser et Werner 2006). Ce colloque a surtout permis de confirmer que pour les alliages base argent les traitements électrolytiques menés à des potentiels spécifiques étaient les seuls à donner entière satisfaction (Costa et al. 2006). Leur mise au point reste toutefois problématique sur les châsses-reliquaires et les pièces d'orfèvrerie religieuses du fait de la grande variété des matériaux rencontrés et de leur caractère composite qui rend l'immersion des objets impossible.

Les travaux mentionnés n'évoquent à aucun moment la réalisation de nettoyages localisés sans immersion des pièces considérées, pourtant adaptés au problème posé. Les raisons principales en sont :

- La difficulté du contrôle des conditions physico-chimiques de la réduction dans un petit volume d'électrolyte déposé sur la surface du métal ;
- La difficulté d'adapter les paramètres du traitement aux différents matériaux métalliques et à leur état de dégradation ;
- Les risques de dégradation des matériaux non-métalliques environnant les zones à traiter par la contamination des électrolytes employés.

c. Les conditions du nettoyage électrolytique de l'argent terni

c.1. Généralités

Le nettoyage électrolytique de l'argent terni à potentiel imposé a été mis au point en France, au laboratoire Valecra, division d'Electricité de France (Degrigny et Lacoudre 1999). Ce travail a permis le nettoyage de la prestigieuse collection d'instruments de musique Sax du Musée de la musique de Paris (Degrigny et Jérôme 1993) par transfert de compétence auprès d'un conservateur-restaurateur (Degrigny et Morel 1993). Les pièces à traiter sont insérées dans des cages en acier inoxydable servant de contre-électrode, immergées dans une solution faiblement alcaline ($\text{pH}=10$) de sesquicarbonate de sodium (mélange équimolaire de carbonate et d'hydrogénocarbonate de sodium) et non corrosive vis-à-vis des matériaux considérés, et polarisées cathodiquement (Fig. 1). Le potentiel utilisé est celui correspondant à la réduction des sulfures d'argent, seuls composés détectés sur ces instruments. L'efficacité du traitement, qui s'accompagne d'un fort dégagement de sulfure d'hydrogène (H_2S , toxique) et qui oblige à travailler sous hotte aspirante, est assurée par le suivi du courant de réduction. Le traitement est connu pour être rapide (quelques minutes) et les pièces traitées sont ensuite rincées en eau déminéralisée. Ce projet a permis de vérifier que le nettoyage électrolytique s'appliquait parfaitement à la complexité des formes de certaines pièces.



Fig. 1 : Un des saxophones de la collection du Musée de la Musique avant traitement (a) et traitement électrolytique en cours (b), © Crédit Art-Métal.

La définition des paramètres de traitement requiert l'utilisation d'un potentiostat, un générateur de courant à trois électrodes (électrode de travail, le matériau considéré ; contre-électrode, assurant la continuité du circuit électrique ; électrode de référence, permettant de suivre le potentiel de l'électrode de travail). Cet appareillage permet d'imposer des balayages en potentiel (entre 1 et 10mV/s) à la surface d'un matériau dans une solution donnée (électrolyte) et donc de suivre les différentes réactions électrolytiques provoquées (artificiellement). La réduction d'un composé recouvrant une surface métallique tout comme l'oxydation d'un métal se traduisent sur un tracé voltammétrique ($i=f(E)$) par des pics de réduction et d'oxydation (Fig. 2).

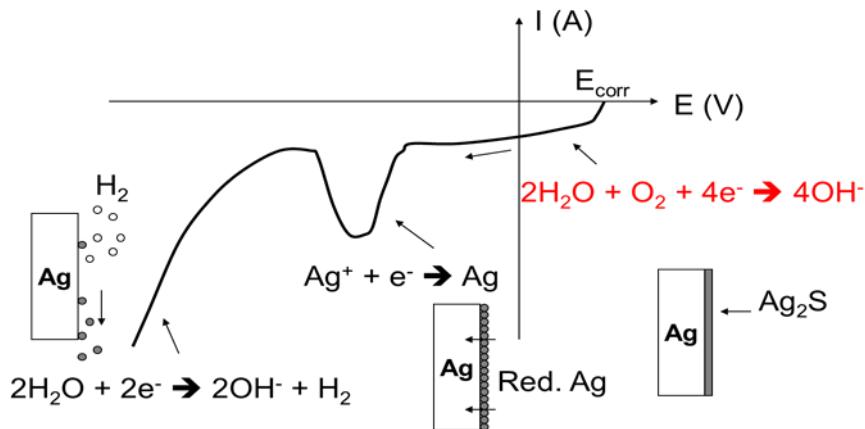


Fig. 2 : Tracé de voltammetrie linéaire cathodique sur une plaquette d'argent terni (Ag_2S). La polarisation démarre à E_{corr} (courant nul) et s'achève, par balayage du potentiel, à la décomposition de l'électrolyte en hydrogène. Entre les deux, on distingue un pic de réduction $Ag_2S \rightarrow Ag$. C'est au maximum de ce pic que la réduction électrolytique est la plus efficace.

Le potentiel de réduction appliqué varie selon les pièces. Pratiquement on utilise le maximum du pic de réduction qui dépend du taux de ternissement. Il y a une limite inférieure à ce potentiel de réduction : le démarrage du dégagement d'hydrogène, provoqué par la décomposition de l'électrolyte, qui peut induire des phénomènes de fragilisation par l'hydrogène, d'autant plus importants sur des matériaux fissurés comme les plaques et feuilles d'argent recouvrant les différents reliquaires médiévaux. De même la présence de composés du cuivre dans les produits de corrosion (cas des alliages argent / cuivre ou d'alliages base cuivre argentés) implique l'ajustement du potentiel de traitement afin d'éviter leur réduction en cuivre noir inesthétique (Degrigny et Jérôme 1993).

La collaboration entre l'électrochimiste et le conservateur-restaurateur en charge du traitement des objets est essentielle. S'il appartient au premier de définir les conditions du traitement électrolytique (potentiel à appliquer, nature de l'électrolyte), c'est au second de décider de la marche à suivre (nécessité ou non d'un prétraitement pour éliminer tel ou tel produit de corrosion pouvant causer des effets secondaires). La procédure de traitement établie en accord avec le conservateur-restaurateur, le chercheur prend alors la main pour assurer que les conditions du traitement soient correctement appliquées.



Fig. 3 : Châsse de saint Sigismond et de ses enfants, XIIe siècle, © Crédit MAHG.

c.2. Cas de l'argent doré

C'est sur la base de ces connaissances qu'a pu être réalisée au début des années 2000 la restauration de la châsse de saint Sigismond et de ses enfants, XIIe siècle, confiée au laboratoire du Musée d'art et d'histoire de Genève (MAHG) par l'abbaye de Saint-Maurice (Degrigny et Witschard 2006, Schweizer et Witschard 2007). Cette châsse composite, constituée d'une âme en bois et de multiples plaques en argent, argent doré et plaques émaillées, cloutées sur celle-ci, rassemblait à elle seule tous les problèmes habituellement rencontrés sur des pièces d'orfèvrerie religieuse (Fig. 3). Le projet de restauration incluait le démontage total de tous les éléments de la châsse et la possibilité de traiter séparément les plaques en argent (doré ou non) terni.

La châsse de saint Sigismond et de ses enfants était en fait la deuxième traitée par le laboratoire du MAHG. Pour la grande châsse de Sion, le nettoyage des plaques en argent, déposées également de leur support en bois, avait été mené par immersion dans une solution acide contenant de la thiourée (Witschard 2005). Des problèmes de reprise de corrosion ayant été constatés malgré des rinçages conséquents et contrôlés, le laboratoire souhaitait, pour cette seconde opération, utiliser le nettoyage électrolytique. Si la majorité des questions soulevées par le nettoyage de la châsse de saint Sigismond et de ses enfants avaient déjà trouvé une réponse technique au travers des recherches passées, restait en suspens celle du nettoyage du ternissement des parties dorées. Le laboratoire Valectra mentionné plus haut avait entre-temps eu l'occasion de travailler sur le problème du nettoyage de franges de drapeaux historiques en argent doré terni (avec âme textile) et avait développé un traitement en deux étapes en milieu neutre ($\text{pH}=5$) tamponné (nitrate de sodium dans un mélange acide acétique / acétate de sodium) et avec une contre-électrode en platine intégrant la réduction électrolytique classique, suivie de la mise en solution de l'argent réduit par polarisation anodique pour retrouver l'aspect doré (Degrigny et al. 1996). Comme pour le projet Sax, le traitement nécessitait au préalable la définition des paramètres de traitement obtenus par tracés voltammétriques dans les domaines cathodique et anodique (Fig. 4a). Le même électrolyte devait être utilisé pour chaque étape mais la solution devait être changée entre les deux.

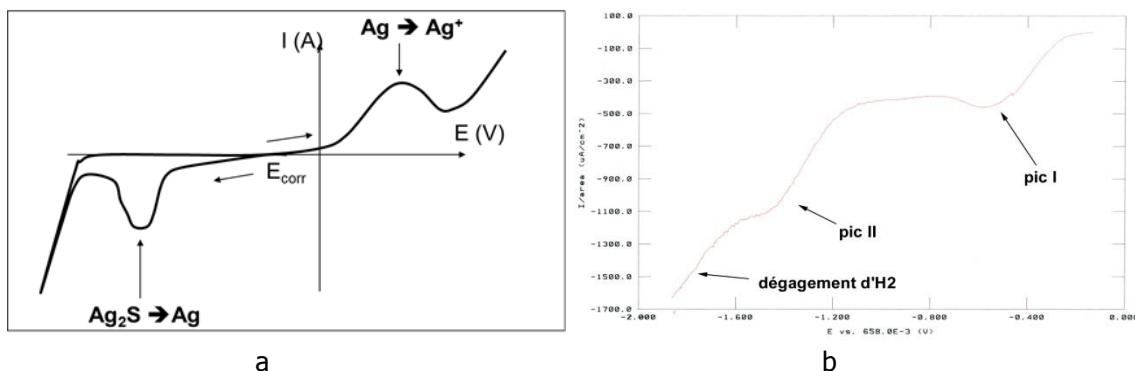


Fig. 4 : Tracés voltammétriques linéaires dans les domaines cathodiques et anodiques sur une pièce en argent doré (a). Pics de réduction mis en évidence sur une des plaques de la châsse de saint Sigismond et de ses enfants (b).

L'étude électrolytique menée sur une des plaques représentative de celles de la châsse de saint Sigismond et de ses enfants a révélé la présence de deux pics de réduction

(le premier (pic I) attribué à la manipulation de la plaque – chlorure d'argent - et le second (pic II) au ternissement en atmosphère soufrée) (Fig. 4b). Le nettoyage du ternissement devant être complet, on a polarisé la plaque au potentiel du maximum du pic de réduction du sulfure d'argent, impliquant la réduction du chlorure d'argent qui se produit à un potentiel moins négatif. Face à la préciosité de la plaque traitée, le suivi rigoureux de la polarisation cathodique à potentiel constant a été assuré avec un potentiostat permettant une régulation automatique du courant de réduction (Fig. 5a). La surface de la contre-électrode (grille en platine) a été adaptée pour épouser la forme de la plaque traitée et rendre la réduction la plus efficace et la plus homogène possible. Compte-tenu de l'importance du ternissement, le courant de réduction était très élevé au démarrage de la polarisation (quelques centaines de mA) mais était fortement réduit après quelques minutes (quelques mA). L'électrolyte (nitrate de sodium tamponné) était agité pour évacuer de la surface métallique les résidus du ternissement qui autrement restaient accrochés et le dégagement de H_2S était intense. Du fait de la réduction des composés de l'argent sur l'ensemble de la surface métallique, les parties dorées apparaissaient argentées. Un nouveau tracé voltammétrique mené anodiquement dans une nouvelle solution de nitrate de sodium tamponné nous a permis de préciser la valeur du potentiel du maximum du pic d'oxydation de l'argent réduit (Fig. 5b). Le nettoyage final mené là encore avec un potentiostat et au potentiel anodique ainsi défini n'a duré que quelques minutes.

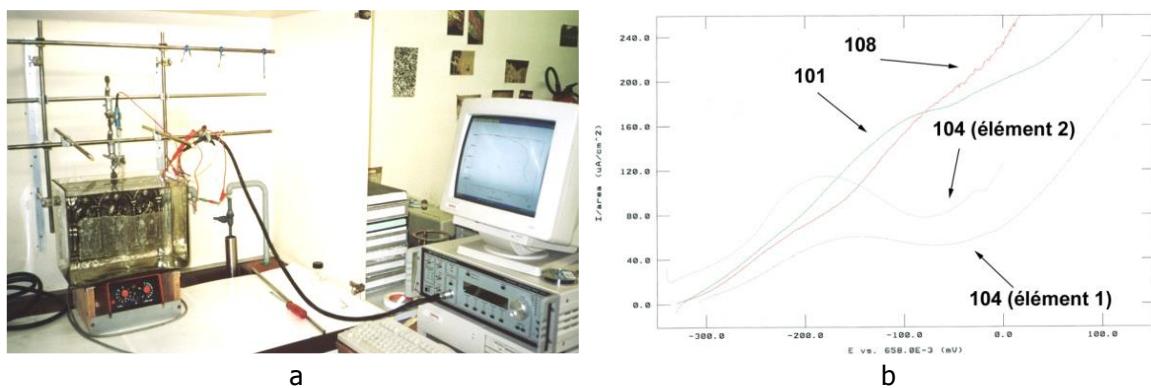


Fig. 5 : Mise en place du nettoyage électrolytique d'une des plaques de la châsse de saint Sigismond et de ses enfants avec un potentiostat, © Crédit MAHG (a) et tracés de voltammétries linéaires de quelques plaques dans le domaine anodique (b).

Une fois l'intervention terminée la plaque a été rincée sous eau déminéralisée puis séchée. A ce stade de l'intervention le conservateur-restaurateur devait décider de la nécessité ou pas d'un léger brunissage de surface pour améliorer l'éclat du métal. Le laboratoire du MAHG étant pleinement satisfait des résultats obtenus et de la richesse des informations apportées par l'étude électrolytique (meilleure connaissance de la nature du ternissement, possibilité d'un nettoyage sélectif parfaitement contrôlé), il demanda que l'approche utilisée pour définir les paramètres électrolytiques sur une plaque soit généralisée aux autres éléments métalliques (14 plaques et une dizaine d'éléments de bordure). Cette systématisation dans les tracés voltammétriques réalisés permit d'observer des variations notables de comportement électrolytique d'une plaque à l'autre. Les disparités observées ont pu être mises en parallèle des résultats analytiques réalisés par le MAHG. On a ainsi remarqué que les matériaux donnant des comportements électrolytiques spécifiques avaient justement une composition différente des autres (Degrigny et Witschard 2006).

c.3. Etat de l'art sur les tentatives de nettoyages localisés

Les deux châsses mentionnées précédemment pouvant être démontées, les traitements des différents éléments ont été conduits par immersion. Des essais de nettoyage localisé sans immersion des pièces ont depuis été réalisés comme lors du nettoyage de deux pièces animalières (cerfs) en argent doré terni du J. Paul Getty Museum, Los Angeles, USA (Wolfe et al. 2010). Ces pièces du XVIIe siècle attribuées à Johann Ludwig Biller the Elder sont coulées et creuses et le conservateur responsable de celles-ci ne souhaitait pas qu'elles soient immergées (Fig. 6). L'intervention menée au Getty Conservation Institute (GCI), qui a consisté à déplacer un fil de platine (anode) muni d'un tampon en feutre à la surface du métal terni polarisé cathodiquement, a soulevé de nombreux problèmes techniques (réductions hétérogènes et apparitions de taches en raison du non renouvellement de la solution (nitrate de sodium tamponné) au niveau de la zone traitée, difficulté de maintenir le potentiel constant en raison de la manipulation permanente du pinceau lors de son déplacement sur la surface métallique) et de mise en œuvre (nécessité de positionner horizontalement la surface à traiter) non encore maîtrisés.



Fig. 6 : Pièce animalière en argent doré terni attribuée à Johann Ludwig Biller the Elder (XVIIe siècle) (a) et (b) et essais de nettoyage localisé à potentiel constant avec une tige de platine (anode) insérée dans un feutre mis en contact avec la surface de l'objet (cathode). Le potentiel cathodique de l'objet est contrôlé à l'aide du fil de coton noir imbibé de NaNO_3 tamponné, entourant le feutre, et immergé pour son autre extrémité dans un bêcher contenant la même solution et une électrode de référence (c), © Crédit GCI.

Dans la même période le laboratoire Arc'Antique, Nantes, développait son propre pinceau électrolytique à partir de matériaux de récupération d'autres électrodes de référence et de deux fils de platine servant d'électrode de référence et de contre-électrode (Arc'Antique 2007). Le pinceau devait être utilisé en position statique. La solution, du sulfate de sodium, était maintenue en place dans un réservoir par du gel Agar-Agar. La réduction durant plusieurs heures (cas des plombs altérés), un apport d'eau était assuré par un capillaire pour éviter l'assèchement de l'Agar-Agar (Fig. 7).

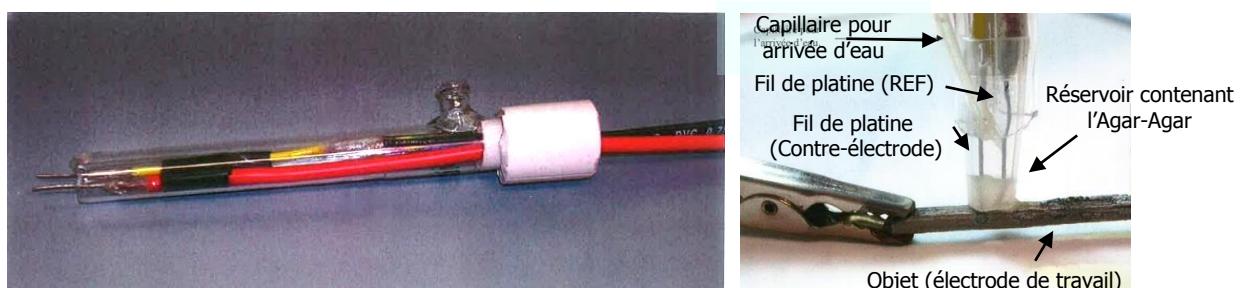


Fig. 7 : Premier pinceau électrolytique développé par le laboratoire Arc'Antique à partir de fils de platine (électrode de référence et contre-électrode) et d'un tube récupéré sur une autre électrode de référence. A droite le pinceau en position sur un objet en plomb altéré. A son extrémité on trouve un embout contenant de l'Agar-Agar maintenu humide par ajout d'eau déionisée, © Crédit Arc'Antique.

Suite aux travaux menés au GCI (Fig. 6), le même laboratoire Arc'Antique a développé, toujours pour le traitement du plomb altéré, une nouvelle version de son pinceau, jugé peu efficace, en reprenant l'idée de l'utilisation d'un fil de platine inséré dans un feutre imbibé de solution de sulfate de sodium (Fig. 8). L'outil a toutefois été rigidifié pour faciliter sa manipulation (Arc'Antique 2012). Les résultats sont mitigés car le traitement, superficiel, laisse des petites taches circulaires de plomb non réduit.

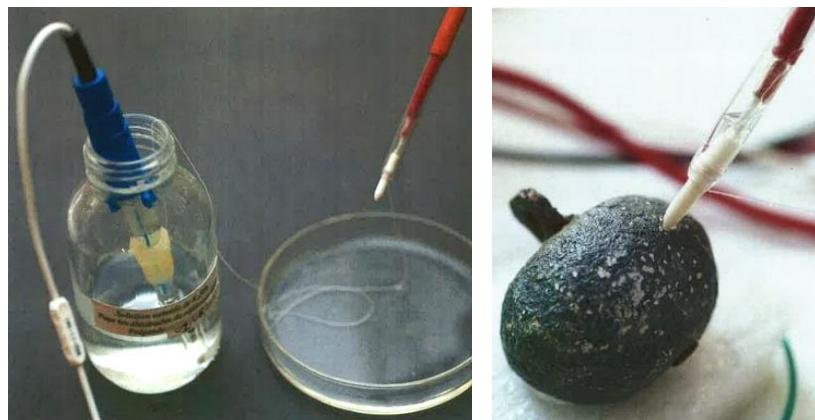


Fig. 8 : Deuxième pinceau développé par Arc'Antique reprenant exactement les mêmes principes que celui utilisé au GCI, mais cette fois-ci, pour réduire des carbonates de plomb. Le pinceau est rigidifié. Le potentiel cathodique de l'objet est contrôlé à l'aide du fil de coton blanc entourant le feutre alors que l'autre extrémité est placée dans un réservoir contenant du Na_2SO_4 et l'électrode de référence au sulfure mercureux, © Crédit Arc'Antique.

II. Développement d'une méthodologie pour le nettoyage localisé de l'argent terni sur des objets composites

1. Objectifs initiaux

Comme indiqué précédemment, le nettoyage électrolytique des pièces d'orfèvrerie ternies du trésor de l'abbaye de Saint-Maurice d'Agaune est la solution qui s'impose, par rapport aux traitements mécaniques et chimiques, puisqu'il permet de limiter les pertes de matière et d'agir de manière homogène sur l'ensemble de la surface des pièces. Il a aussi l'avantage de ne pas induire d'effets secondaires du fait du contrôle des réactions mises en jeu (Degrigny 2010). Ce traitement ne peut toutefois pas être utilisé comme une recette sur des artefacts aussi complexes et uniques que ceux d'un trésor religieux. Ces objets, comme ceux d'autres trésors d'églises, sont constitués pour la plupart de multiples matériaux différents (bois, métal, pierreries), certaines plaques base argent ayant été modifiées lors des restaurations successives se sont ternies différemment.

En s'inspirant de la démarche suivie sur la châsse de saint Sigismond et de ses enfants (voir chapitre précédent) et enrichie cette fois-ci de la contribution régulière d'autres professionnels (historiens de l'art et membres de la commission scientifique du trésor de l'abbaye, analystes spécialistes des outils portables, professeurs de la HE-Arc Ingénierie), l'équipe de l'UR-Arc CR a cherché à développer une méthodologie de nettoyage électrolytique adaptée selon les pièces, faisant usage lorsqu'on le peut de traitements par immersion mais utilisant plus systématiquement le pinceau électrolytique.

Du fait de la complexité des pièces, le programme de travail prévoyait initialement deux étapes. Ainsi les traitements sur les objets composites métal / bois devaient attendre la 2^{ème} année du projet, une fois que le pinceau serait suffisamment abouti.

Nous avons dû revoir ce programme en raison de la nécessité de valider très rapidement les premiers prototypes du pinceau directement sur certains éléments des objets du trésor.

2. Nouveaux objectifs recherchés

Il était essentiel que l'équipe travaillant directement sur les objets du trésor soit au fait des traitements électrolytiques existant. On a donc commencé par redéfinir les paramètres de traitement avec le matériel à disposition (potentiostat nouvellement acquis par la HE-Arc CR) sur des objets en argent doré ou non, ternis et pouvant être immergés. Chaque objet traité a auparavant bénéficié d'analyses élémentaires exhaustives grâce à l'analyseur de fluorescence X, également nouvellement acquis par la HE-Arc CR.

Afin de se familiariser au principe du nettoyage localisé, les paramètres de traitement ont été définis avec la technique à la goutte (voir plus loin).

Le premier prototype de pinceau construit pendant la 1^{ère} année du projet donnant satisfaction, nous l'avons très vite appliqué sur des éléments composites de certains objets du trésor sous le regard vigilant de Denise Witschard, responsable de l'atelier de conservation-restauration de l'abbaye de Saint-Maurice. Cette approche pragmatique mais menée en toute sécurité nous a permis de réaliser plusieurs versions du pinceau et de résoudre ainsi les problèmes au fur et à mesure qu'ils se posaient : maîtrise de l'épanchement de la solution, non formation de taches secondaires au cours du traitement, renouvellement permanent de la solution à l'aide d'un système de pompage relativement flexible, etc.

La collaboration avec le laboratoire de Recherches en Anthropotechnologie – EDANA de la HE-Arc Ingénierie et le FabLab de Neuchâtel nous a amenés à repenser le pinceau électrolytique, désigné « Pleco », répondant davantage à nos exigences. Faisant appel à un mode de construction très différent, nous avons dû le tester afin de valider son application sur des éléments des pièces du trésor.

Là encore ce pinceau a sans cesse bénéficié de nouvelles améliorations et ce n'est qu'au terme des deux années du projet qu'on a pu l'appliquer pour le nettoyage complet d'un objet du trésor. Ce dernier n'a pas été choisi au hasard. Il s'agit d'un des chefs d'œuvre du trésor : le chef reliquaire de saint Candide qui résume à lui seul l'ensemble des problématiques posées par les objets du trésor de l'abbaye.

III. Les résultats obtenus

1. Travaux préliminaires

a. Analyse des objets du trésor par fluorescence X portable

a.1. La Mission MOLAB : un préalable à l'analyse des objets du trésor



Fig. 9 : Analyse d'un élément de la coupe dite de Charlemagne (XIII^e siècle) avec la fluorescence X portable du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France. Le détecteur est visible à l'arrière du centaure. Projet mené avec le soutien financier du projet CHARISMA.

Une première analyse des matériaux base argent du trésor a été réalisée fin 2010, donc avant le démarrage de ce projet, grâce au soutien du projet européen CHARISMA³ (Cultural Heritage Advanced Research Infrastructures) et de son unité MOLAB (laboratoire d'analyses mobile) qui a mis gracieusement à la disposition de l'abbaye les appareillages portables nécessaires à la caractérisation non invasive des matériaux et de leur ternissement (Fig. 9).

L'analyse élémentaire par fluorescence des rayons X (FRX) et l'analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX), réalisées in-situ et sur une sélection d'éléments de la vingtaine de pièces retenues, nous ont permis de confirmer que la grande majorité des pièces du trésor devant faire l'objet d'un traitement de nettoyage sont effectivement en alliages d'argent (contenant comme principal élément d'addition le cuivre (Cu) et des éléments traces comme le plomb (Pb) et l'or (Au)), parfois partiellement dorés et plus rarement en alliages cuivreux argentés (rapport non publié). Les produits de corrosion traditionnellement rencontrés sur ce type d'objet (chlorure et sulfure d'argent) ont par ailleurs été détectés. Plus intéressant encore, les analyses menées sur des éléments d'un même objet ont montré des différences notables de composition (statue votive de saint Maurice, encensoir, croix reliquaire de la Vraie croix, Tab. 1) et de niveaux de ternissement. Nous nous retrouvons donc dans la même situation que celle posée par la châsse de saint Sigismond et de ses enfants (Degrigny et Witschard 2006), si ce n'est que cette fois-ci la majorité des pièces ne peuvent pas être démontées.

³ CHARISMA : <http://www.charismaproject.eu/transnational-access/molab/molab-welcome-desk.aspx>

Objets	Élément	Ag/Cu	Ag/Pb	Ag/Au
Châsse de saint Sigismond et de ses enfants, XIIe s.	Plaque frontale (non ternie)	3,31	70,3	70,3
Croix de Felix V, XVe s.	Décor fleuri de la crosse (ternie)	1,11	7,37	
Chef reliquaire de saint Victor, XVe s.	Visage (terni)	1,08	7,18	14,38
	Arrière du visage – Cote de maille (terni)	1,09	7,30	8,3
Bras reliquaire de saint Maurice, XVe s.	Main (ternie)	1,04	6,00	5,62
Bras reliquaire de saint Bernard, XIIe s.	Doigt (terni)	1,26	26,5	15,2
	Manche (ternie)	1,66	4,28	13,3
Châsse reliquaire, XVIIe s.	Plaques (ternies)	1,01	18,7	6,58
Croix épiscopale, XVIe s.	Côté (terni)	1,46	52,05	29,74
	Face (ternie)	0,41	52,85	70,46
Statue votive de saint Maurice, XVIe s.	Base (ternie)	1,83	12,58	38,12
	Patte du cheval (ternie)	1,71	22,5	20,45
	Caparaçon (terni)	4,72	32,27	35,21
	Museau (terni)	1,13	10,19	37,7
	Corps du cavalier (terni)	1,87	14,2	28,4
Encensoir, XIVe s.	Motif en forme de fleur (légèrement terni)	1,65	8,63	21,18
	Partie supérieure (légèrement ternie)	1,35	14,73	8,27
	Partie inférieure (légèrement ternie)	7,79	33,75	40,5
	Chaîne (légèrement ternie)	0,88	14,36	20,1
Croix reliquaire de la Vraie croix, XIIIe s.	Pied (terni)	1,78	19,85	12,46
	Croix (ternie)	3,86	14,14	
Coupe de saint Sigismond, XIIIe s.	Partie supérieure (ternie)	3,30	16,67	8,89
	Partie inférieure (ternie)	4,43	5,41	9,94
	Pied (terni)	4,9	27	16,78
Chef reliquaire de saint Candide, XIIe s.	Cou (terni)	4,76	37,92	16
	Visage (terni)	6,42	65,53	23,40
	Chevelure (ternie)	6,35	61,65	20,15
	Epaule (ternie)	3,38	32,6	18,3
	Base (ternie)	4,78	30,54	11,56
Châsse de saint Maurice, XIIe s.	Plaque frontale de la base (ternie)	4,95	30,3	18,5
	Côté 1 – pied (terni)	6,13	12,95	
	Côté 1 – bordures de la partie inférieure (ternies)	1,18	6,94	23
	Côté 1 – bordure 05 de la partie supérieure (ternie)	0,39	1,05	5,14
	Côté 1 – bordure 07 de la partie supérieure (ternie)	4,47	22,95	-
	Côté 3 – bordures de la partie supérieure (ternies)	3,16	33,6	-
	Côté 3 – pied (terni)	3,98	11,95	-

Tab. 1 : Résultats d'analyses par fluorescence X menées sur quelques pièces du trésor avec le soutien du projet européen CHARISMA. Les rapports donnés sont calculés à partir de la hauteur des pics suivant : Ag (Ka), Cu (Ka), Pb (La) and Au (La)).

a.2. Nouvelle campagne d'analyse avec l'analyseur portable de la HE-Arc CR

Le travail précédent n'ayant, par faute de temps, été réalisé que sur un petit nombre d'éléments de pièces du trésor et ne donnant que des rapports de concentrations entre éléments majoritaires et minoritaires, nous l'avons complété dans le cadre du projet Saint-Maurice sur l'ensemble des éléments devant bénéficier d'un nettoyage de surface. Pour cela nous avons utilisé une fluorescence X portable (analyseur ThermoFischer®) récemment acquise par la HE-Arc CR et nous permettant d'obtenir une analyse élémentaire des pièces (Fig. 10).



Fig. 10 : Analyse élémentaire du chef reliquaire de saint Candide avec l'analyseur ThermoFischer®. L'examen est mené dans l'ancienne salle d'exposition du trésor de l'abbaye de Saint-Maurice.

Quelques-uns des résultats sont présentés dans le tableau 2. On a rassemblé les éléments analysés par catégorie (13) correspondant à des concentrations croissantes en Cu de 1 et 14% (en masse). Sous 2% (en masse) de Cu, le métal ne contient que les éléments habituels (Cu, Au et Pb). Au-delà, le métal renferme souvent de l'étain (Sn), du zinc (Zn) et du fer (Fe). Le tableau 1 semblait indiquer que les plaques des pièces anciennes (XII-XIII^e siècles) avaient des concentrations en Cu plus faibles que celles réalisées aux époques plus récentes. Le tableau 2 confirme ce résultat, sauf dans le cas de la croix reliquaire de la Vraie croix mais les plaques analysées ici correspondent à des éléments de remplacement récents. Cette dispersion de concentrations entre les époques est certainement due, pour les matériaux modernes, à la refonte de matériaux anciens plus purs et leur mélange avec d'autres moins purs.

Des éléments au sein d'une pièce peuvent avoir une composition remarquable comme le caparaçon du cheval de la statue votive de saint Maurice (faible % en Cu), certains éléments du bras reliquaire de saint Bernard (forte % en Pb) ou les éléments de l'encensoir (forts % en Sn et Zn). Ces particularités pourraient s'expliquer par la nécessité de disposer de propriétés mécaniques spécifiques.

Nous verrons au cours de ce projet si ces différences de composition influent ou non sur les paramètres du nettoyage électrolytique.



Conc. remarquable en Au



Conc. remarquable en Pb



Conc. remarquable en Fe/Cd/Sn/Ir

	% Cu	Elément(s) d'objets	Ag	Cu	Au	Pb	Sn	Zn	Autres
Cat. 1	1-2	Bras reliquaire St Bernard (XIIe)-majeur	97,6	1,3	0,9	0,15			
		Stat. votive St Maurice (XVIe)-caparaçon	97,6	1,8	0,16	0,21	0,25		
		Chef reliquaire St Candide (XIIe)-cou	97,5	1,3-1,5	0,4				
		Chef reliquaire St Candide (XIIe)-visage	97,7	1,9	0,4				
		Chef reliquaire St Candide (XIIe)-cheveux	98	1,4-1,5	0,5				
		Chef reliquaire St Candide (XIIe)-épaule	98,2	1,3	0,4	0,1			
		Chef reliquaire St Candide (XIIe)-plat. socle	97,7	1,3-1,5	0,5	0,1			
		Chef reliq. St Candide (XIIe)-plaqué frontale	98,3	1,2	0,4	0,1			
Cat. 2	2-3	Châsse enfants St Sig (XIIe)-plaqué	97,2	2,65	?	0,12			
		Bras reliquaire St Bernard (XIIe)-paume dos	96	2,4	0,3	1,2			
		Bras reliquaire St Bernard (XIIe)-paume	95,3	2,95	0,36	1,4			
		Bras reliquaire St Bernard (XIIe)-manche	96	2,5	0,35	1,1			
		Bras reliquaire St Bernard (XIIe)-galon	96	2,3	0,35	1,1	0,2		
		Bras reliquaire St Bernard (XIIe)-galon inf.	96	2,3	0,6	1,1			
		Bras reliquaire St Bernard (XIIe)-pl. socle (m)	96,7	2,3	0,81	0,14			
		Stat. votive St Maurice (XVe)-jambe cheval	97	2,3	0,1	0,1	0,2		Fe : 0,2
Cat. 3	3-4	Bras reliquaire St Bernard (XIIe)-annulaire	95,3	3,7-3,9	0,3	0,3	0,14		Fe : 0,14
		Bras reliquaire St Bernard (XIIe)-pl. socle (a)	95,5	3,2-3,7	0,55	0,5			Fe : 0,15
		Stat. votive St Maurice (XVIe)-museau	95,7	3,6-3,7	<0,1	0,5	0,3		
		Stat. votive St Maurice (XVIe)-bras St Maur	95,3	3,7-4	0,23	0,44	0,1		
		Stat. votive St Maurice (XVIe)-heaume	95,6	3,4-3,8	0,35	0,25	0,2		
		Encensoir (XIVe)-décor de prise	95,7	3,4	0,27				
		Encensoir (XIVe)-partie supérieure	95,7	3,4	0,46	0,36			
		Croix reliquaire de la Vraie croix (XIIIe)-pied	95	3,9-4	0,5	0,2	0,35		
Cat. 4	4-5	Fiole à parfum (XIIe)-tête	92-94	4,1-4,9	0,6	0,6	0,75	0,1	
		Chef reliquaire St Victor (XVe)-spectre	92,5	4,3-5,3	1	0,5	0,3		Fe : 0,26
		Bras reliquaire St Bernard (XIIe)-pouce	94,3	4,6-4,9	0,5	0,25			
		Stat. votive St Maurice (XVe)-base	95	4,2-4,3	0,14	0,55			
		Stat. votive St Maurice (XVe)-queue cheval	94,8	4,1	0,38	0,26	0,24	0,2	
Cat. 5	5-6	Fiole à parfum (XIIe)-pied	92,8	5,4-5,5	0,9	0,45			
		Châsse reliquaire (XVIIe)-plaqué frontale	91,7	5,8-6,3	1,6	0,3	0,16	0,1	
Cat. 6	6-7	Stat. votive St Maurice (XVIe)-sphinges	91,6	6,6-7	0,2	0,25	0,3	0,4	
		Croix reliquaire de la Vraie croix (XIIIe)-plaqué arr. longitudinale	89	6,6-7,6	1,9	0,2	0,3-1,3	0,15	Fe/Cd/Ir
Cat. 7	7-8	Stat. votive St Maurice (XVIe)-épée	91	8	0,5	0,3		0,2	
		Encensoir (XIVe)-partie inférieure	91	7-8	0,37	0,65	0,2	0,2	
Cat. 8	8-9	Croix reliquaire de la Vraie croix (XIIIe)-plaqué arr. transversale	88,7	8,2	1,8	0,2	0,3	0,1	Fe/Ir
Cat. 9	9-10								
Cat. 10	10-11								
Cat. 11	11-12	Encensoir (XIVe)-partie sup. réparation	87	11-12	0,46	0,27	0,25	0,32	
Cat. 12	12-13	Encensoir (XIVe)-chaîne	86,5	11,5-13	0,43	0,41	0,2	0,6	
Cat. 13	13-14	Encensoir (XIVe)-décor prise réparation	83,8	13,8	0,84	0,38	0,25	0,84	

Tab. 2 : Résultats d'analyse par fluorescence X portable sur quelques objets du trésor de l'abbaye de Saint-Maurice (% en masse).

b. Définition des paramètres de nettoyage électrolytique

Dans la suite nous redéfinissons les paramètres du nettoyage électrolytique sur une plaquette d'argent terni naturellement et sur des éléments d'objets du trésor, en partant des conditions habituelles (par immersion) et en les adaptant au nettoyage localisé.

b.1. Sur plaquette en Ag terni naturellement

Mode par immersion

Cet essai est réalisé dans le but de vérifier le matériel utilisé (et nouvellement acquis) et de définir les conditions de mesure optimales. Le potentiostat est un Origastat e200 d'OrigaLys®. Il est équipé d'un logiciel de corrosion dénommé Origamaster 5. Les conditions des mesures correspondant à la figure 11 sont les suivantes :



Fig. 11 : Montage pour la définition des paramètres de traitement, mode par immersion.

Electrode de travail (ET): Plaquette d'argent (Ag_3Cu) terni naturellement (MAH⁴ Genève), surface de 10cm^2 .

Electrode de référence (ER) : Ag-AgCl (Métrohm®, avec membrane).

Contre-électrode (CE): Platine-Pt (plaquette de 1cm^2).

Solution : NaNO_3 (1% (w/v)) tamponné (acétate de sodium / acide acétique 10^{-4}M) et agité. $\text{pH} = 4.75$.

Polarisation : voltammetrie de $E_i=0$ Free (Ecorr) à -1300mV/Ag-AgCl , sans filtre - tracé bleu ci-dessous (-1500mV , avec filtre - tracé rouge). Max/Min range = 20mA , $V_b = 10\text{mV/s}$, Max/Min. $I = 100/-100\text{mA}$. Potentiels mesurés par rapport à l'électrode de référence Ag-AgCl.

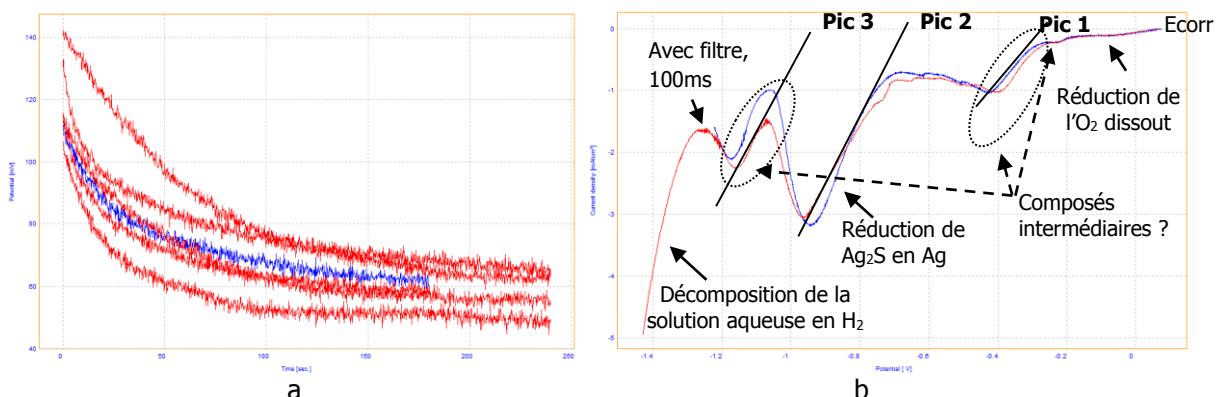


Fig. 12 : Tracés $\text{Ecorr}=f(t)$ (a) et de voltammétries linéaires cathodiques (b) menés sur un certain nombre de plaquettes en argent terni naturellement (MAHG), en milieu NaNO_3 tamponné (immersion).

Les potentiels de corrosion des plaquettes d'argent décroissent sur 4min. de $100\text{-}140\text{mV}$ à $50\text{-}60\text{mV/Ag-AgCl}$ (Fig. 12a). La couche de ternissement semble donc s'altérer au cours de l'immersion dans NaNO_3 tamponné. Plusieurs pics apparaissent sur les tracés de voltammétries linéaires cathodiques, le plus important (pic 2) démarrant vers $-650\text{-}700\text{mV/Ag-AgCl}$ avec un max. vers -900mV/Ag-AgCl (Fig. 12b). Il s'agit de la réduction de Ag_2S en Ag (Degrigny et Witschard 2006). Les pics avec max. à -400 et -1200mV/Ag-AgCl sont liés au niveau de ternissement de la plaquette. Ils ne semblent pas apparaître lorsque cette dernière est faiblement ternie et sont visibles lorsque le ternissement s'accentue. Les plaquettes n'ayant pas été manipulées, le pic de réduction $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}$ n'apparaît pas (max. du pic proche de -100mV/Ag-AgCl).

⁴ Le Musée d'Art et d'Histoire de Genève disposant de stocks de plaques d'argent commandées pour la restauration de la châsse de saint Sigismond et de ses enfants, il les a mis à notre disposition. L'analyse des plaques par FRX donne 3% Cu (en masse).

L'augmentation de la vitesse de balayage accentue la hauteur des pics mais pas leur présence. Dans la suite, la vitesse de balayage sera de 10mV/s. L'agitation de la solution modifie peu les tracés. La présence d'un filtre (100ms) semblant améliorer la qualité des tracés, on le conserve dans les suivants.

Mode goutte sans rallonge

Avec cette méthode, nous introduisons la notion d'étude électrolytique localisée. Les conditions des mesures correspondant à la figure 13 sont les suivantes :

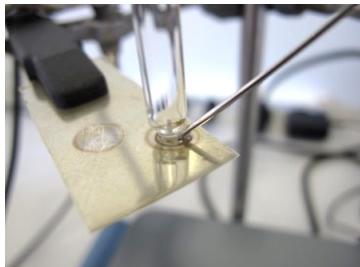


Fig. 13 : Montage pour la définition des paramètres de traitement, mode goutte sans rallonge.

ET : Ag MAHG terni naturellement, $S_{Ag}=1\text{cm}^2$.

CE : fil de platine.

ER : Ag-AgCl avec fritté.

Polarisation de Ecorr à -1500mV/Ag-AgCl .

La CE est positionnée sous l'extrémité de l'ER, dans la goutte de solution. Mêmes réglages du potentiostat que ci-dessus autrement.

Les tracés $E_{corr} = f(t)$ sont sensiblement similaires à ceux de la figure 12a (Fig. 15b, tracé rouge). Avec la méthode à la goutte les courants des voltammétries linéaires cathodiques sont plus faibles mais le pic de réduction $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$ reste bien le même (Fig. 14). Le max. du pic se situe toujours aux environs de -900mV/Ag-AgCl avec un démarrage autour de $-650\text{-}700\text{mV/Ag-AgCl}$. Les résultats sont assez reproductibles d'une plaquette à l'autre.

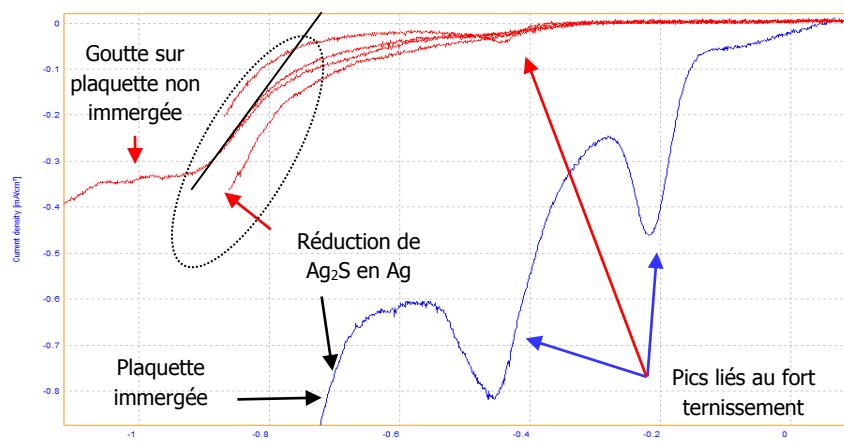


Fig. 14 : Comparaison des tracés de voltammétries linéaires cathodiques réalisées sur des plaquettes d'Ag terni naturellement, immergée en milieu NaNO_3 tamponné ou par application d'une goutte d'une même solution.

Avec la méthode à la goutte on n'observe pas de décroissance nette du pic de réduction $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$ suite au passage du maximum (Fig. 14). Cela pourrait être dû à la pollution de la solution par les espèces soufrées contenues dans la couche de ternissement et la formation de nouveaux composés à la surface du métal induisant l'augmentation du courant de réduction. La figure 13 montre en effet que la zone traitée se reternit partiellement. A noter que ce problème a déjà été observé lors des essais de nettoyage localisé sans renouvellement de la solution de traitement (voir section I.2.c.3).

Mode goutte avec rallonge

La rallonge est utilisée pour éviter tout risque de pollution de la goutte de solution utilisée pour le nettoyage local par les espèces chlorurées contenues dans l'électrode de référence (KCl) et pouvant migrer au travers du fritté se trouvant à l'extrémité de celle-ci. La rallonge est remplie de la solution de traitement (NaNO_3 tamponnée) et l'électrode de référence y est immergée pendant 15min. avant le démarrage de l'utilisation du système ER / rallonge (période d'équilibrage).

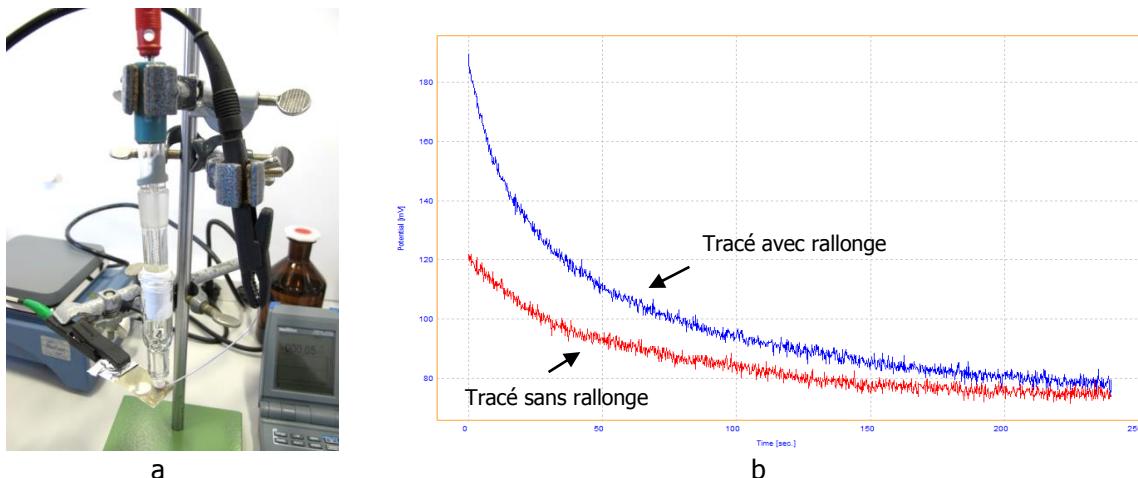


Fig. 15 : Montage pour la définition des paramètres de traitement, mode goutte avec rallonge (a) et tracés comparatifs $\text{Ecorr}=f(t)$ menés sur des plaquettes en argent terni naturellement (MAHG), l'ER étant ou non insérée dans une rallonge.

Après la vérification de la non modification du comportement électrochimique du système ER / rallonge / plaque en Ag terni par rapport au même système sans la rallonge (Fig. 15b), via le tracé de $\text{Ecorr}=f(t)$, on réalise une voltammetrie linéaire cathodique (jusqu'à -1050mV/Ag-AgCl). Le pic de réduction $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$ du tracé obtenu est clairement mis en évidence au même potentiel (démarrage vers -700mV/Ag-AgCl et maximum autour de $-900\text{-}1000\text{mV/Ag-AgCl}$) que celui du système sans la rallonge (Fig. 16).

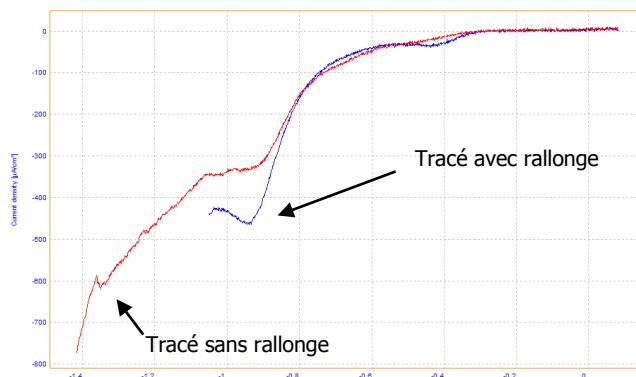


Fig. 16 : Comparaison des tracés de voltammetries linéaires cathodiques réalisées sur des plaquettes en argent terni par application d'une goutte de NaNO_3 tamponnée, l'ER étant ou non insérée dans une rallonge.

L'apport de la rallonge ne modifie en rien le comportement électrolytique des plaquettes. Le système ER / rallonge est encombrant. Comme nous le verrons plus tard, ce ne sera pas le système retenu lors de la conception du pinceau électrolytique.

b.2. Sur des éléments d'une pièce du trésor en argent terni

Mode immersion ou goutte sans rallonge

L'élément retenu pour cet essai est l'épée de saint Maurice provenant de la statue (équestre) votive de saint Maurice (Fig. 17). Cet élément a été analysé par fluorescence X : l'épée contient environ 8% (en masse) de Cu ainsi qu'un peu de Zn en plus des éléments habituels Au et Pb (tableau 2).



Fig. 17 : Epée de saint Maurice, statue (équestre) votive de saint Maurice, XVI^e s.

Les essais électrolytiques ont été menés dans les mêmes conditions qu'auparavant. L'essai par immersion est réalisé sur la pointe de la lame de l'épée (Fig. 18a) et l'essai à la goutte sur la partie centrale de cette même lame (Fig. 18b).



Fig. 18 : Polarisation cathodique au niveau de la pointe de l'épée immergée dans NaNO_3 agité (a) et polarisation cathodique localisée avec goutte (sans rallonge) sur la lame de la même épée (b).

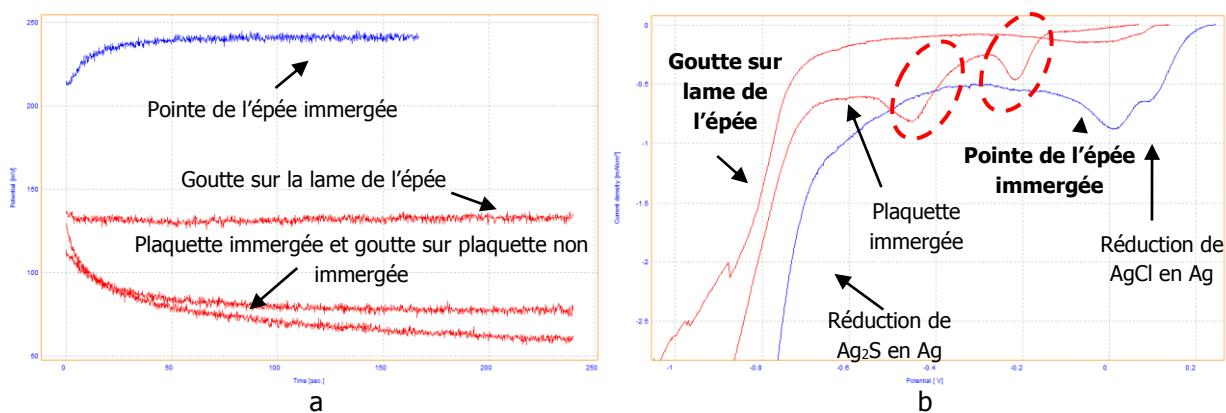


Fig. 19 : Tracés $\text{Ecorr}=f(t)$ (a) et de voltammétries linéaires cathodiques (b) menés sur l'épée de saint Maurice en argent terni, mode immersion et goutte – sans rallonge, solution : NaNO_3 tamponnée. Comparaison avec les tracés obtenus sur plaquettes en argent terni naturellement (MAHG), mêmes conditions.

La réduction d'AgCl (démarrage aux environs de 200mV/Ag-AgCl) n'apparaît que sur la voltammetrie linéaire cathodique menée sur la pointe de la lame de l'épée immergée pour laquelle le potentiel de corrosion obtenu après 4min. est le plus élevé (Fig. 19a). Il est à noter que dans ce cas Ecorr croît au cours du temps, ce qui semble indiquer que le film de ternissement n'est pas altéré par l'immersion en milieu NaNO₃. Ce phénomène est moins évident lors de l'essai à la goutte sur la lame de l'épée.

Le maximum du pic de réduction de Ag₂S n'est pas atteint à -950mV/Ag-AgCl. La voltammetrie linéaire avec goutte a été portée (de Ecorr) à -1050mV/Ag-AgCl. Que ce soient sur les voltammétries sur la pointe de l'épée immergée ou sur la lame en présence d'une goutte, on n'observe pas de pics intermédiaires entre la réduction de AgCl en Ag et celle de Ag₂S en Ag, contrairement à ce qui est observé sur les plaquettes immergées (cercles rouges en pointillés). Ces pics sont rappelons le dus à des composés intermédiaires lors de la formation du ternissement.

Mode goutte avec rallonge

Une nouvelle fois, nous vérifions sur un autre élément de la statue votive de saint Maurice, le caparaçon avant du cheval, si les mesures électrolytiques sont influencées par la présence ou non d'une rallonge à l'extrémité de l'ER. Le pourcentage en Cu du caparaçon est moindre que celui de l'épée (1.8% en masse). Les conditions de l'essai sont les mêmes que précédemment (Fig. 20).

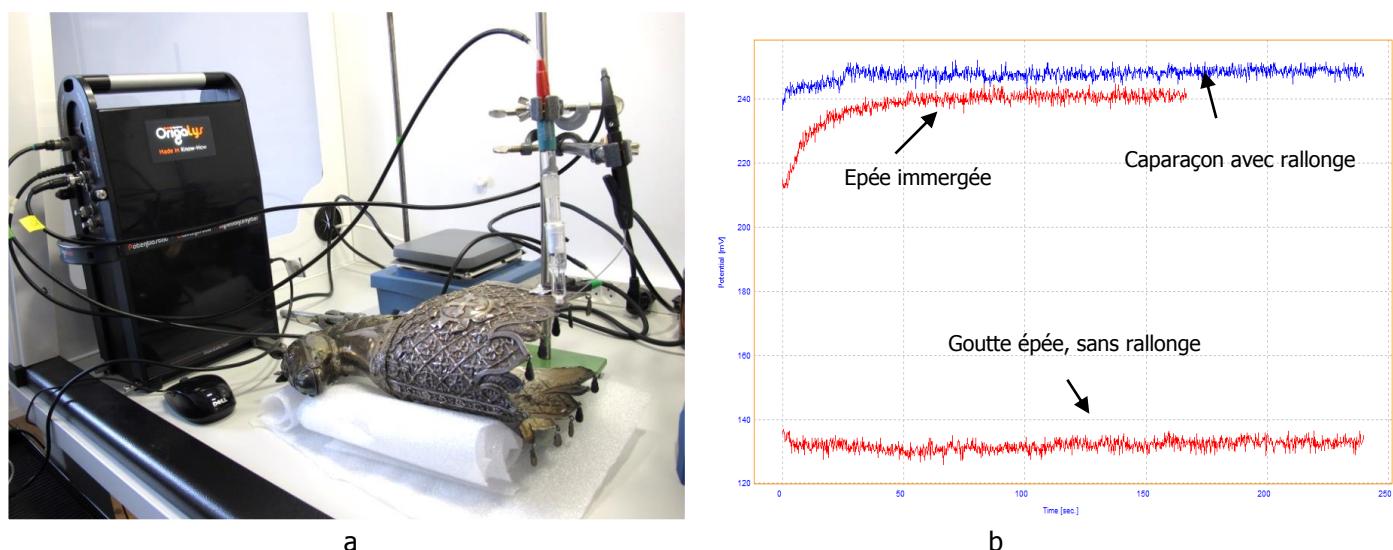


Fig. 20 : Montage pour la définition des paramètres de traitement, mode goutte avec rallonge (a) et tracés comparatifs Ecorr=f(t) menés sur des éléments de la statue votive de saint Maurice, l'ER étant ou non insérée dans une rallonge.

Le potentiel de corrosion évolue de la même façon que pour le bout de l'épée immergé : il croît avec le temps et sa valeur est élevée.

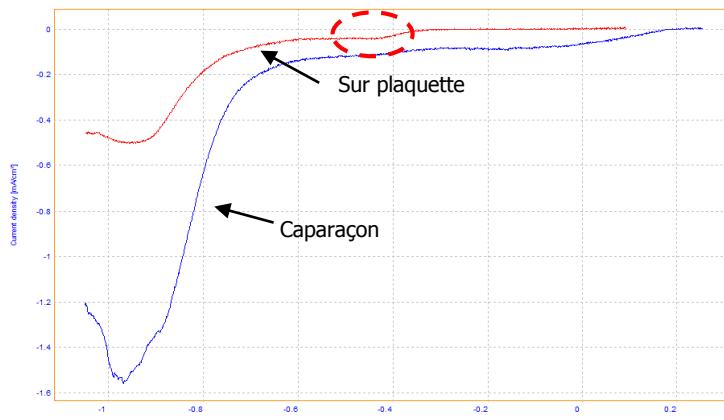


Fig. 21 : Comparaison des tracés de voltammetries linéaires réalisées sur le caparaçon de la statue votive de saint Maurice et une plaquette en Ag terni, par application d'une goutte de NaNO_3 tamponnée, l'ER étant insérée dans une rallonge.

La réduction $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$ se produit au même potentiel (démarrage autour de -650 -700mV/Ag-AgCl pour un max. autour de -950-1000mV/Ag-AgCl) que celui correspondant à la réduction du ternissement naturel formé sur les plaquettes MAHG (Fig. 21). A noter l'absence pour le caparaçon d'un pic $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}$ ou de pics intermédiaires comme lors de la polarisation de la plaquette en argent terni (cercle rouge en pointillé). Cet essai a été reproduit à de nombreuses reprises avec à chaque fois les mêmes résultats.

Les conditions de mesures étant maintenant établies, elles sont conservées dans la suite de notre travail. Les autres éléments du caparaçon mais également la statue de saint Maurice ont fait l'objet d'une même étude électrochimique puis électrolytique qui ont donné des résultats très proches. Aussi le traitement en mode chrono-ampérométrique de ces différentes éléments a été mené à -1000mV/Ag-AgCl (annexe 1).

Campagne de mesures sur la partie basse du corps du cheval + socle

Cette partie étant faite d'un seul tenant (Fig. 22a), nous avons multiplié les voltammetries linéaires cathodiques en des points présentant des ternissements sensiblement différents (Figs. 22b et c). Les voltammetries linéaires sont conduites jusqu'à -1200mV, voire -1500mV/Ag-AgCl (Fig. 23).

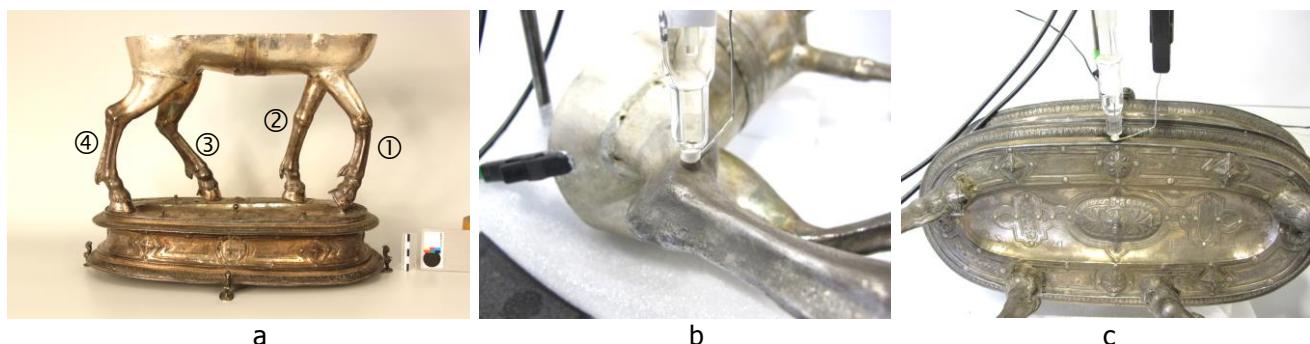


Fig. 22 : Aperçu de la partie basse du corps du cheval (démonté) et du socle de la statue votive de saint Maurice (a) et définition des paramètres de traitement par la méthode de la goutte (+ rallonge) sur différents éléments de la partie basse du corps du cheval (b) et de son socle (c).

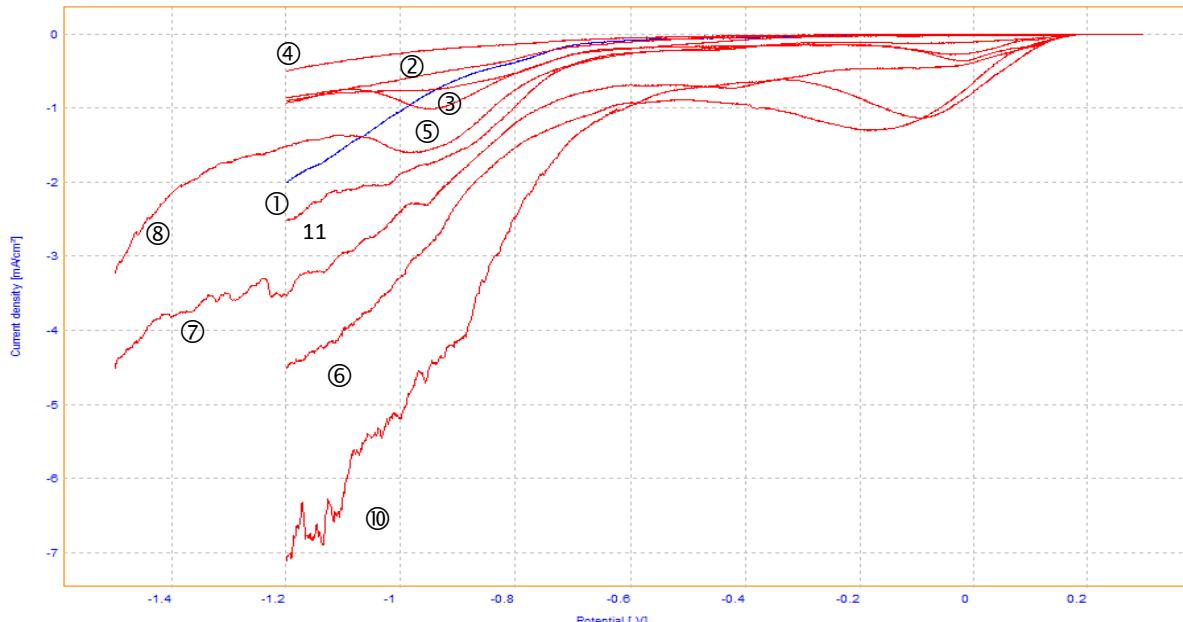


Fig. 23 : Tracés de voltammétries linéaires cathodiques sur différentes parties de la partie basse du corps du cheval, ses pattes et le socle de la statue votive de saint Maurice. Les tracés 1 à 3 sont ceux de la partie basse du corps du cheval, les tracés 4 et 5 de la patte 4, les tracés 6 et 7 de la patte 1, le tracé 8 de la patte 2 et les tracés 10 et 11 du socle.

Les tracés sont différents selon le niveau de ternissement et la présence ou non de relief. La composition des matériaux semble peu jouer sur ces différences.

- Tracés 1 à 3 (partie basse du corps du cheval sans relief): pas de pic d'AgCl car zone de métal non exposée à la manipulation.
- Tracés 5 à 8 (pattes): pics d'AgCl car zones exposées à la manipulation.
- Tracés 6, 7, 10 et 11 (relief) : perturbations dans les tracés au-delà de -900mV/Ag-AgCl certainement en raison du relief de surface.

Le détail du traitement par immersion en mode chrono-ampérométrique (-1200mV/Ag-AgCl) de cet élément est donné en annexe 1.

b.3. Sur des éléments d'une pièce du trésor en argent doré terni



Fig. 24 : Coupe dite de Charlemagne – XIII^e s.

Dans la suite nous définissons les paramètres du traitement de la coupe dite de Charlemagne (Fig. 24), divisé cette fois-ci en deux étapes du fait de la présence d'une dorure de surface. Le traitement débute par une polarisation cathodique afin de réduire Ag_2S en Ag. Cet argent réduit est ensuite dissout lors d'une polarisation anodique. Seul le couvercle est considéré ici, le traitement de la coupe et du pied étant mené selon le même protocole (Annexe 1).

Le comportement de 4 éléments du couvercle de la coupe est détaillé dans les tracés de la figure 25 (mêmes conditions opératoires que précédemment : mode goutte avec rallonge). Il apparaît que les potentiels de corrosion sont supérieurs à ceux mesurés précédemment, certainement en raison du caractère doré des matériaux. Selon les éléments ces potentiels croissent ou décroissent, sans logique apparente. A noter que tous les tracés $E_{corr}=f(t)$ ont été effectués avant toute voltammetrie pour qu'ils ne soient pas perturbés par la polarisation cathodique. Les tracés des voltammetries linéaires montrent la présence de deux pics de réduction : $AgCl \rightarrow Ag$ (max. aux environs de 0V/Ag-AgCl) et $Ag_2S \rightarrow Ag$ (max. aux environs de -900mV/Ag-AgCl). Les pics de réduction $Ag_2S \rightarrow Ag$ sont moins bien définis que sur la statue votive.

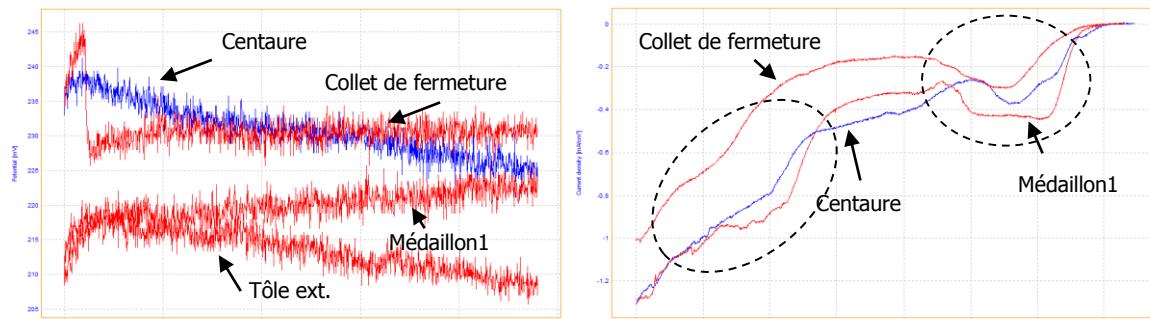


Fig. 25 : Tracés $E_{corr}=f(t)$ et de voltammetries linéaires cathodiques menés sur 4 éléments du couvercle de la coupe dite de Charlemagne, mode goutte, solution : $NaNO_3$ tamponné et ER dans sa rallonge.

Le nettoyage de l'ensemble du couvercle a été mené par immersion en mode chrono-ampérométrique à -1000mV/Ag-AgCl (Annexe 1). Pour l'étape anodique, de nouveaux tracés $E_{corr}=f(t)$ sont effectués en préalable des voltammetries linéaires anodiques sur les 4 mêmes éléments que ci-dessus (Fig. 26). Les potentiels de corrosion sont moins nobles (du fait de la présence d' Ag réduit en surface) mais ont tendance à augmenter. Les voltammetries linéaires anodiques montrent la présence de pics (dissolution d' Ag réduit en Ag^+) dont les valeurs sont comprises entre 200 et 300mV/Ag-AgCl.

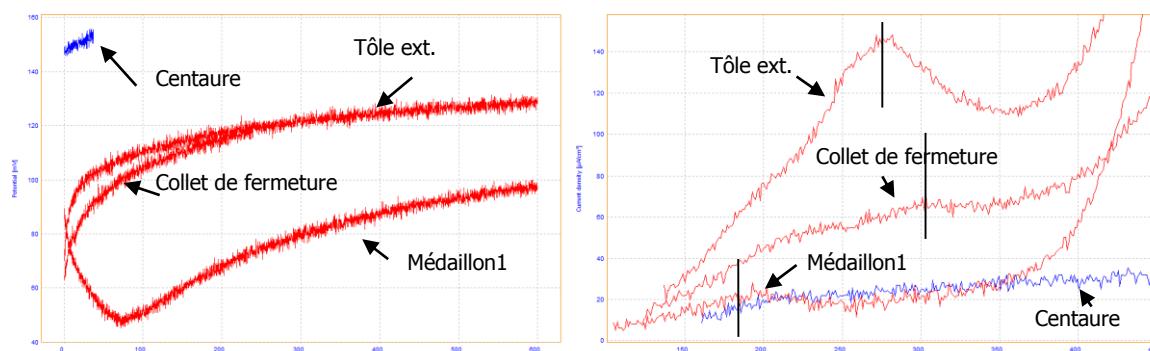


Fig. 26 : Tracés $E_{corr}=f(t)$ et de voltammetries linéaires anodiques menés sur les 4 mêmes éléments du couvercle de la coupe dite de Charlemagne, mode goutte, solution : $NaNO_3$ tamponné et ER dans sa rallonge.

Les détails du traitement par immersion en mode chrono-ampérométrique sont donnés en annexe 1. En fait c'est à 275mV/Ag-AgCl qu'on a obtenu le meilleur nettoyage.

2. Réalisation du 1^{er} prototype de pinceau électrolytique et essais de validation

Comme nous avons pu le voir dans les rappels bibliographiques, les pinceaux électrolytiques testés jusqu'à une époque récente étaient assez rudimentaires. Arie Pappot, conservateur-restaurateur travaillant aux ateliers de restauration du Rijksmuseum, a été le premier à proposer un pinceau électrolytique muni d'un système d'approvisionnement continu de l'électrolyte. Cet outil a été utilisé avec succès sur certains objets composites du Rijksmuseum dans le but d'identifier, par voltammetrie linéaire, la nature du ternissement sur des surfaces difficilement accessibles (Fig. 27).

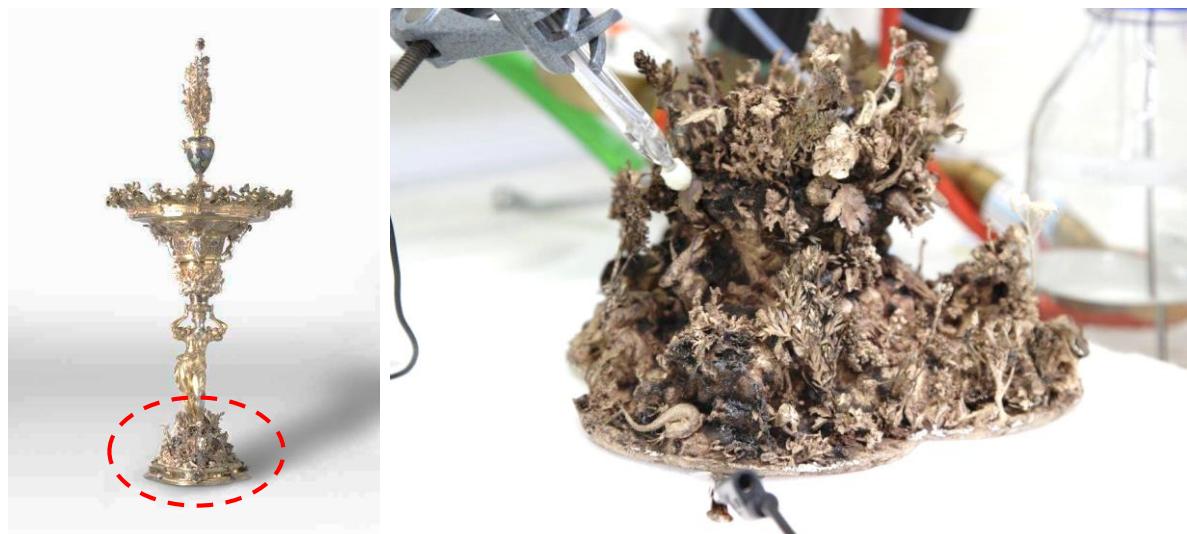
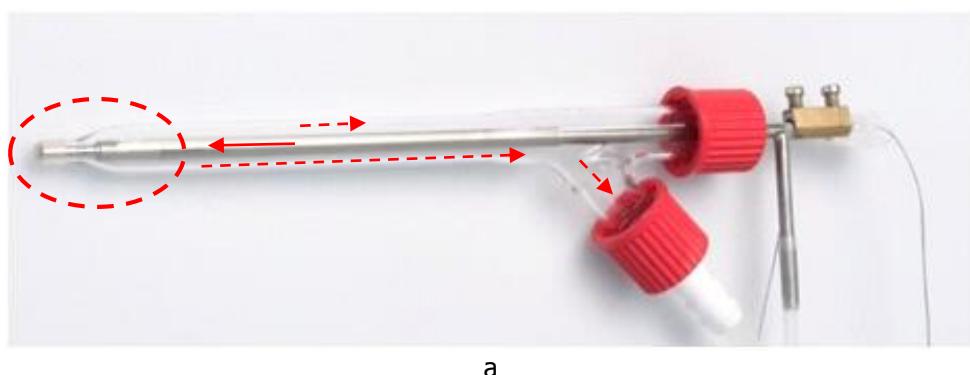


Fig. 27 : Utilisation d'un pinceau électrolytique pour déterminer la nature du ternissement sur la base du surtout de table de Wenzel Jamnitzer (1508-1585), Rijksmuseum, © Crédit Rijksmuseum.

a. Etude critique du prototype de pinceau développé au Rijksmuseum

Afin de bénéficier de cette expérience, nous avons proposé à A. Pappot de venir à l'abbaye de Saint-Maurice pour une démonstration des possibilités de son nouveau pinceau. Celui-ci est constitué d'un tube en verre contenant un tube en acier inoxydable jouant le rôle d'anode (Fig. 28a). L'électrode de référence isolée de l'anode est en fibres de carbone. Elle est insérée à l'intérieur du tube en acier. L'électrolyte est introduit à l'intérieur du tube d'acier jusqu'à l'extrémité basse du pinceau qui n'est pas oblitérée et est refoulé hors de l'anode jusqu'au raccord en verre aménagé sur le côté du tube en verre du pinceau (Figs. 28a à c).



a

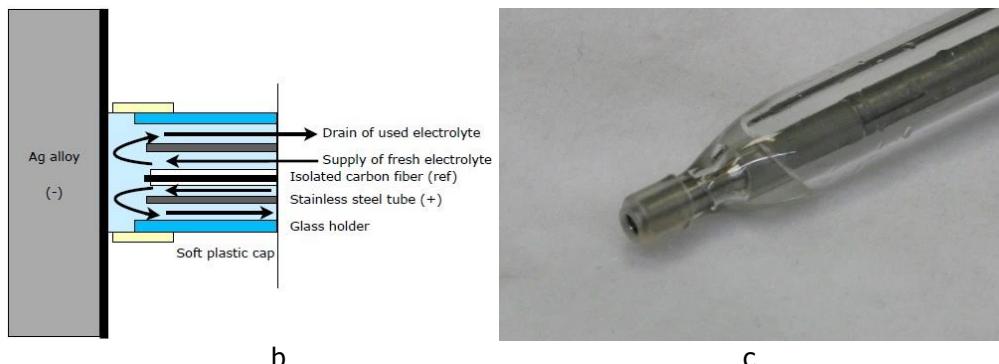


Fig. 28 : Pinceau électrolytique développé par A. Pappot : vue générale avec sens de circulation de l'électrolyte (a), mode de fonctionnement (b) et détail de l'extrémité du pinceau (c), © Crédit A. Pappot.

La circulation d'électrolyte est assurée par une différence de pression entre le récipient d'apport et le récipient de drainage (Annexe 2). La lourdeur du système de pompage (air comprimé : compresseur et manomètres, Fig. 29a), son inconfort (bruit) comme le problème d'épanchement de la solution (non entièrement résolu, Fig. 29b) et l'instabilité de l'électrode de référence (fibres de carbone) nous ont conforté dans notre volonté de développer un pinceau électrolytique d'un nouveau genre, réglant au mieux les problèmes techniques rencontrés par A. Pappot et qui constituaient des obstacles à l'utilisation de son pinceau.



Fig. 29 : Démonstration du prototype de pinceau développé par A. Pappot.

b. Présentation du nouveau prototype

Avec ce nouveau prototype de pinceau électrolytique, nous souhaitions nous inspirer de celui d'A. Pappot tout en corrigeant les inconvénients mentionnés précédemment. Rappelons que le pinceau d'A. Pappot est muni d'une contre-électrode (CE) en acier inoxydable. La solution utilisée par ce conservateur-restaurateur étant du sesquicarbonate de sodium (pH=10), l'acier se passive naturellement. Le nettoyage de pièces composites argent / bois nous impose toutefois de travailler en milieu neutre, limitant le dommage occasionné à l'âme en bois si par mégarde un épanchement de solution se produit.

La contre-électrode en platine (Pt) ne s'altère pas en milieu NaNO_3 tamponné, solution retenue dans les études précédentes (Degrigny et Witschard 2006) et dans le cadre de ce travail. Comme dans le cas d'A. Pappot, l'électrode de référence (ER) est une tige en fibres de carbone.

Nous avons repris le principe de renouvellement permanent de l'électrolyte proposé par A. Pappot mais l'avons optimisé, en particulier au niveau de :

- L'interface entre l'objet traité et la cellule électrolytique située à l'extrémité basse du pinceau afin de limiter l'épanchement de solution et garantir un nettoyage adéquat et contrôlé,
- L'appareillage permettant la circulation de l'électrolyte au travers du pinceau,
- L'étanchéité de la cellule électrolytique par rapport au reste du pinceau,
- La séparation entre les électrodes et les tuyaux de circulation d'électrolyte.

L'outil a été simplifié en optant pour une enveloppe faite dans un tube en polyméthacrylate de méthyle (PMMA), plus facile à travailler et moins fragile qu'un tube en verre. Nous avons aussi décidé de rendre indépendant les quatre éléments à l'intérieur du pinceau à savoir : électrode de référence, contre-électrode ainsi que les deux tuyaux en polyéthylène (PE) d'amenée et d'extraction de la solution. Ce choix implique un plus grand encombrement à l'intérieur du pinceau, mais cela résout une partie des problèmes d'étanchéité et de branchements. Nos réflexions nous ont conduits à un 1^{er} prototype fonctionnel (Fig. 30). Les solutions techniques apportées à chaque partie sont détaillées ci-après.



Fig. 30 : CAO (conception assistée par ordinateur) du premier prototype de pinceau électrolytique sans (a) et avec son enveloppe (b). La CE et l'ER sont insérées dans un joint de silicone à l'extrémité inférieure du pinceau. Le silicone a été coulé pour épouser au mieux la forme de l'intérieur de l'enveloppe et pour faire passer les tuyaux permettant la circulation de l'électrolyte. Le passage des électrodes a été fait en perçant ce silicone à l'aide d'une épingle. A force de retirer et de remettre les électrodes, plusieurs perforations ont été réalisées, ce qui a eu pour effet de diminuer l'étanchéité du joint.

L'enveloppe contient les deux électrodes (ER et CE) ainsi que les tuyaux de circulation de l'électrolyte. Ces 4 éléments sont maintenus dans la partie basse par un joint de silicone et dans la partie haute un couvercle en PE dans lequel des trous de passage des tuyaux de circulation et des câbles électriques ont été aménagés. Le joint de silicone assure l'étanchéité entre la cellule électrolytique se trouvant à l'extrémité basse du pinceau et la partie haute de ce dernier. Le pinceau a été conçu afin de permettre une très grande flexibilité dans l'interchangeabilité de l'extrémité du pinceau. Une bague de serrage filetée (élément jaune de la figure 30b) permet de venir monter sur le pinceau de multiples types d'embouts.

Vincent Chappuis (Chappuis 2012) a testé dans le cadre de son travail de fin d'étude Bachelor en conservation-restauration les deux principes suivants :

- Système ouvert entouré d'une barrière (membrane souple ou couronne en poils de pinceau) pour contenir l'électrolyte,
- Embout supportant différents matériaux tampons imbibés de solution mais évitant l'épanchement.

Les essais de mise en circulation d'électrolyte nous ont amené à rapidement écarter l'utilisation d'un système ouvert favorisant l'épanchement de solution.

Les extrémités des deux électrodes (CE et ER) sont à peine sorties du joint de silicone situé à la base de l'enveloppe du pinceau et au-dessus de la cellule électrolytique. L'embout muni d'un tampon (ici une mousse microporeuse en PVA⁵) est fixé sur l'extrémité de l'enveloppe du pinceau à l'aide de la bague filetée (Fig. 31 et annexe 3).

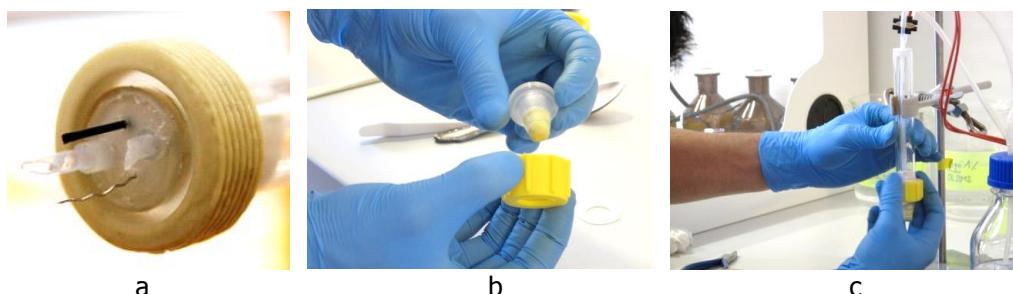


Fig. 31 : Vue de la partie immergée des électrodes et des tuyaux d'amenée et d'extraction d'électrolyte (a/). Fixation de l'embout muni du tampon à l'extrémité de l'enveloppe du pinceau électrolytique par une bague filetée (b/ et c/). Noter que l'extrémité des tuyaux d'amenée et d'extraction de la solution est découpée en biseau afin d'éviter qu'ils soient obturés en cas de contact avec le tampon.

Plusieurs systèmes de mise en circulation de l'électrolyte ont été étudiés et testés dont des pompes péristaltiques (Annexe 4). Ce sont néanmoins des pompes à membrane qui ont été retenues pour mener à bien nos premiers tests. Deux montages ont été étudiés pour la circulation de la solution dans le pinceau : circuit ouvert et fermé (Figs. 32, 33 et annexe 4). Notre objectif était ici de déterminer lequel, de ces deux montages, facilite le mieux le maintien de la goutte au niveau du tampon, en mousse microporeuse dans le cas présent. Le montage en circuit fermé a au final été jugé le plus performant (Fig. 33 et annexe 4). A noter que les électrodes du pinceau sont connectées électriquement à l'aide de sucres insérés dans l'enveloppe (Fig. 33).

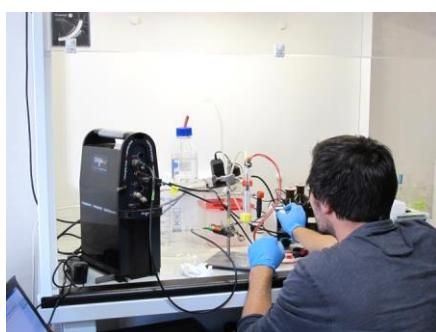


Fig. 32 : Montage en circuit ouvert (surpression à l'entrée du pinceau par positionnement du réservoir en hauteur) et pompe à membrane en sortie : aucun tracé valable.



Fig. 33 : Montage en circuit fermé avec pompe à membrane : solution retenue.

⁵ Dans le commerce, ce type de mousse (éponge magique) est vendu comme éponge PVA. On verra dans la suite qu'il s'agit non pas d'alcool polyvinyle mais de polyvinyl formal (PVFM).

De nombreux problèmes ont été observés lors de l'utilisation de ce premier prototype : instabilité du potentiel de l'ER (tige en fibres de carbone) créant des décalages de potentiel et rendant les tracés électrolytiques difficiles à exploiter (Fig. 34a), perte d'étanchéité du joint en silicone facilitant la diffusion de l'électrolyte hors de la cellule électrolytique et perturbant la circulation de la solution, épanchement de l'électrolyte au niveau du tampon ou assèchement non contrôlé de ce dernier (Fig. 34b).

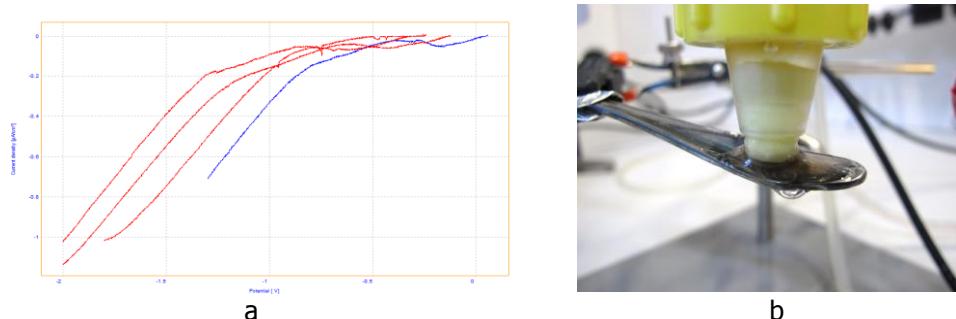


Fig. 34 : Décalage des tracés de voltammétries linéaires cathodiques de Ecorr à -1300, -1800 et -2000mV/ER en fibres de carbone (a) et épanchement incontrôlable de la solution pour cet essai mené sur le manche d'une cuillère en Ag terni (objet personnel) (b).

c. Influence de la nature du tampon

Le travail de V. Chappuis a aussi consisté à tester différents matériaux pour réaliser le tampon de la cellule électrolytique (Chappuis 2012). Ces tests ont été menés sur une pelle à tarte en Ag terni (objet personnel, non analysé, Fig. 35a), les matériaux étant taillés en forme de pyramide tronquée et inversée avec l'intérieur évidé pour recevoir l'électrolyte (NaNO_3 tamponné), l'ER et le fil de platine (Fig. 35a). L'électrolyte est ajouté à l'aide d'une seringue jusqu'à saturation du matériau du tampon (apparition d'un ménisque de solution à l'interface tampon/argent). Les matériaux étudiés sont : une mousse microporeuse en alcool polyvinyle - PVA⁶, une éponge naturelle Levantine, une éponge cellulosique, un tissu en coton et du coton ouate. Le test présenté ci-dessous vise à évaluer les éventuels décalages des tracés voltamétriques dus à la nature même du matériau tampon (chute ohmique ?) par rapport au tracé en mode goutte avec rallonge (Fig. 35b). Les tracés ont été menés de Ecorr à -1300mV/Ag-AgCl dans les mêmes conditions que précédemment. L'électrode de référence est une électrode Ag-AgCl plus stable que la tige en fibres de carbone. Elle est insérée dans sa rallonge.

c.1. Mousse microporeuse en PVA

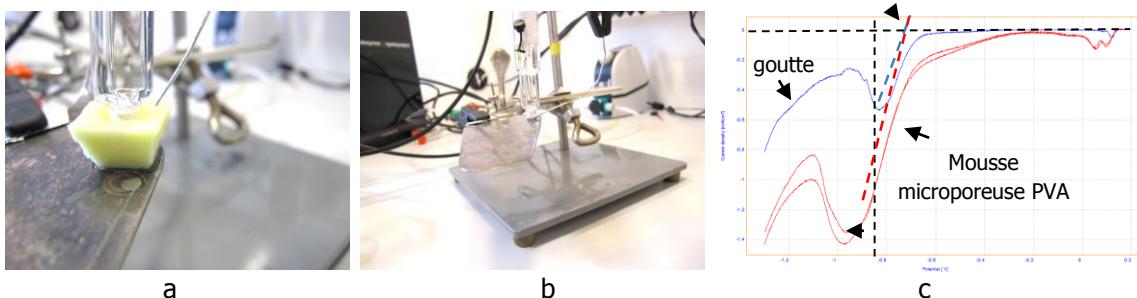


Fig. 35 : Comparaison entre les tracés voltamétriques linéaires cathodiques réalisés en présence d'un tampon en mousse microporeuse PVA ou avec la méthode à la goutte, ER : Ag-AgCl dans sa rallonge.

⁶ En fait PVFM, voir plus loin.

La figure 35c montre que le potentiel caractérisant la réduction $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$ n'est pas décalé (démarrage du pic déterminé par l'intersection entre la tangente du pic et l'axe des abscisses), seul le max. du pic de réduction passe de -800mV (goutte) à -1000mV/Ag-AgCl et se rapproche davantage de la décomposition de la solution en hydrogène (se traduisant sur le tracé par la rapide ré-augmentation du courant cathodique après le pic).

c.2. Eponge naturelle Levantine

Avec l'éponge Levantine, on observe un changement de pente au niveau du pic de réduction, mais la réduction n'est pas décalée, tout comme le max. du pic de réduction, se distinguant nettement de la décomposition de la solution en hydrogène (Fig. 36).

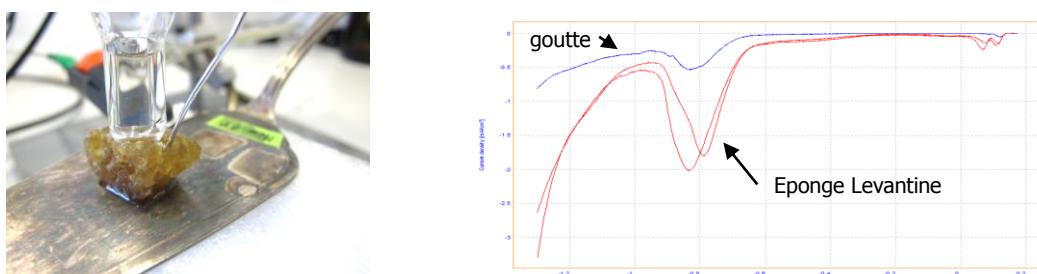


Fig. 36 : Comparaison entre les tracés voltammétriques linéaires cathodiques réalisés en présence d'un tampon en éponge Levantine ou avec la méthode à la goutte, ER : Ag-AgCl dans sa rallonge.

c.3. Eponge cellulosique

La conclusion est la même qu'avec l'éponge Levantine (Fig. 37).

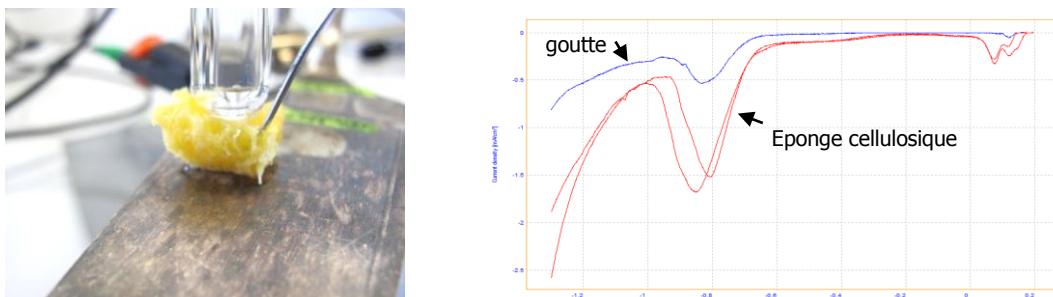


Fig. 37 : Comparaison entre les tracés voltammétriques linéaires cathodiques réalisés en présence d'un tampon en éponge cellulosique ou avec la méthode à la goutte, ER : Ag-AgCl dans sa rallonge.

c.4. Tissu coton

La conclusion est la même qu'avec la mousse PVA (Fig. 38).

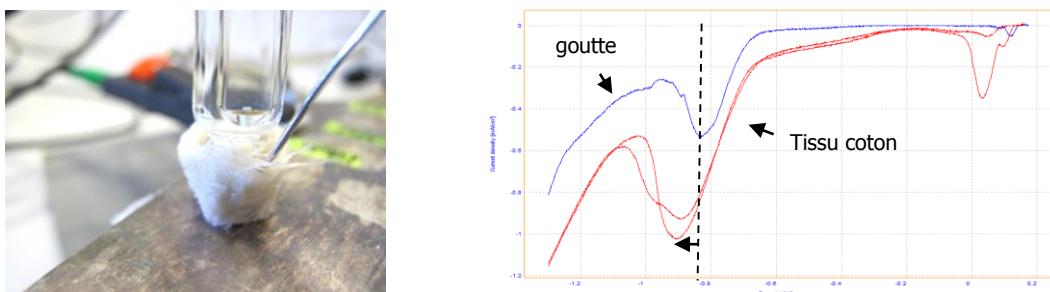


Fig. 38 : Comparaison entre les tracés voltammétriques linéaires cathodiques réalisés en présence d'un tampon en tissu coton ou avec la méthode à la goutte, ER : Ag-AgCl dans sa rallonge.

c.5. Coton ouate

Le comportement du coton ouate est intermédiaire entre celui de la mousse PVA et l'éponge Levantine (Fig. 39).

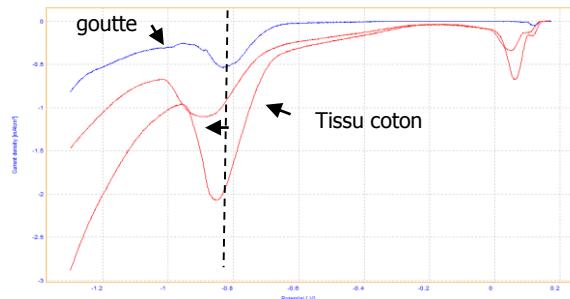
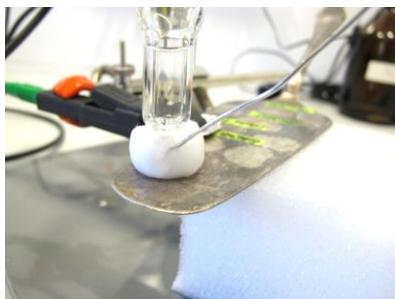


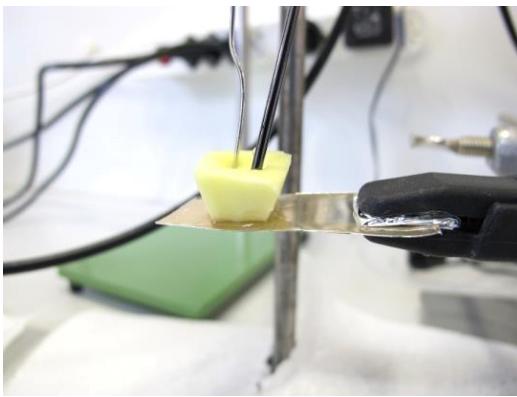
Fig. 39 : Comparaison entre les tracés voltammétriques linéaires cathodiques réalisés en présence d'un tampon en coton ouate ou avec la méthode à la goutte, ER – Ag-AgCl dans sa rallonge.

Au final, seuls la mousse microporeuse et le tissu en coton provoquent un léger décalage du max du pic de réduction $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$ vers des potentiels plus négatifs, se rapprochant de celui correspondant à la décomposition de la solution en hydrogène, une réaction qu'on souhaite éviter sur des surfaces métalliques fracturées. Pour ce qui est de la mousse microporeuse, ce décalage est certainement lié à la nature physique du matériau : « segmentation » de l'électrolyte dans des micropores par rapport aux éponges présentant des porosités plus ouvertes, diminuant la résistivité de l'ensemble. D'autres critères étudiés par V. Chappuis montrent toutefois que la mousse microporeuse en PVA a d'autres avantages indéniables qui nous la font préférer à d'autres tampons : très bonne résistance mécanique, découpe aisée, absorption et rétention correcte de la solution ainsi que non épanchement de la solution.

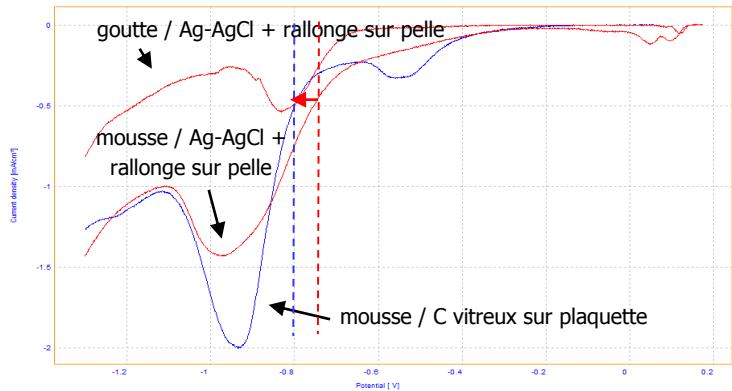
d. Remplacement de l'ER par une tige en carbone vitreux

Comme dit précédemment, l'électrode de référence en fibres de carbone conduit à des instabilités de mesure (décalage des potentiels d'un tracé voltammétrique à un autre). Ne pouvant pas utiliser pour le pinceau l'électrode de référence en Ag-AgCl dans sa rallonge du fait de son encombrement, nous avons testé le comportement du carbone vitreux (C. vitreux). Metrohm® commercialise des tiges en C. vitreux qui correspondent à nos besoins : diamètre de 2mm sur 7,6cm.

Nous avons vérifié que la tige en C. vitreux Metrohm® donne un potentiel stable à l'immersion, en particulier dans la solution de NaNO_3 tamponnée. En fait le potentiel mesuré décroît après quelques minutes (de 150 à 50mV/Ag-AgCl) avant de devenir stable. Afin d'évaluer les éventuels effets de cette ER sur les tracés voltammétriques, nous avons reproduit les mêmes essais que dans la section III.2.c.1. mais en remplaçant le système Ref Ag-AgCl / rallonge par la tige en carbone vitreux, le métal étudié étant cette fois-ci une plaquette MAHG en Ag terni (Fig. 40a). La voltammetrie linéaire de E_{corr} à -1300mV/C. vitreux fait bien apparaître le pic $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$ au potentiel attendu. En effet le léger décalage observé sur la figure 40b entre les tracés rouges et le tracé bleu, au niveau du démarrage du pic $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$, est dû à la différence de potentiel entre les électrodes Ag-AgCl + rallonge et en carbone vitreux (50mV). Par contre, le décalage du max. du pic de réduction déjà noté dans la section III.2.c.1. est à nouveau observé.



a



b

Fig. 40 : Comparaison entre les tracés voltammétriques linéaires cathodiques réalisés sur une pelle en Ag terni naturellement avec une goutte et le système Ag-AgCl / rallonge et en présence d'un tampon en mousse microporeuse avec le système Ag-AgCl /rallonge (tracé rouge) ou le carbone vitreux (le métal étant dans ce cas une plaque MAHG, ce qui explique la présence d'un petit pic intermédiaire avant le pic $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$, tracé bleu).

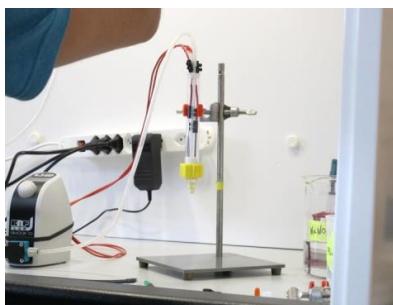
Le potentiel de la tige en carbone vitreux est toujours de 50mV/Ag-AgCl au terme de l'essai. Nous verrons par la suite que ces vérifications des potentiels de l'électrode en C. vitreux avant et après la polarisation cathodique ne prouvent en rien la stabilité de son potentiel au cours de la polarisation. Dans la suite nous conservons la tige en carbone vitreux comme électrode de référence au sein du pinceau.

e. Essais de nettoyage avec le pinceau amélioré

L'étanchéité du joint silicone situé à la base du pinceau a été renforcée en ajoutant un disque de polyéthylène rigide que nous avons percé pour laisser passer les électrodes et les tuyaux de circulation d'électrolyte. Autour des électrodes, des gaines en polytétrafluoroéthylène (PTFE) ou en silicone ont été insérées comme joints d'étanchéité. La tige en C. vitreux et le fil de platine sont nettement plus courts que l'enveloppe, il est donc nécessaire de prévoir un moyen pour assurer le branchement électrique jusqu'à l'alimentation stabilisée. Ces contacts sont assurés dans l'enveloppe du pinceau grâce à des connecteurs « sucre » puis par un câble électrique. L'extrémité haute du pinceau reste ouverte. La vitesse de circulation de la solution (circuit fermé) est réglée avec la pompe à membrane à 50mL/min. La meilleure étanchéité de la cellule électrolytique permet de maintenir le tampon en mousse microporeuse imbibé de solution sans créer d'épanchement (Fig. 41).



a



b



c

Fig. 41 : Les éléments du 1^{er} prototype de pinceau électrolytique amélioré (a), mise en place (b) et réglage de la pompe à membrane (c).

L'approvisionnement en électrolyte au niveau du tampon étant réglé, nous avons testé le bon fonctionnement du pinceau par des tracés voltamétriques cathodiques de Ecorr à -1300mV/C. vitreux sur des plaquettes en Ag (MAHG) terni. La figure 42 permet de comparer les tracés obtenus à ceux de la section III.2.d (tracé bleu). Etonnamment on ne voit pas apparaître de pic de réduction $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$ sur les tracés rouges. Les fluctuations de l'intensité observées sur ces tracés sont la conséquence de la circulation forcée de la solution avec les pompes à membrane.

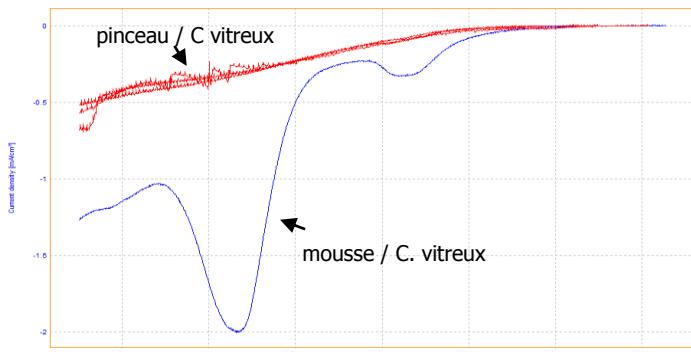


Fig. 42 : Comparaison entre les tracés voltamétriques linéaires cathodiques (jusqu'à -1300mV/C. vitreux) sur plaquettes d'Ag avec la mousse microporeuse (tracé bleu) et le pinceau (tracés rouges).

Le même problème est rencontré sur une cuillère en Ag fortement terni (objet personnel de V. Chappuis, Fig. 43a). Aucun nettoyage de surface n'est obtenu au cours de cette polarisation cathodique (Fig. 43b).

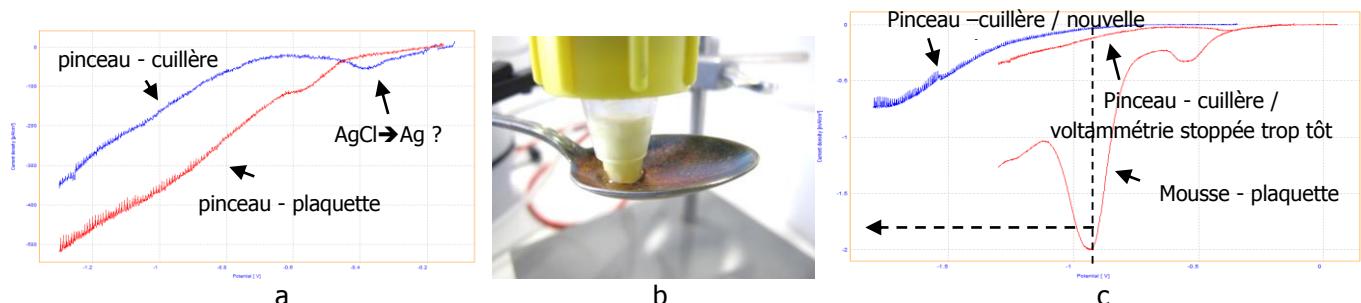


Fig. 43 : Comparaison entre les tracés voltamétriques linéaires cathodiques (jusqu'à -1300mV/C. vitreux) réalisés avec le pinceau sur plaque en Ag MAHG faiblement terni et une cuillère en Ag fortement terni (a). Absence de nettoyage de la cuillère en Ag terni (b). Comparaison entre les tracés voltamétriques linéaires cathodiques sur plaque d'Ag (jusqu'à -1300mV/C. vitreux) avec la mousse microporeuse et sur une cuillère en Ag terni (jusqu'à -1800mV/C. vitreux) avec le pinceau muni de l'ER en C. vitreux (c).

Le tracé voltamétrique obtenu sur la cuillère montre un petit pic de réduction qui pourrait correspondre à la réduction $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}$ mais celui-ci est fortement décalé vers les valeurs négatives (max. à -400mV/C. vitreux alors qu'il devrait être situé à 0V/Ag-AgCl, soit -50mV/C. vitreux, Fig. 43a). Aussi avons-nous réalisé une nouvelle voltammetrie de Ecorr jusqu'à -1800mV/C. vitreux dans l'espoir de faire apparaître un pic $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$ également décalé. Effectivement ce pic est mis en évidence sur la figure 43c mais le décalage est bien plus conséquent que pour le pic $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}$ (supérieur à 800mV). A -1800mV/C. vitreux, le nettoyage de la cuillère est clairement mis en évidence (Fig. 44).

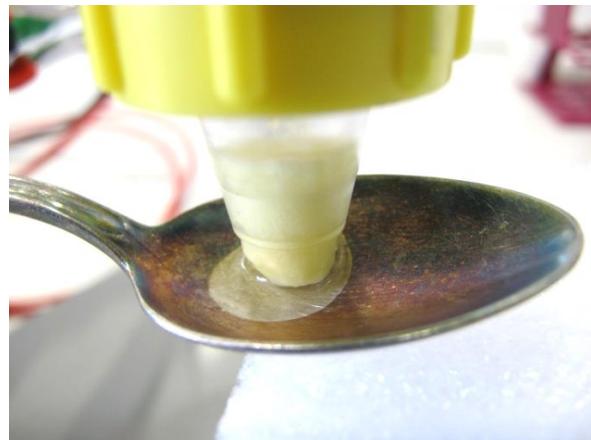


Fig. 44 : Nettoyage de la surface de la cuillère avec le pinceau aux environs de -1800mV/C. vitreux. Noter le non reternissement de la surface du métal au cours du nettoyage.

Le décalage du max. du pic de réduction étant jugé trop important, nous avons tenté de le réduire en diminuant la distance entre les électrodes contenues dans le pinceau et la surface du métal à nettoyer (réduction de la chute ohmique). La figure 45 montre que le max. du pic de réduction passe de -1800mV à -1400mV/C. vitreux. Noter par ailleurs l'augmentation des fluctuations de l'intensité cathodique.

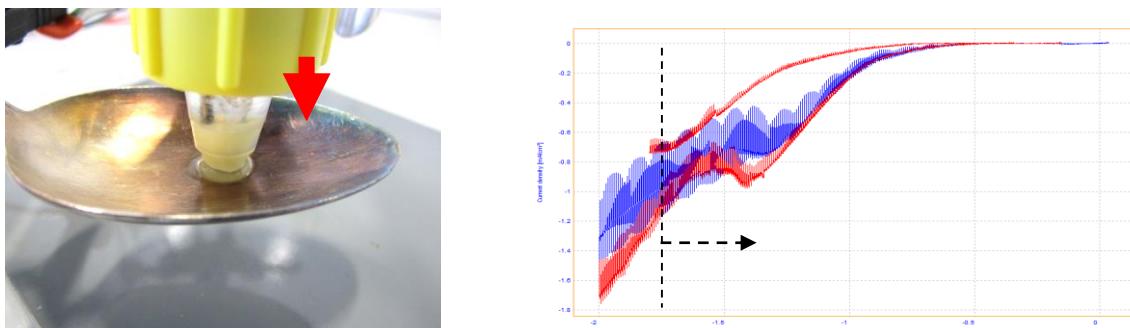


Fig. 45 : Effet du déplacement vers le bas de la CE et de l'ER en C. vitreux sur les tracés voltammétriques linéaires cathodiques obtenus.

L'utilisation d'un tampon troué afin d'insérer dans les trous ménagés les CE et ER et réduire encore la distance entre celles-ci et la surface de l'Ag terni à nettoyer, tend à ramener davantage encore le max. du pic de réduction vers -1200mV/C. vitreux (Fig. 46).

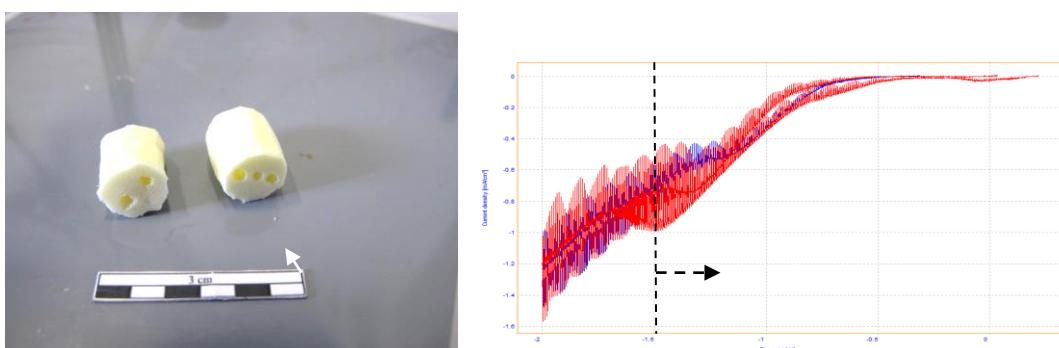


Fig. 46 : Effet du percement du tampon permettant d'insérer plus profondément les CE et ER sur les tracés voltammétriques linéaires cathodiques obtenus.

f. Utilisation d'une deuxième pompe à membrane

L'extraction devant être plus importante que l'amenée d'électrolyte puisqu'il faut compenser les fuites d'électrolyte au travers du tampon, nous avons recours à une 2^{ème} pompe à membrane. Cette modification améliore encore la circulation de l'électrolyte dans le pinceau (Fig. 47 et annexes 4 et 5).

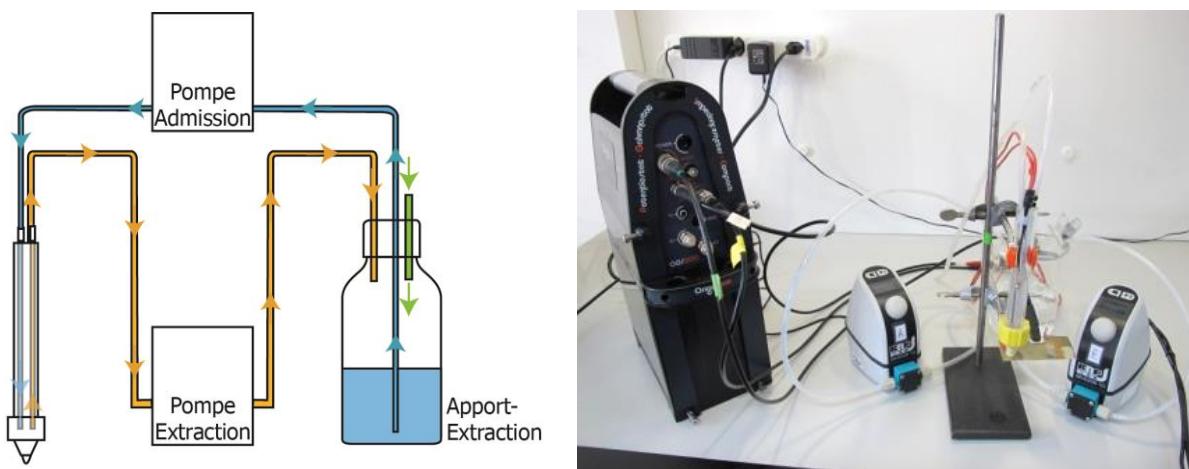


Fig. 47 : Nouveau système de circulation de l'électrolyte : emploi de deux pompes à membrane en circuit fermé.

3. Optimisation du pinceau électrolytique : le 2^{ème} prototype

a. Revue critique du pinceau et conception d'un nouveau prototype

Une revue critique du 1^{er} prototype du pinceau a été réalisée et a conduit à un projet de 2^{ème} prototype intégrant de nouvelles fonctionnalités.

a.1. Fonctionnalités générales

- Le nouveau prototype doit rester entièrement **démontable**. Des éléments sont amenés à être modifiés, comme les électrodes et le type d'embout et de tampon utilisé.
- Le pinceau doit pouvoir être rincé après chaque utilisation ou lorsque l'électrolyte est changé. Pour ce qui est de la partie interne des tuyaux de circulation d'électrolyte, il suffira d'utiliser de l'eau déionisée à la place de l'électrolyte et d'amorcer les pompes pour provoquer une circulation forcée.
- Le pinceau doit permettre de retirer facilement et sans risque de casse l'électrode de référence, sans démonter l'intégralité de l'appareil.
- Le pinceau se doit d'être **fabricable par des méthodes simples** à la portée d'un conservateur-restaurateur : tournage, perçage et éventuellement moulage.

a.2. Enveloppe du pinceau

- La forme de l'enveloppe est simple (tube cylindrique creux). On devrait imaginer une enveloppe offrant une meilleure prise de main.
- Le poids du pinceau doit être équilibré afin d'éviter que l'utilisateur ne se fatigue.
- La **transparence** du 1^{er} prototype permet de vérifier les connexions. Les électrodes en Pt (contre-électrode) et en carbone vitreux (électrode de référence)

sont de taille réduite (quelques cm) et nous obligent à avoir des connecteurs électriques à l'intérieur de l'enveloppe pour assurer la connexion. Ce système doit être amélioré car des pertes de contact se produisent et il est nécessaire de démonter l'intérieur pour accéder aux sucres utilisés jusqu'ici. On pourrait imaginer des butées conductrices au sein de l'enveloppe dans lesquelles on insèrerait le fil de Pt et la tige en carbone vitreux. Ce système faciliterait le démontage. Il limiterait aussi au minimum la manipulation des électrodes, en particulier de la tige en carbone vitreux qui est très fragile.

- Des butées inférieures pour les électrodes doivent être prévues afin d'assurer une position limite.
- Le joint en silicone permettant de contenir l'électrolyte dans la partie basse du pinceau n'est pas suffisamment **étanche**. Il est également peu pratique pour régler la hauteur des électrodes une fois le pinceau monté et lors du montage/démontage de celui-ci. Ce joint doit par ailleurs pouvoir bouger à l'intérieur de l'enveloppe pour permettre de travailler avec des volumes de solution variables (paramètre non encore étudié dans le cadre de nos travaux).

a.3. Embout / tampon

- Les embouts doivent être facilement **interchangeables**. Le système actuel fonctionne, mais il peut être amélioré pour plus de confort et de visibilité de la surface en cours de traitement. Peut-être peut-on imaginer un système de clip entre l'embout et l'enveloppe qui soit plus confortable que le système de vissage.
- La découpe des tampons doit être systématisée. Est-ce possible ? La découpe aux ciseaux réalisée actuellement prend trop de temps.
- La forme du tampon devrait être adaptée au type de surface.
- L'embout doit rester transparent ou translucide pour s'assurer que l'électrolyte remplit bien la cellule électrolytique et que les électrodes sont correctement positionnées.

a.4. Arrivée / extraction de l'électrolyte

- Les tuyaux d'amenée et d'extraction de l'électrolyte et les câbles électriques sont trop encombrants et trop rigides pour l'utilisateur. Pour les premiers, il faudrait préférer des tuyaux en silicone, pour autant que ceux-ci ne se coudent pas et interrompent la circulation du liquide. Pour les seconds, les contacts pourraient être incorporés / enrobés dans la tête du tube du pinceau.
- Une fois la circulation d'électrolyte stabilisée, il faudra réfléchir à un système de circulation d'électrolyte moins coûteux que l'utilisation des pompes à membrane.
- La régénération de la solution ou l'augmentation de sa longévité pour éviter son renouvellement sont à prévoir.
- Actuellement nous utilisons un statif de laboratoire pour poser le pinceau lorsqu'il ne fonctionne pas. Un système plus adapté doit être imaginé.

a.5. Sécurité

- Dans le cas d'un traitement *in situ* et sans la présence d'une hotte d'aspiration un système de filtration des gaz dégagés (H_2S lors de la réduction du ternissement de l'argent) est à prévoir. La bouteille d'apport d'électrolyte pourrait être munie d'un bouchon équipé d'une soupape laissant échapper le gaz en surpression. Le gaz

échappé pourrait être assaini en utilisant un réservoir rechargeable de charbon actif ou un autre composé pouvant capturer le disulfure d'hydrogène.

a.6. Questions électrolytiques

- La stabilité du potentiel de la tige en carbone vitreux dans NaNO_3 tamponné lors des polarisations cathodique et anodique doit être précisée.
- Le réglage indépendant de la hauteur des électrodes dans la cellule électrolytique est à prévoir. Cette fonctionnalité permettra de définir le meilleur positionnement des électrodes et laisse la possibilité de changer le type d'embout.
- L'impact du volume de liquide dans la cellule électrolytique doit être étudié.
- L'étanchéité de la cellule électrolytique doit être améliorée.

b. **Présentation et montage des différents éléments du 2^{ème} prototype**

Ce nouveau prototype de pinceau électrolytique est naturellement inspiré du prototype 1 mais vise à assurer une meilleure étanchéité dans la cellule électrolytique, tout en facilitant le positionnement des électrodes et des tuyaux de circulation de l'électrolyte. Il est constitué de la même enveloppe extérieure que celle du 1^{er} prototype sur laquelle se fixe le système embout / tampon. Des fentes ont été aménagées sur une partie de la longueur de l'enveloppe pour permettre l'insertion d'un piston intérieur intégrant les tuyaux d'amenée et d'extraction de la solution de traitement, l'ER (C. vitreux), la CE (fil de platine) et le câblage électrique (Fig. 48 et annexe 6 pour les détails techniques). Ce piston constitue l'innovation de cette 2^{ème} version du pinceau électrolytique HE-Arc CR.



Fig. 48 : Les composants principaux du 2^{ème} prototype du pinceau électrolytique. En haut à gauche l'enveloppe extérieure munie de fentes de part et d'autre de son diamètre à laquelle est fixée l'embout par la bague filetée, en bas à droite le piston intérieur muni des électrodes et des tuyaux d'amenée et d'extraction des solutions.

Le piston est un tube en poly-méthacrylate de méthyle (PMMA) coulissant dans l'enveloppe extérieure du pinceau à l'aide du bouton de déplacement en latex. L'étanchéité à l'extrémité basse du piston est assurée par l'ajout d'un joint O-ring de diamètre standard (12,17mm pour un diamètre de joint de 1,78mm) positionné au niveau de la tête (partie en contact avec la cellule électrolytique) (Fig. 49a).



a

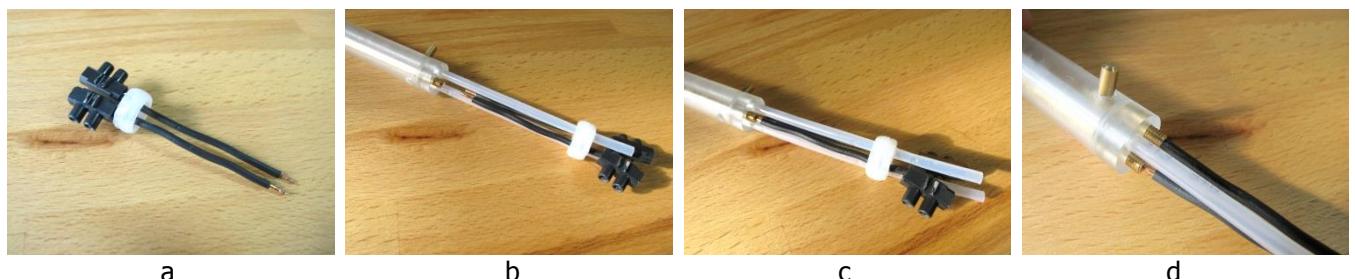
b

c

Fig. 49 : Les composants principaux du piston : le tube avec le bouton de déplacement et le joint O-ring placé à la tête du piston (a), la platine de connexions située à l'extrémité haute du piston (b), le piston et sa platine de connexions assemblés avec les tuyaux de circulation de l'électrolyte en place (c).

La longueur du piston est imposée par la longueur de l'ER en C. vitreux (Metrohm®, 76mm). Celle-ci n'est pas adaptable : la tige en C. vitreux ne peut être coupée sans casse. La platine de connexions est positionnée à l'opposé de la tête du piston (Fig. 49b). Elle contient les portes-électrodes en laiton dans lesquels on insère les deux électrodes ER et CE et comporte 2 orifices dans lesquels on fait passer les tuyaux d'amenée et d'extraction de l'électrolyte.

Lors du montage du pinceau, on commence par insérer les tuyaux d'amenée et de sortie de l'électrolyte dans la platine de connexions (Fig. 49c). On positionne ensuite la platine de connexions de telle façon que les portes-électrodes soient en face des trous de passage des électrodes insérées par la tête (afin de limiter au minimum les manipulations de ces dernières). On insère alors les électrodes en commençant par le Pt et en jouant légèrement sur le jeu de la platine de connexions. On poursuit avec la tige en C. vitreux. Une fois le C. vitreux positionné, il ne faut plus tourner la platine de connexions pour éviter toute casse de la tige en C. vitreux. Il s'agit ici de la partie la plus délicate du montage.



a

b

c

d

Fig. 50 : Mise en place du câblage sur la partie externe de la platine. Noter la présence du guide en PE (en blanc) qui sera maintenu par l'enveloppe du pinceau.

L'étape suivante consiste à fixer le câblage sur la partie externe de la platine de connexions. Les deux câbles sont insérés dans un guide en PE qui sera par la suite maintenu en place à l'intérieur de l'enveloppe du pinceau par compression (Fig. 50a). Ce guide comporte aussi deux orifices dans lesquels on insère les tuyaux d'amenée et d'extraction de la solution de traitement (Fig. 50b). Il reste à faire coulisser le guide en PE de telle façon que les tiges de cuivre des câbles dénudés viennent s'insérer dans les portes-électrodes en laiton (Figs. 50c et d).

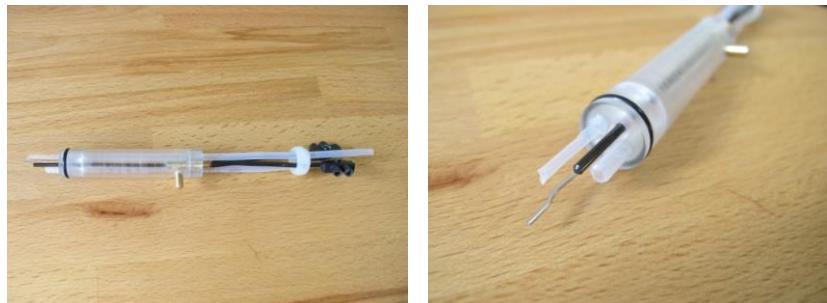


Fig. 51 : Le piston muni de tous ses éléments et prêt à être inséré dans l'enveloppe du pinceau.

La dernière étape consiste à faire coulisser le piston muni de tous ses éléments (Fig. 51) dans l'enveloppe du pinceau à l'aide du bouton de déplacement du piston jusqu'à 1cm du de la butée (extrémité de la rainure). Le système embout / tampon / joint est alors vissé à l'extrémité de l'enveloppe (Fig. 52).



Fig. 52 : Vérification au travers de l'embout transparent de la bonne position des électrodes et des tuyaux de circulation de la solution.

Pour finir on pousse le bouton de déplacement du piston jusqu'à la position de blocage. Il faut ici contrôler au travers de l'embout que le Pt est bien implanté dans le tampon et que la tige en C. vitreux est juste au-dessus du tampon (Fig. 52). Les positions des électrodes étant jugées satisfaisantes, on place le bouton de déplacement dans l'encoche de blocage pour rendre impossible tout mouvement du piston. A noter que le tuyau d'amenée d'électrolyte doit être placé juste au-dessus du tampon et celui d'extraction dans la partie supérieure de la cellule électrolytique (Annexe 6). Cela contraint le remplissage de solution dans la cellule afin que l'extraction se fasse correctement. L'extrémité des deux tuyaux est toujours découpée en biseau afin de ne pas les obstruer s'ils touchent le tampon.

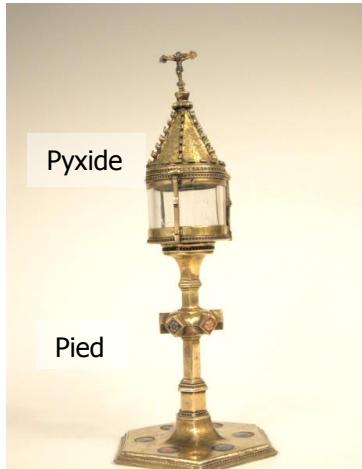
Un certain nombre d'améliorations ont été rapidement apportées par rapport au montage initial :

- L'encoche de blocage du bouton de déplacement du piston a été accentuée.
- Le dimensionnement du diamètre de la rainure du joint O-ring a été revu par rapport à celui de l'enveloppe du pinceau afin d'améliorer le coulisement du piston.
- Le dimensionnement de la fiche de fixation de la tige en C. vitreux a été ajusté pour faciliter l'insertion de cette dernière.
- Les trous de passage des tuyaux d'amenée et d'extraction de l'électrolyte sur la platine de connexions ont été redimensionnés.
- Les trous de passages des électrodes ont été agrandis afin de pouvoir fixer autour des électrodes une gaine en silicone ou en Téflon assurant une meilleure étanchéité.

c. Utilisation du 2^{ème} prototype de pinceau pour le traitement de quelques pièces du trésor et revue critique

Dans la suite, on détaille les conditions d'application du 2^{ème} prototype du pinceau sur quelques pièces du trésor de l'abbaye de Saint-Maurice. Les difficultés rencontrées et les solutions apportées permettent d'enrichir la revue critique du pinceau dans sa nouvelle version.

c.1. La monstrance de sainte Apollonie



L'analyse des éléments de cet objet en argent doré est résumée dans l'annexe 7. La pyxide étant entièrement métallique (sauf son verre qui a été détaché), elle a été nettoyée électrolytiquement par immersion après que les paramètres de traitement aient été déterminés par la méthode à la goutte, l'électrode de référence étant une Ag-AgCl dans sa rallonge. Ces paramètres sont très proches de ceux obtenus avec la coupe dite de Charlemagne (section III.1.b.3 et annexe 7). Le pied de la monstrance comportant des émaux, nous avons utilisé le pinceau électrolytique à la fois pour établir les paramètres de traitement et pour le nettoyage de l'ensemble du pied. Seuls ces derniers résultats sont présentés ci-dessous.

Définition des paramètres de traitement du pied avec le pinceau

Le tampon en mousse microporeuse PVA (marque ADW®) est taillé afin que sa hauteur soit réduite et qu'on puisse insérer les 2 électrodes à l'intérieur de l'orifice aménagé. L'objectif est de diminuer la distance électrodes / objet pour diminuer le décalage du max. du pic de réduction $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$ (par rapport à la goutte) (Fig. 54).

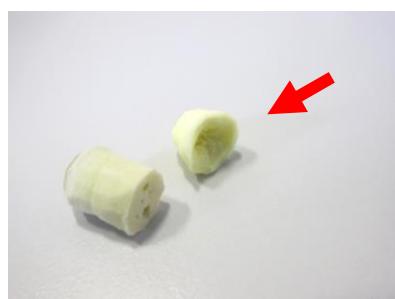


Fig. 54 : Le tampon en PVA ADW® est taillé pour que sa hauteur soit minimale et que son centre soit évidé afin de faciliter la pénétration des CE et ER. A gauche, le tampon utilisé jusqu'à maintenant.

Le pinceau est utilisé en position statique (fixé à un statif) et le potentiel du max. du pic de réduction $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$ est effectivement ramené de -1800mV (premières manips avec tampon de forme usuelle, Figs. 55a et b) à -1400mV/C. vitreux (Fig. 55c, tracé bleu). Si l'ER en C. vitreux qui est au-dessus du tampon (Fig. 55d) est descendue jusqu'à l'intérieur du tampon (Fig. 55e), le potentiel est ramené à -1200mV/C. vitreux (Fig. 55c, tracé rouge). Noter les importantes fluctuations de l'intensité avec le pinceau actuel rendant plus délicate la localisation du max. de pic de réduction.

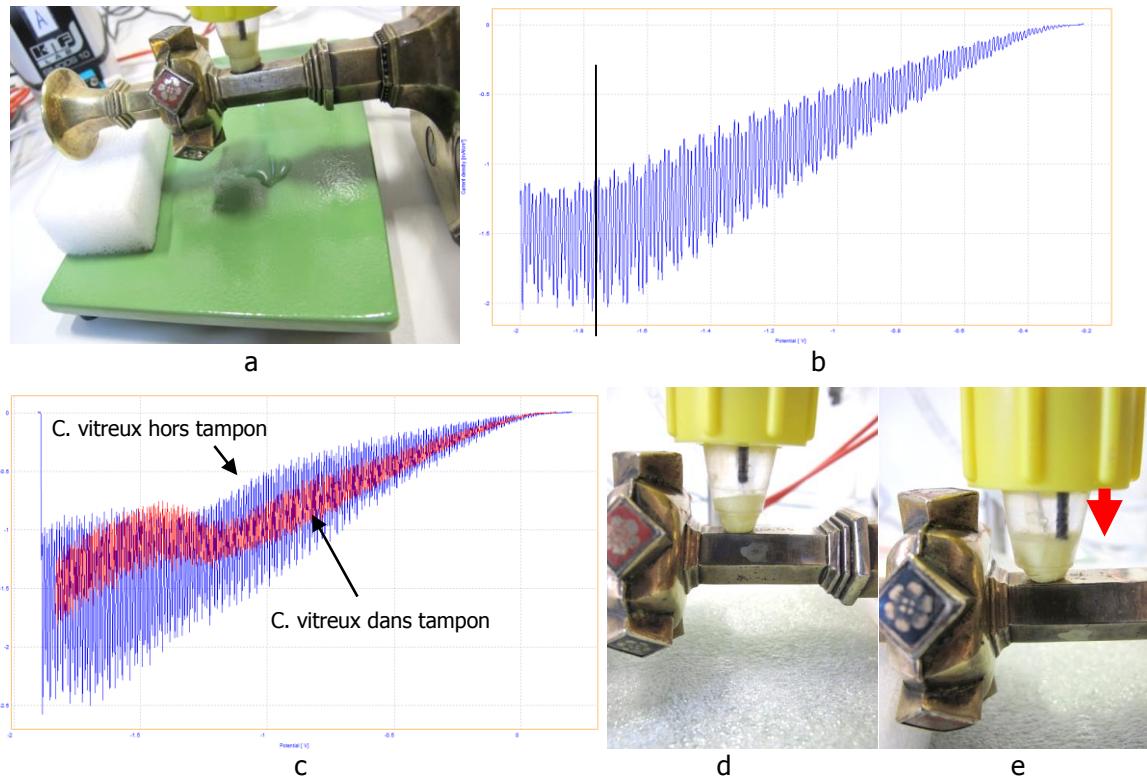


Fig. 55 : Définition du potentiel de réduction cathodique sur le pied de la monstrance par voltammetrie linéaire (a et b) avec un tampon de forme usuelle et effet du positionnement de l'ER au C. vitreux dans la cellule du pinceau électrolytique par rapport au tampon de taille réduite sur le décalage du max. du pic de réduction $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$ (c à e).

Sur la base de ces résultats, nous avons mené une chrono-ampérométrie cathodique à $-1200\text{mV/C. vitreux}$ en mode dynamique sur une partie du pied de la monstrance (l'opérateur déplace le pinceau sur la surface de l'objet tout en restant quelques secondes sur la même zone, Fig. 56a) mais ce n'est qu'à $-1400\text{mV/C. vitreux}$ que nous avons obtenu les meilleurs résultats de nettoyage. Comme le montre la figure 56b, les taches laissées par les essais précédents dans les zones nettoyées (Fig. 56a) ont disparu au cours de la chrono-ampérométrie à $-1400\text{mV/C. vitreux}$. La surface du métal doré prend un aspect argenté.



Fig. 56 : Influence du potentiel cathodique appliqué sur l'efficacité de la réduction électrolytique avec le pinceau électrolytique : $-1200\text{mV/C. vitreux}$ (a) et $-1400\text{mV/C. vitreux}$ (b).

L'étape suivante est une voltammetrie linéaire anodique pour mettre en solution l'Ag réduit. La solution est renouvelée pour éviter toute pollution.

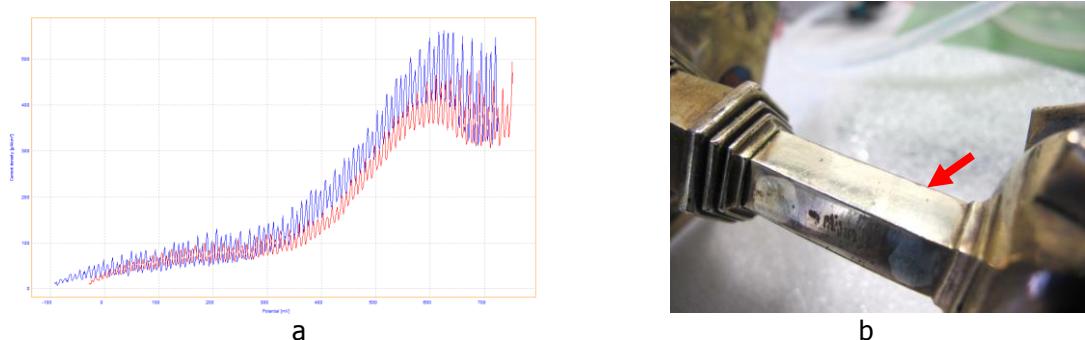


Fig. 57 : Tracé de voltammetrie linéaire anodique sur les surfaces polarisées cathodiquement du pied de la monstrance (a) et aspect de surface de la zone du pied polarisée anodiquement (b).

On observe que le pic d'oxydation $\text{Ag}_{\text{réduit}} \rightarrow \text{Ag}^+$ passe de 250-300mV/Ag-AgCl (cas de la coupe dite de Charlemagne) à 600mV/C. vitreux (Fig. 57a). Après ces essais la surface reprend localement un aspect doré (Fig. 57b).

L'utilisation du pinceau électrolytique induit donc un décalage des max. des pics de réduction de -400mV environ et des pics d'oxydation de +300mV environ. A l'avenir il faudra voir à amoindrir ces écarts par rapport aux valeurs obtenues avec les manips. à la goutte. En effet, nous verrons que des polarisations à des potentiels trop négatifs provoquent des instabilités de la tige en C. vitreux pouvant conduire à des polarisations effectives à des potentiels différents, parfois plus négatifs, de ceux mesurés par voltammetrie linéaire. Cet inconvénient s'ajoute à celui du risque accentué de décomposition de la solution en hydrogène lors des polarisations cathodiques.

Traitements du pied avec un générateur de courant

Les paramètres précédents définis, nous avons poursuivi le traitement du pied avec le pinceau utilisé en mode dynamique. Le potentiel (-1400mV/C. vitreux) est appliqué par un générateur de courant (Fig. 58a), sa valeur étant suivie avec un multimètre (Fig. 58b). Les débits de circulation de la solution sont : débit_{entrée} : 25mL/min et débit_{extraction} : 35mL/min. Une fois les paramètres électrolytiques requis appliqués, l'opérateur veille à déplacer la pièce de telle façon que le nettoyage avec le pinceau soit le plus confortable possible (Fig. 58c). On verra plus tard que cette question ergonomique est importante.

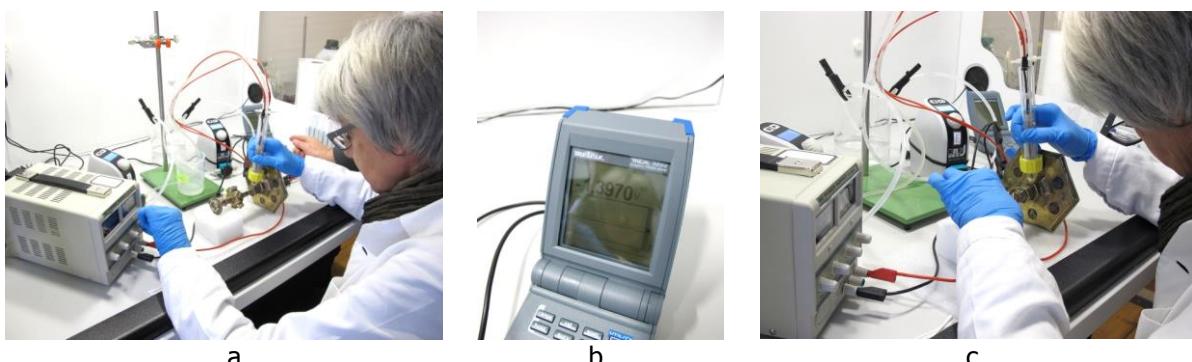


Fig. 58 : Nettoyage du pied de la monstrance de sainte Apollonie par chrono-ampérométrie cathodique à -1400mV/C. vitreux.

La chrono-ampérométrie cathodique n'a pas posé de problème particulier sauf au niveau de certaines zones où la réduction n'est pas effective (Fig. 59a).



Fig. 59 : Présence de taches résiduelles à la surface de la plaque supérieure du pied de la monstrance (a) et voltammetrie linéaire cathodique sur une de ces taches (b).

L'étude électrolytique de ces taches par voltammetrie linéaire cathodique – méthode de la goutte – montre qu'il s'agit de ternissement, a priori de l' Ag_2S non réduit préalablement, formé à partir de zones altérées de la dorure (Fig. 59b). En effet, si on compare le tracé obtenu sur le pan aux petites écailles du couvercle de la pyxide (tracé bleu, Fig. 60) à celui réalisé sur les taches (tracés rouges), on observe un pic de réduction avec un max. autour de -400mV/Ag-AgCl suivi d'un autre pic et de nombreuses perturbations autour de -1200mV/Ag-AgCl . C'est certainement ce deuxième pic qu'on n'a pas réussi à réduire avec le pinceau.

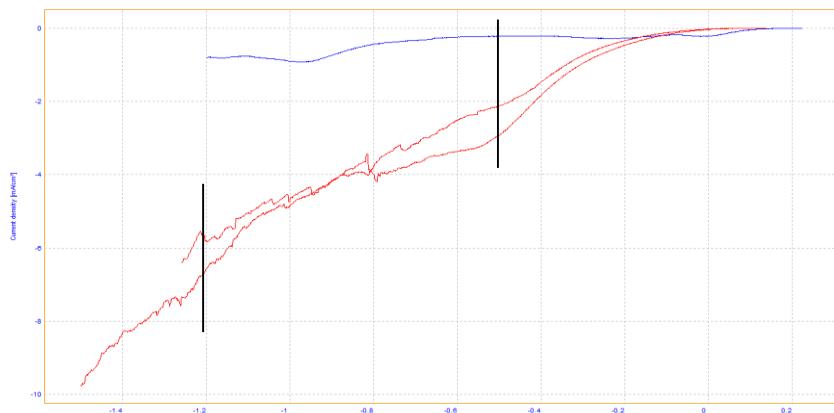


Fig. 60 : Tracés de voltammetrie linéaire cathodique au niveau des taches résiduelles de la plaque supérieure du pied de la monstrance (en rouge) et comparaison avec un tracé sur un des pans aux petites écailles du couvercle de la pyxide, méthode de la goutte et potentiels mesurés par rapport à Ag-AgCl (dans rallonge).

La figure 61 montre comment une tache a pu être en partie réduite suite à une voltammetrie linéaire cathodique et cette réduction s'est faite au terme du tracé, à des potentiels proches de -1200mV/Ag-AgCl . Sous la tache on voit apparaître des rayures anciennes qui ont dû révéler l'argent sous-jacent et conduire à des altérations spécifiques qui ont induit la formation des taches décrites ci-dessus.

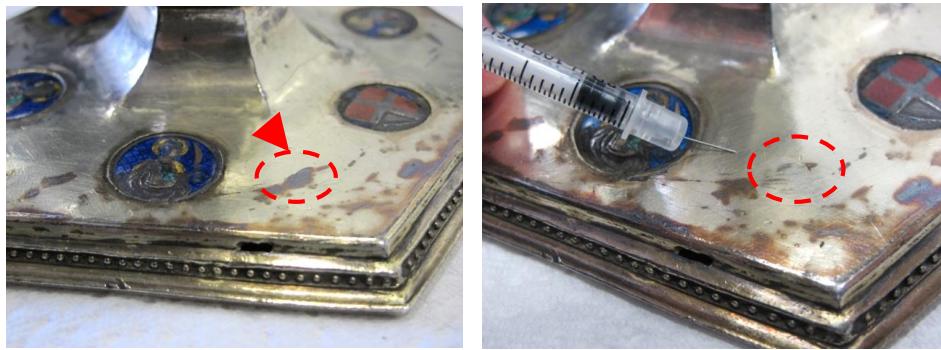


Fig. 61 : Elimination des taches résiduelles par polarisation cathodique à -1200mV/Ag-AgCl .

On sait qu'avec le pinceau les potentiels de réduction sont décalés vers des valeurs plus négatives (environ -400mV). Aussi à $-1400\text{mV/C. vitreux}$, la réduction des taches n'était pas possible. Elle devient effective autour de $-1600\text{mV/C. vitreux}$ (Figs. 62a et b). Au terme de ce travail le pied de la monstrance a été polarisé anodiquement à 600mV/C. vitreux (Fig. 62c) sans problème particulier.

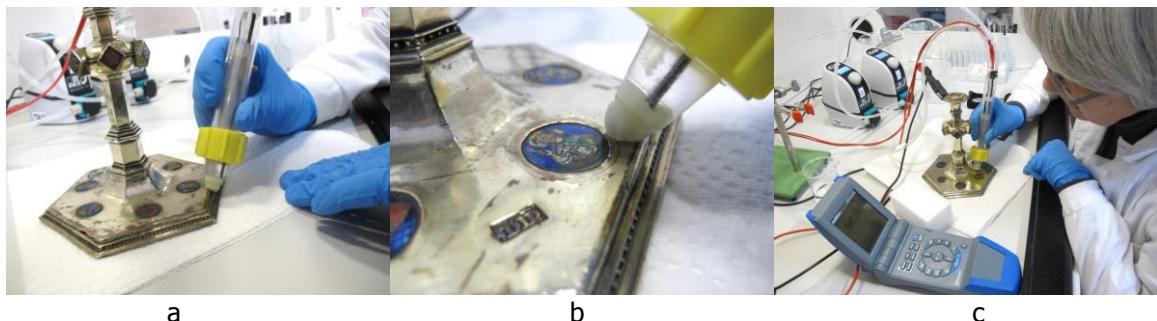


Fig. 62 : Chronoampérométrie cathodique à $-1600\text{mV/C. vitreux}$ pour éliminer les taches résiduelles à l'aide du pinceau électrolytique (a et b) puis anodique à 600mV/C. vitreux (c).

c.2. La croix reliquaire de la Vraie croix

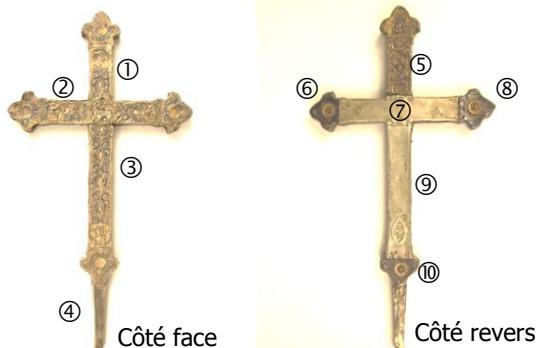


Fig. 63 : Croix reliquaire de la Vraie croix – XIII^e s. Les plaques sont indiquées par des numéros.

L'analyse des éléments de cet objet en argent doré est résumée dans l'annexe 8. La croix étant constituée de 10 plaques en argent et argent doré fixées sur une âme en bois, la définition des paramètres de traitement comme les traitements eux-mêmes ont été menés sans immersion. Dans un premier temps les paramètres de traitement ont été définis avec la goutte et le système Ag-AgCl/rallonge (Annexe 8). Nous ne présentons ci-dessous que les résultats obtenus avec le pinceau.

Définition des paramètres de traitement (réduction électrolytique)

Les mêmes voltammétries que celles conduites à la goutte (Annexe 8) ont été réalisées sur les mêmes plaques 1 à 4 (côté face) avec le pinceau électrolytique en mode statique (Fig. 64) afin de préciser le niveau de décalage des potentiels des pics de réduction sur cette pièce. Du fait des risques potentiels d'épanchement de la solution

les zones où les plaques ont disparu sont bouchées par la restauratrice avec de la cire dentaire. Le contact électrique est assuré avec une feuille d'aluminium ou un fil de platine, tous deux insérés entre les plaques. La forme initiale du tampon n'a pas été modifiée pour ces premiers essais.



Fig. 64 : Positionnement du pinceau électrolytique pour la définition des paramètres de traitement sur les plaques 1 à 4 de la croix reliquaire de la Vraie croix.

La figure 65 montre que les pics de réduction sont nettement décalés vers les potentiels plus négatifs (de 0-200mV/Ag-AgCl à -700-1000mV/C. vitreux pour la réduction d'AgCl et de -1000mV/Ag-AgCl à -2000-2500mV/C. vitreux pour la réduction d'Ag₂S). D'après les conclusions précédentes, ces mauvais résultats sont sûrement dus à la forme et la hauteur inadaptées du tampon.

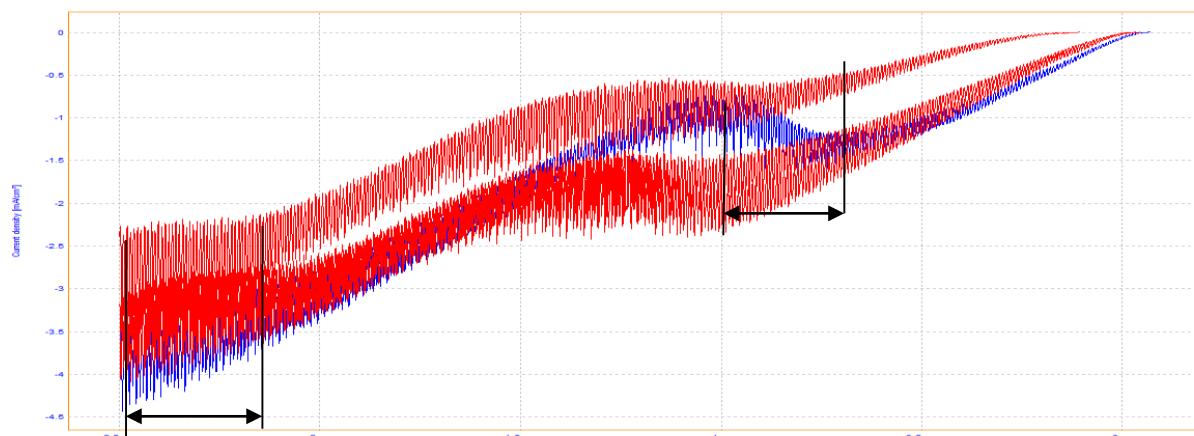


Fig. 65 : Voltammétries linéaires cathodiques avec le pinceau électrolytique sur 3 des plaques de la face de la croix reliquaire de la Vraie croix.

Le tracé de voltammetrie linéaire cathodique sur la plaque 8 (côté revers) donne un 1^{er} pic de réduction autour de -700mV/C. vitreux (tracé en bleu, Fig. 66). Le 2^{ème} (celui d'Ag₂S) n'apparaît pas clairement, même à -2500mV/C. vitreux. Le tracé en rouge est celui de la plaque 4 (côté face), de composition proche. Il est donné en référence.

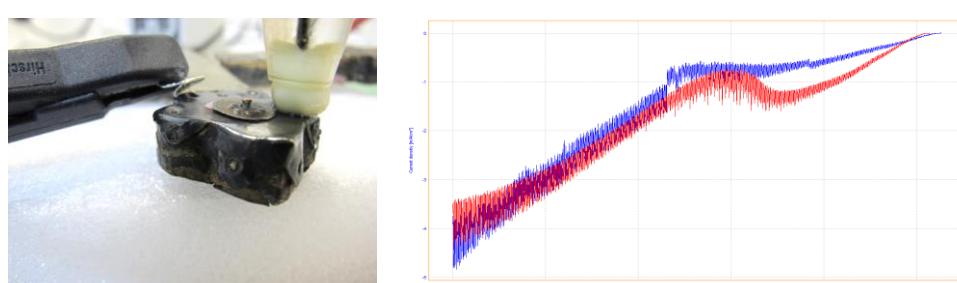


Fig. 66 : Définition des paramètres de traitement avec le pinceau électrolytique sur la plaque 8 de la croix reliquaire de la Vraie croix. Tracés de voltammétries linéaires cathodiques sur la plaque 8 (en bleu) et la plaque 4 (en rouge).

Les paramètres de traitement ont été redéfinis sur les plaques 6 et 10, de compositions proches de celle de la plaque 8, avec un tampon de taille réduite et présentant une rainure permettant de rapprocher encore les CE et ER de la surface à nettoyer. Comme le montrent les figures 67 et 68, des pics de réduction $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$ (à $-2250\text{mV/C. vitreux}$ pour la plaque 6 et $-2000\text{mV/C. vitreux}$ pour la plaque 10) ont pu être identifiés. Ils restent néanmoins très négatifs.

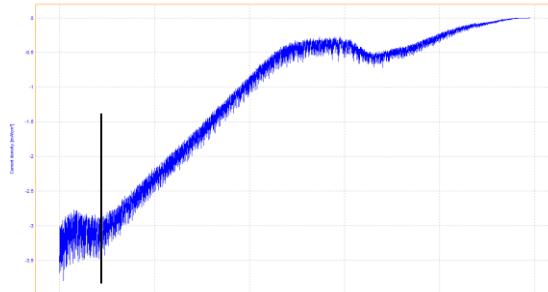


Fig. 67 : Définition des paramètres de traitement avec le pinceau électrolytique sur la plaque 6 de la croix reliquaire de la Vraie croix.

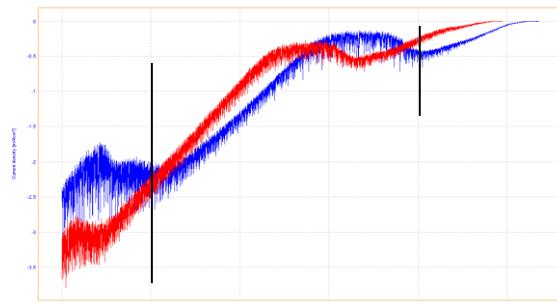


Fig. 68 : Définition des paramètres de traitement avec le pinceau électrolytique sur la plaque 10 de la croix reliquaire de la Vraie croix (tracé bleu). Le tracé de la plaque 6 (Fig. 67) est donné comme référence (tracé rouge).

La plaque 5 (verso de la croix) a une composition proche de celles des plaques du côté face de la croix. Pourtant le tracé de voltammetrie linéaire cathodique (en bleu, Fig. 69) est sensiblement différent de celui de ces mêmes plaques (en rouge, plaque 2, Fig. 69). En effet le max. du 1^{er} pic de réduction (AgCl) se situe aux environs de -600mV/C. vitreux et celui du 2^{ème} pic de réduction (Ag_2S) aux environs de $-1800\text{mV/C. vitreux}$. Ceci est peut-être lié au fait que le métal est ici entièrement doré (vermeil), les plaques 1 à 3 du côté face n'étant que partiellement dorées. Les mêmes résultats sont obtenus sur la tranche de cette même plaque (Fig. 70).

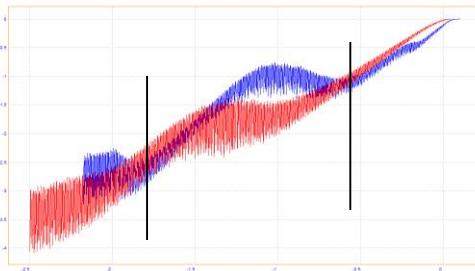


Fig. 69 : Définition des paramètres de traitement avec le pinceau électrolytique sur la plaque 5 de la croix reliquaire de la Vraie croix. Tracés de voltammetries linéaires cathodiques sur la plaque 5 (en bleu) et la plaque 2 (en rouge).

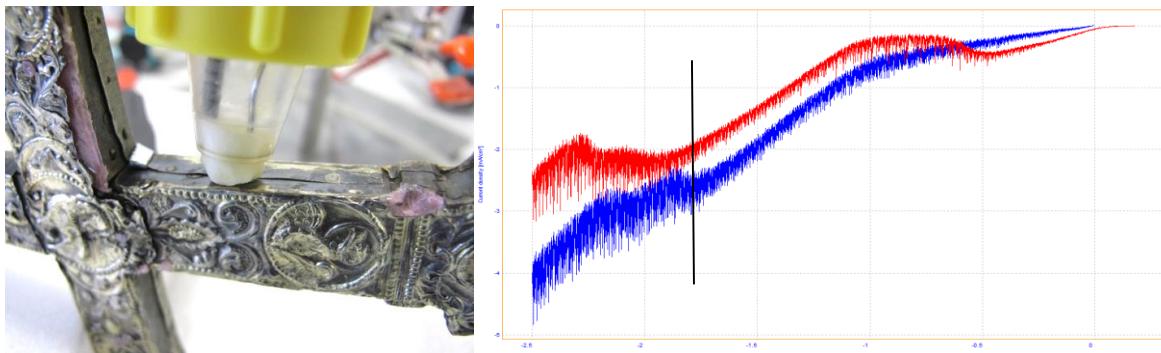


Fig. 70 : Définition des paramètres de traitement avec le pinceau électrolytique sur la tranche de la plaque 5 de la croix reliquaire de la Vraie croix. Tracés de voltammétries linéaires cathodiques sur la plaque 5 (en bleu) et pour rappel sur la plaque 10 (en rouge).

En final, les potentiels des max. des pics de réduction, difficiles à identifier en mode goutte (Annexe 8), sont nettement décalés vers les potentiels plus négatifs avec le pinceau électrolytique, ceci pouvant être dû à la nature même des matériaux qui sont soit des plaques en argent partiellement dorées (plaques 1, 2 et 3), ou des éléments qui auraient pu être ternis artificiellement (plaques 4 (?), 6, 8 et 10), non pas dans un but esthétique mais de retouche. En effet, ces parties ayant pu être rapportées alors que l'objet était déjà terni, l'orfèvre aurait voulu atténuer le contraste entre le métal d'ajout et la surface patinée. Seule la plaque 5 en argent doré (vermeil) donne des potentiels de réduction attendus. Leurs valeurs toujours très négatives (par rapport aux potentiels obtenus sur le pied de la monstrance) pourraient être dues à la présence de relief à la surface du matériau. Une autre hypothèse serait l'important niveau de ternissement (par manipulation-AgCl et en raison de la forte pollution-Ag₂S) qui induirait des décalages importants des max. des pics de réduction (voir III.5.c.2).

Définition des paramètres de traitement (polarisation anodique)

Les polarisations ont été portées à 1500-2000mV/C. vitreux et comme le montre la figure 71 aucun pic n'a pu être mis en évidence sur la plaque 2, alors qu'étonnamment la zone polarisée a retrouvé son aspect doré.

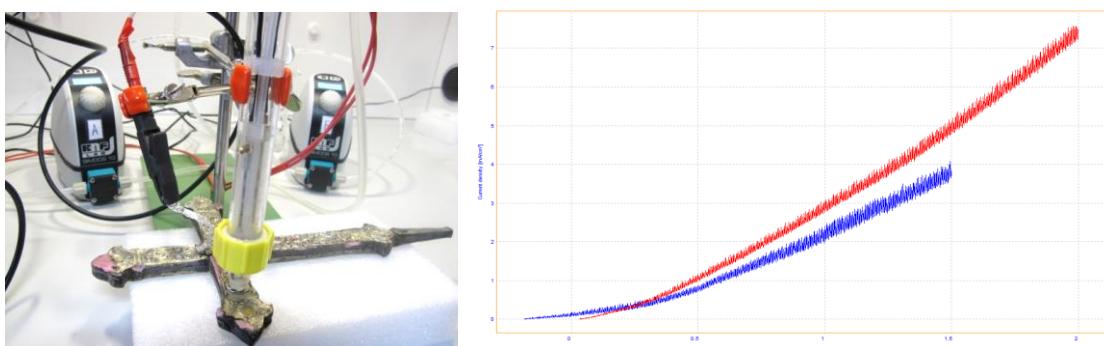


Fig. 71 : Définition des paramètres de traitement anodique avec le pinceau électrolytique sur la plaque 2 de la croix reliquaire de la Vraie croix. Tracés de voltammétries linéaires anodiques portés à 1500-2000mV/C. vitreux.

Un même tracé anodique a été réalisé sur la plaque 5 au revers de la croix reliquaire de la Vraie croix. La figure 72 montre cette fois-ci la présence d'un pic anodique à environ 600mV/C. vitreux.

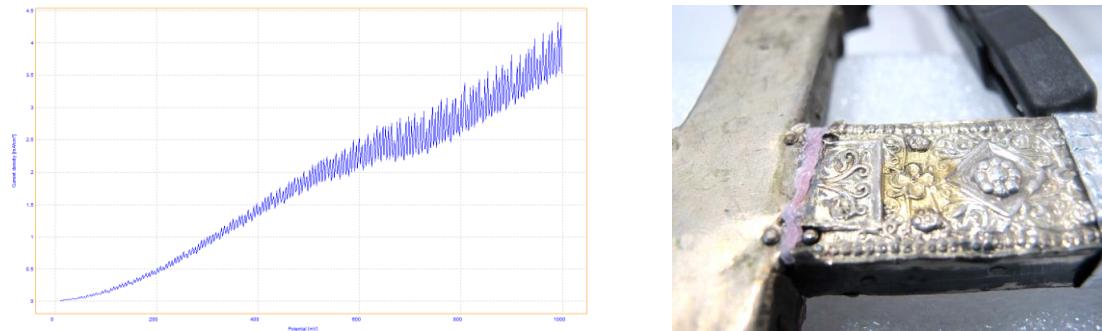


Fig. 72 : Définition des paramètres de traitement avec le pinceau électrolytique sur la plaque 5 de la croix reliquaire de la Vraie croix. Tracé de voltammétrie linéaire anodique porté à 1000mV/C. vitreux et zone nettoyée (à droite ci-dessus).

Traitements de la croix reliquaire de la Vraie croix

Les potentiels cathodiques précédents ayant été jugés trop négatifs (au mieux -1800mV/C. vitreux sur la plaque 5), la forme des tampons est à nouveau adaptée. Ainsi le tampon est retaillé (Fig. 73a), ce qui nous amène à modifier les débits d'amenée de l'électrolyte : 25mL/min. et d'extraction : 39mL/min. afin d'éviter l'épanchement de solution (Fig. 73b). Le tuyau d'extraction a été remonté pour se trouver à la limite de la partie haute de la cellule. La CE en platine, au centre du tampon, a la position la plus basse (Fig. 73c). Il s'avère, en fait, que ces modifications ont peu d'effet sur les tracés obtenus précédemment.

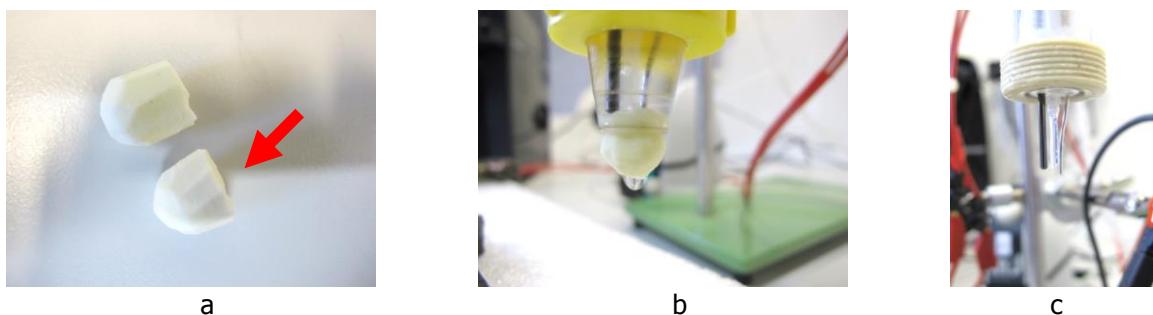


Fig. 73 : Retaille des tampons en PVA (ADW®) (a), favorisant le phénomène d'épanchement de solution (b). Les CE et ER sont positionnées de façon à ce que la distance entre elles et la surface de la pièce à traiter soit réduite au minimum (c).

Une nouvelle fois le potentiostat a été remplacé par l'alimentation stabilisée et un multimètre. Nous avons traité une plaque l'une après l'autre (de la plaque 4 à la plaque 1). La connexion à l'objet a une nouvelle fois été assurée avec un fil de platine (plaques 3 et 4) ou une feuille d'aluminium (plaques 1 et 2) insérés entre les plaques. Une fois le pinceau fonctionnel (circulation effective de la solution sans épanchement), on positionne le pinceau au-dessus de l'objet considéré (Fig. 74a). Il reste alors à imposer le potentiel cathodique requis. Le potentiel appliqué est vérifié par lecture du multimètre. Du fait des risques d'épanchement de la solution au travers des fissures des plaques de la croix, le débit d'extraction de la solution est augmenté à 50mL/min (35mL/min. auparavant). Sur la base des résultats précédents, la polarisation cathodique est portée à -2500mV/C. vitreux. L'ER ne semble pas perturbée par ces forts potentiels cathodiques (même valeur de potentiel dans NaNO₃ tamponné avant et après polarisation). On verra par la suite que ces potentiels mesurés ne correspondent pas forcément à ceux qui sont réellement appliqués (moins négatifs).

Très rapidement, et du fait des aspérités / reliefs présents à la surface des plaques de la croix, il est apparu nécessaire de mener de pair le nettoyage électrolytique et l'élimination mécanique au coton-badigeon des salissures laissées par la polarisation (Fig. 74b). Ainsi l'opérateur doit disposer à proximité d'une réserve de coton-badigeons et d'un bécher rempli d'eau déionisée. Lorsqu'un nettoyage plus minutieux est nécessaire, le pinceau est repositionné sur son support pour libérer les deux mains de l'opérateur afin qu'il exécute cette tâche (Fig. 74c).

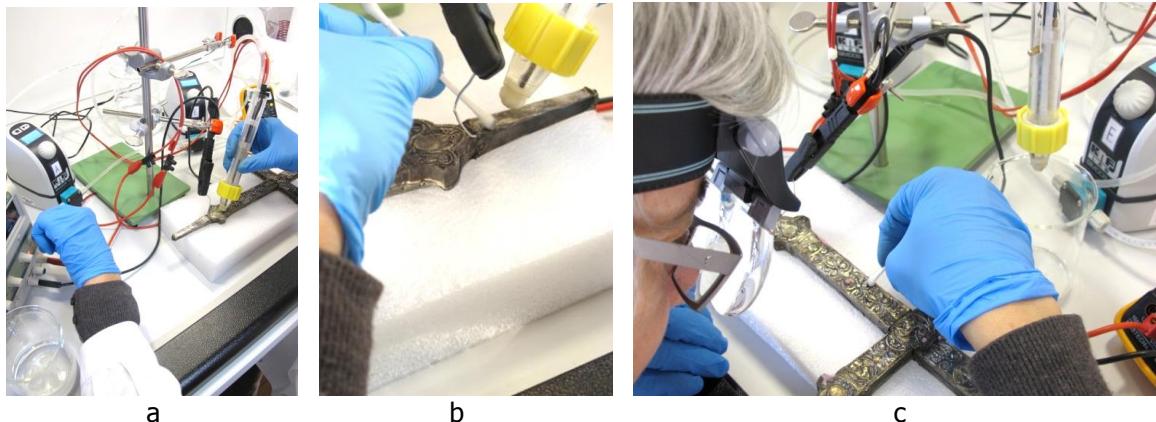


Fig. 74 : Mise en place des paramètres de traitement de la croix reliquaire de la Vraie croix avec le générateur de courant (a), nettoyage au pinceau secondé par un coton-badigeon permettant d'éliminer les salissures résiduelles (b) et nettoyage final plus minutieux (c).

On vérifie que la surface de l'objet non recouverte par les plaques métalliques est restée sèche et qu'aucun épanchement de solution ne s'est produit en déplaçant le doigt d'une main dans les zones où le bois de l'âme de la croix est exposé (Fig. 75a). Souvent le pinceau est tenu verticalement et on le déplace d'une zone ternie à une autre sans faire glisser le tampon à la surface des plaques métalliques afin d'éviter tout risque d'arrachement de celui-ci par les reliefs (Fig. 75b). Ponctuellement l'opérateur vérifie avec un bâtonnet en bois inséré dans les lacunes des plaques que l'âme en bois sous les plaques reste bien sèche (Fig. 75c).

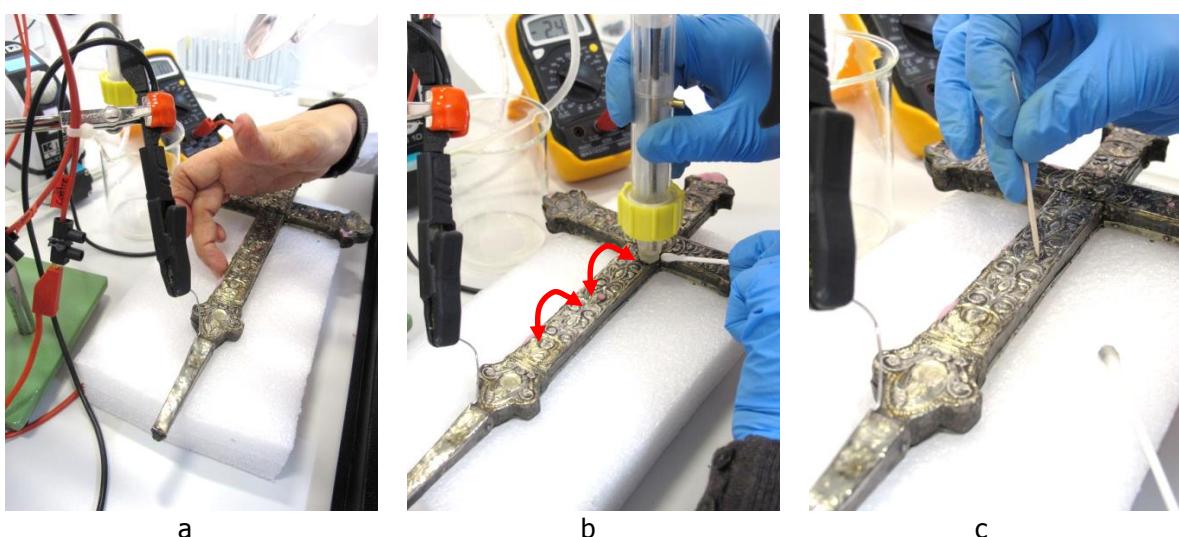


Fig. 75 : Vérification du non épanchement de la solution dans les grosses zones lacunaires des plaques (a), nettoyage d'une zone ternie à une autre sans glissement du tampon qui pourrait être arraché (b) et vérification ultime du non épanchement dans les petites zones lacunaires des plaques (c).

Une seconde polarisation cathodique menée dans les mêmes conditions (solution renouvelée et tampon rincé) sur l'ensemble des plaques du côté face de la croix a conduit à la forte décoloration (blanchiment) du tampon et un durcissement de la surface de celui-ci (Fig. 76a). Au final la surface des plaques de la croix a pris une teinte argentée (Fig. 76b).

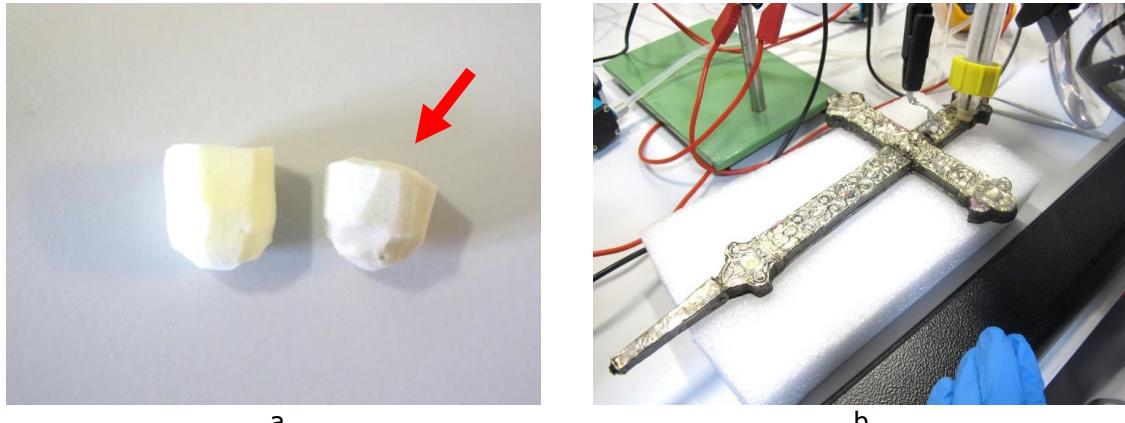


Fig. 76 : Décoloration du tampon en PVA (ADW®) suite à la 2^{ème} polarisation cathodique des plaques de la face de la croix reliquaire de la Vraie croix (a) et aspect de surface de la face de la croix au terme de cette étape (b).

De nouvelles polarisations ont été menées par la suite avec un nouveau tampon pour parfaire la réduction des produits de corrosion résiduels.

Le potentiel anodique défini précédemment pour la plaque 5 (600mV/C. vitreux) a été appliqué ici toujours avec un générateur de courant (Fig. 77a). Le tampon est à nouveau taillé pour diminuer encore la distance entre les CE et ER et la surface du métal à traiter. Un pic anodique n'ayant pas été mis en évidence sur les autres plaques de la face de la croix, nous avons appliqué le même potentiel sur les autres plaques.

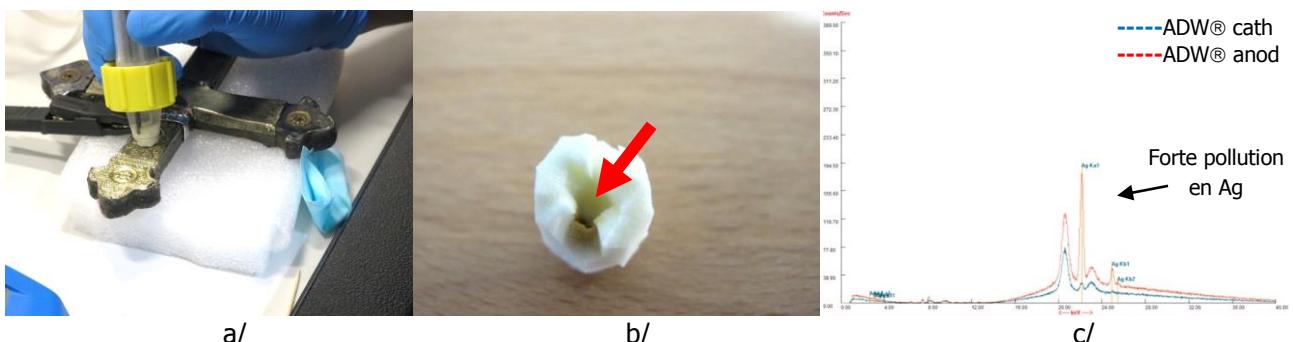


Fig. 77 : Chronoampérométrie à 600mV/C. vitreux sur la plaque 5 de la croix reliquaire de la Vraie croix (a), présence de taches brunes à l'intérieur du tampon, au contact avec la CE en platine (b) et spectre de fluorescence X de ce même tampon montrant une très forte pollution en Ag (c).

On constate au cours de cette étape que les zones en argent non doré des plaques 1 à 3 se retournent légèrement (potentiel anodique trop élevé?). Suite au nettoyage, on extrait à nouveau le tampon et on observe à l'intérieur de celui-ci, au niveau de l'extrémité de la CE en platine, des taches sombres (Fig. 77b). La surface du tampon est analysée par fluorescence X (Annexe 9). Etonnamment la pollution en Ag est très importante au niveau de ce tampon comme le montre les spectres obtenus (Fig. 77c).

En conclusion, l'application du 2^{ème} prototype du pinceau électrolytique sur deux pièces du trésor nous a permis d'observer que :

- Si l'épanchement de la solution au niveau du tampon est contrôlé, il n'y pas de risque pour les matériaux associés (émaux, bois...) des composites.
- La taille du tampon est essentielle. Pour une meilleure efficacité du traitement, il faut réduire sa hauteur et aménager une rainure pour faciliter le positionnement des CE et ER. Le risque engendré est une moins bonne tenue dans l'embout et donc un risque que le tampon se décroche lors du déplacement du pinceau sur la surface du métal. On note aussi que les fluctuations de l'intensité des voltammétries linéaires sont minimisées avec un tampon de taille réduite.
- Les CE et ER doivent être les plus proches possibles de la surface du métal à traiter.
- La nature du matériau à traiter induit des modifications importantes du potentiel à appliquer (argent doré avec dorure en bon état, argent doré avec dorure altérée, argent partiellement doré, argent terni naturellement ou artificiellement, présence ou non de reliefs, ternissement important ou non) que le pinceau arrive plus ou moins bien à déterminer, malgré les fluctuations de courant lors des voltammétries linéaires. Comme nous le verrons par la suite, les potentiels imposés sur l'objet lui-même peuvent, du fait de l'instabilité de l'électrode en C. vitreux, être décalés vers des valeurs plus négatives jusqu'à -1500mV/C. vitreux et moins négatives au-delà.
- La présence de reliefs sur certaines pièces favorise les épanchements de solution rendant obligatoire le nettoyage en parallèle de la surface du métal avec un coton-badigeon.

d. Optimisation du 2^{ème} prototype

Comme indiqué ci-dessus, le tampon et sa forme jouent un rôle essentiel dans le bon déroulement du nettoyage électrolytique. Si le matériau retenu (mousse microporeuse en alcool polyvinyle) donne globalement satisfaction, nous avons pu remarquer qu'il se décolorait, se tachait au cours de son usage.

Dans la suite nous allons étudier ces tampons salis en surface afin de comprendre les raisons de cette altération. D'autres mousses microporeuses et matériaux équivalents seront testés afin de conserver au final le matériau répondant le mieux à notre cahier des charges. Ainsi le tampon se doit d'avoir d'excellentes propriétés d'absorption et de rétention de solution, d'avoir une bonne tenue mécanique sans abraser la surface du métal à traiter et de ne pas interférer avec les traitements électrolytiques. Au-delà de la nature du tampon, il nous faudra travailler sur sa préparation avant utilisation, sa forme et son positionnement à l'extrémité de l'embout. Au terme de cette section, nous reviendrons également sur le choix approprié du matériau de l'électrode de référence.

d.1. La nature des tampons

La littérature spécialisée nous informe que l'alcool polyvinyle (PVA) utilisé pour la fabrication des tampons tend à piéger les cations métalliques⁷. Lors des polarisations cathodiques et anodiques des éléments ternis en Ag doré ou non, des espèces Ag⁺ et

⁷ <http://www.ameditech.com/medinfo/aboutpva.htm>

Cu^{2+} peuvent passer en solution. Nous avons tenté de les analyser par fluorescence X à l'aide de notre analyseur ThermoFischer portable.

Analyse des premiers tampons salis en surface par fluorescence X

Les tampons étudiés sont ceux employés par V. Chappuis lors de ses essais comparatifs pour le choix de la matière des tampons (section III.2.c, Chappuis 2012) et plus récemment par nous-mêmes pour tester les nouvelles versions du pinceau (section précédente). La figure 78 montre ces tampons sur leur face et leur tranche. Si ces tampons sont, a priori en PVA, leur différence de couleur atteste à l'origine une composition sensiblement différente. Les fournisseurs recommandent que ces tampons soient bien rincés à l'eau déminéralisée. Ils sont vendus humides, dans une enveloppe scellée. Après rinçage et séchage, les tampons sont durs. On les taille aux ciseaux lorsqu'ils sont humides. Les tampons VC1 (VC pour V. Chappuis) et RJ1 (RJ pour R. Jeanneret) sont seulement rincés dans de l'eau déionisée. Les tampons tachés VC2/VC3 et RJ2/RJ3 n'ont été employés que pour des polarisations cathodiques, alors que les tampons VC4 et RJ4 noircis à leur extrémité ont été utilisés à la fois pour des polarisations cathodiques et anodiques (voltammétries et chrono-ampérométries).

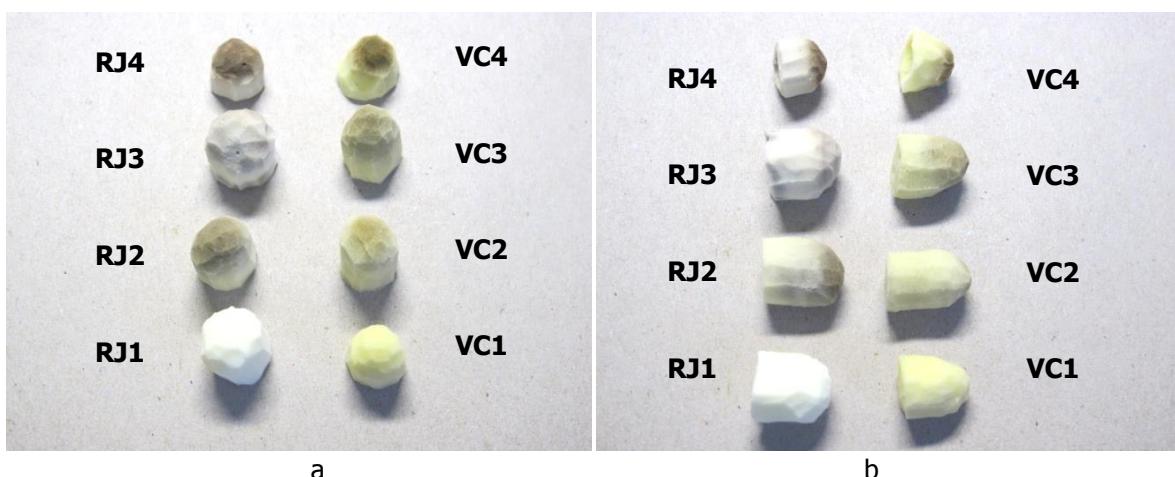


Fig. 78 : Série de tampons PVA utilisés par Vincent Chappuis (VC) et l'équipe de l'UR-Arc CR pour ce projet. Le bloc de PVA taillé par V. Chappuis provient des réserves de la HE-Arc CR. Nous n'avons aucune donnée sur le degré de propreté de ce bloc. Les tampons RJ viennent d'un bloc ADW® commercial, neuf. Vues de face (a) et de côté (b).

Le détail de l'analyse est présenté en annexe 9. Les tampons ont tout d'abord été analysés sans préparation de surface. Par la suite l'extrémité des tampons VC2 à VC4 et RJ2 à RJ4 a été coupée pour vérifier si la pollution éventuellement observée se retrouvait au cœur de la matière du tampon.

Les résultats de l'analyse sont donnés au travers des spectres de la figure 79. On voit que les mousses PVA RJ ou VC sont à l'origine exemptes de toute pollution (Figs. 79a et 79c) puisqu'on n'observe aucune différence entre le spectre du bloc de maintien en polyéthylène (PE) et celui des mousses PVA. Après polarisations cathodiques et surtout anodiques, les pics de l'Ag et du Cu augmentent sensiblement (Fig. 79b et 79d).

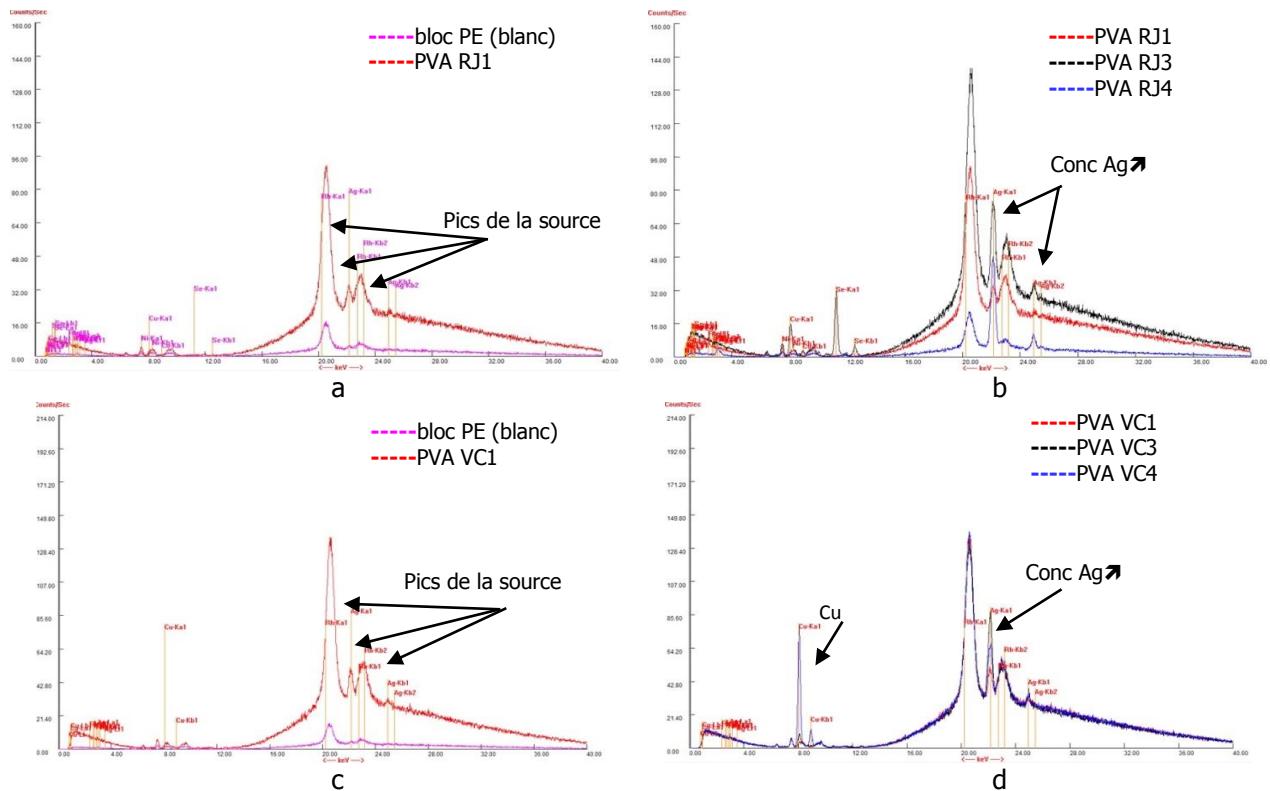


Fig. 79 : Spectres de fluorescence X sur l'extrémité des tampons PVA, non usagés RJ (a) et VC (c) et après polarisations cathodiques et anodiques RJ (b) et VC (d).

Après découpe de l'extrémité des tampons (Fig. 80a), les spectres de la figure 80b montrent effectivement que les tampons sont pollués à cœur.

Au terme de ce travail d'analyse, il apparaît qu'on peut associer la coloration de l'extrémité des tampons lors de leur usage à leur pollution par des cations métalliques, surtout après polarisation anodique. Cette altération semble s'accompagner d'un durcissement des tampons qui pourraient alors rayer la surface du métal à nettoyer. D'autres espèces pourraient intervenir dans cette pollution, en particulier les anions produits suite aux réductions (espèces soufrées ou chlorurées) mais d'autres techniques d'analyse doivent être employées pour les révéler.

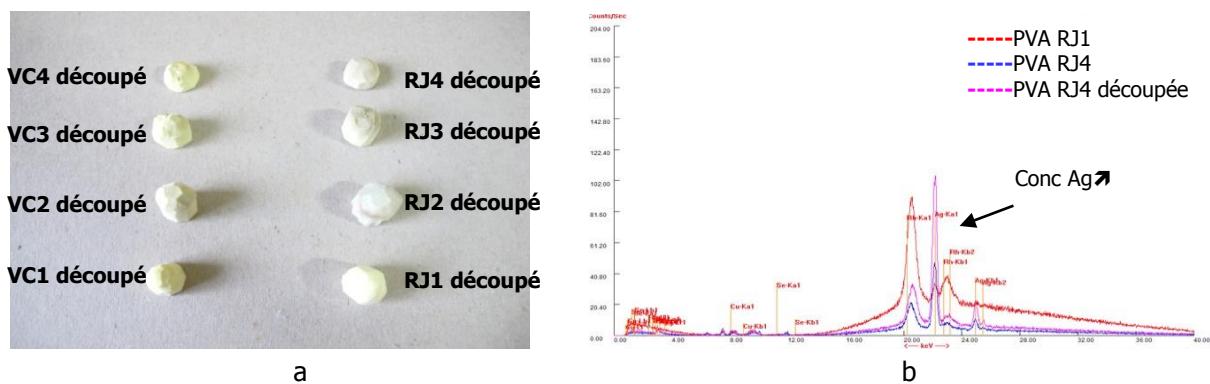


Fig. 80 : Série de tampons PVA utilisés par Vincent Chappuis (VC) et l'équipe de l'UR-Arc CR pour ce projet après découpe de l'extrémité des tampons, vue de face (a) et spectres de fluorescence X sur l'extrémité des tampons, sur un tampon non usagé (RJ1), un autre polarisé cathodiquement et anodiquement (RJ4) et un tampon découpé à son extrémité (RJ4 découpé) (b).

La pollution par des cations métalliques des mousses PVA, tout comme l'altération de celles-ci qui en découle, semblant avérées, nous avons recherché d'autres mousses microporeuses et matériaux équivalents susceptibles de remplacer ce matériau. Cette section complète le travail de V. Chappuis (Chappuis 2012). Rappelons que V. Chappuis avait conclu, lors de ses tests comparatifs sur les matériaux des tampons, que les meilleurs résultats étaient obtenus avec les mousses microporeuses.

Tests comparatifs entre différentes mousses microporeuses (PVA et PVMF) et matériaux équivalents (mélamine formaldéhyde, polyuréthane, polyester, polyéther et pré-polymère)

Il est impératif que le matériau des tampons soit facilement disponible : nous avons donc retenu des produits commerciaux. Différents agents pouvant être ajoutés dans la composition de ces matériaux (en particulier pour les colorer), nous avons retenu ceux exempts de ces agents et n'ayant pas de toxicité avérée. Ces mousses existent sous différentes couleurs. Seules les couleurs claires : blanches, grises, voire jaunes, ont été considérées afin de bien visualiser toute altération de surface du matériau. Le tableau 3 liste ces matériaux.

Nom du matériau	Composition chimique (indication du fournisseur)	Fournisseur
« Eponge magique » - jaune clair	Alcool polyvinyle (PVA)	ADW®
« Eponge magique » - jaune foncé	Alcool polyvinyle (PVA)	(?) réserve de la HE-Arc CR
Mousse Basotect® G - grise	Mélamine formaldéhyde (MF)	BASF®
Mousse Basotect® V3012 - blanche	Mélamine formaldéhyde (MF)	BASF®
Mousse Basotect® W - blanche	Mélamine formaldéhyde (MF) (formaldéhyde non dégagé)	BASF®
« Clean Room Sponge » - blanche	Polyvinyl formal (PVFM)	AION®
Mousse antibruit intra-auriculaire - jaune	Polyuréthane à mémoire de forme (PUMf)	Noton®
Mousse Regicell 80 - blanche	Polyester	Foampartner®
Mousse V65 Fein - blanche	Pré-polymère	Foampartner®
Mousse T25 - jaune	Polyéther	Foampartner®
Mousse TCL 40100 – blanc	Polyéther	Foampartner®

Tab. 3 : Liste des mousses microporeuses et matériaux équivalents testés pour réaliser les tampons.

La figure 81 nous montre quelques-uns de ces matériaux mis en forme pour tester leur plus ou moins grande efficacité lors des traitements électrolytiques.



Fig. 81 : Divers matériaux retenus pour la fabrication des tampons : PVA (HE-Arc CR) (1), MF (2), PUMf (3) et PVA (ADW®) (4).

Afin de déterminer quel est de tous les matériaux testés celui qui correspond le plus à nos besoins, nous avons réalisé les essais suivants sur trois tampons de chacun des matériaux :

- Comportement du matériau à l'immersion (rinçage en eau déionisée avant utilisation et extraction des espèces solubles pour obtenir un matériau stable),
- Comportement lors de tracés électrochimique (tracés Ecorr vs temps) et électrolytique (voltammétries linéaires cathodiques - jusqu'à -1500mV/C. vitreux - et anodiques - jusqu'à 1000mV/C. vitreux) sur plaquettes d'argent MAHG terni naturellement,
- Analyse par fluorescence X pour évaluer le niveau de pollution (métallique) suite aux tracés.

Comme l'indiquent les enveloppes d'emballage des mousses microporeuses PVA et PVFM, celles-ci sont imbibées d'un produit fongicide. Il permet de maintenir ces mousses humides dans leur conditionnement sans développement de champignons. Les autres matériaux testés peuvent eux aussi être imprégnés de composés non mentionnés par les fournisseurs. Le tampon réalisé par découpe est nettoyé par étapes successives : état à la réception, état après rinçage à froid (1h dans l'eau déionisée accompagnée d'essorages par pression, suivie du passage sous eau déionisée courante avec là encore des essorages par pression) et état après rinçage à chaud (1h dans l'eau déionisée (50°C) accompagnée d'essorages par pression, suivie du passage sous eau déionisée courante avec là encore des essorages par pression).

L'électrode de référence (C. vitreux, 50mV/Ag-AgCl) et la tige de platine utilisées à la fois pour les tracés Ecorr vs temps (4min.) et les voltammétries linéaires cathodiques (de Ecorr jusqu'à -1500mV/C. vitreux) sont positionnées au même niveau, la distance entre les électrodes étant de 5mm (Fig. 82). Les tracés anodiques (Ecorr vs temps et voltammetrie linéaire anodique) ne sont conduits que sur les tampons n'influant pas, a priori, sur les tracés cathodiques.

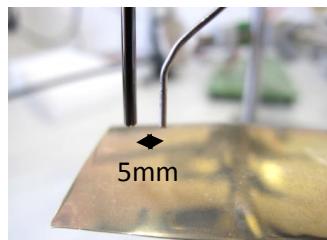


Fig. 82 : Positionnement des ER et CE lors des tests comparatifs menés avec les tampons sur les plaquettes MAHG en Ag terni naturellement.

Au terme de ces tracés la surface de l'extrémité du tampon exposée à la plaque d'argent terni est analysée par fluo X.

Mousse PVA (ADW® et HE-Arc CR)

Les mousses réalisées en alcool polyvinyle (PVA) se trouvent aisément dans le commerce sous le nom d' « éponges magiques ». Comme indiqué précédemment, la mousse ADW® a été testée neuve alors que la mousse HE-Arc CR était conservée sèche dans les réserves de la HE-Arc CR. Son niveau d'utilisation n'étant pas connu, les résultats suivants proviennent principalement de la mousse ADW® mais des résultats équivalents ont été obtenus avec les deux mousses.

Des mesures de pH ont été réalisées dans les solutions de rinçage des mousses (Tab. 4). Ainsi le pH de l'eau déionisée décroît lors du rinçage à froid (de façon moindre avec la mousse PVA HE-Arc CR, certainement parce que ce matériau a déjà en partie été rincé). Il reste plus stable après rinçage à l'eau chaude. Cette acidification de l'eau déionisée lors du rinçage à froid s'accompagne d'une opacification de la solution comme le montre la figure 83.

Eaux de rinçage	pH
Eau déionisée froide	6.1
Après 1 heure de trempage en eau froide et essorages par pression du tampon	3.7
Eau déionisée chaude (50°C)	5.9
Après 1 heure de trempage en eau chaude et essorages par pression du tampon	5.8

Tab. 4 : Modification du pH des solutions de rinçage des tampons PVA ADW®.



Fig. 83 : Eau de rinçage du tampon PVA ADW® (à gauche, rinçage à froid ; à droite : blanc (eau déionisée)).

Dans un second temps, les tampons sont immergés dans la solution NaNO_3 pour les imbibier, sans les presser. Après incision avec un scalpel (Fig. 84a), on les fixe à l'extrémité de la CE et de l'ER et on positionne la plaquette d'Ag MAHG sous le tampon à environ 2mm de distance de l'extrémité des électrodes (Fig. 84b). On ajoute avec la seringue un surplus de NaNO_3 tamponné afin de saturer complètement le tampon (Fig. 84c) et former un ménisque autour de la zone de contact.

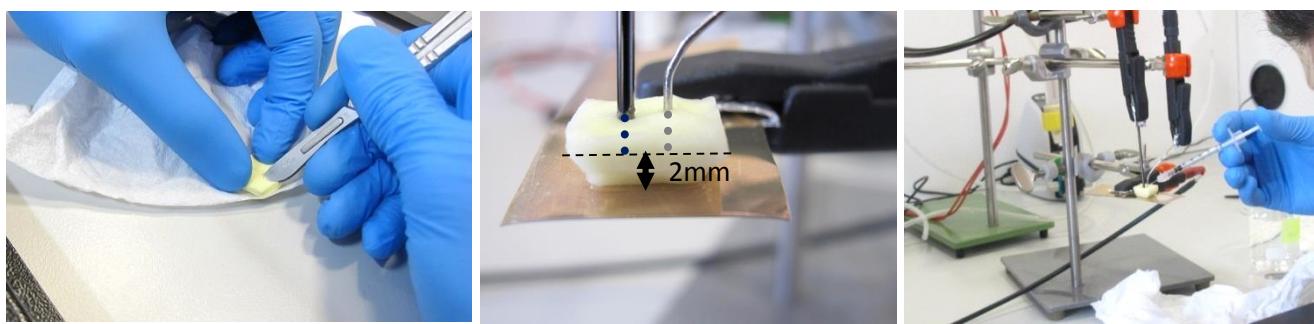


Fig. 84 : Préparation d'un tampon PVA ADW® en vue de le soumettre aux essais électrochimique et électrolytique.

La comparaison des tracés électrochimiques pour les 3 tampons entre les états à la réception (sans rinçage – SR), après rinçage à froid (RAF) et rinçage à chaud (RAC) montre que le rinçage à l'eau froide des tampons conduit à l'augmentation des valeurs de E_{corr} vs temps au démarrage des mesures puis tout au long des tracés malgré la décroissance des valeurs de potentiel (Fig. 85). Cette augmentation semble moindre lors du rinçage à l'eau chaude. Les potentiels mesurés après rinçage à froid sont proches de ceux obtenus avec les tracés en mode goutte / Ag-AgCl + rallonge, après correction de la différence de potentiel entre les deux électrodes Ag-AgCl + rallonge et C. vitreux (Figs. 12a ou 15b).

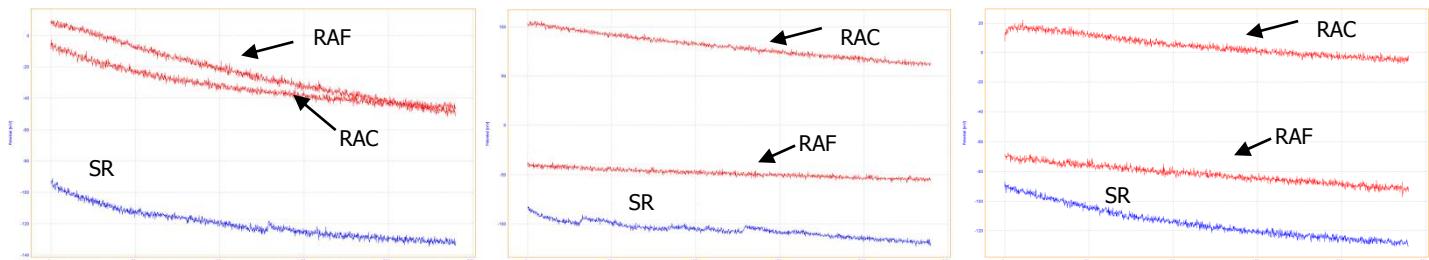


Fig. 85: Influence de la préparation des 3 tampons PVA ADW® sur les tracés $E_{corr}=f(t)$, SR : sans rinçage, RAF : rinçage à froid et RAC : rinçage à chaud.

Du point de vue des voltammétries linéaires, le premier pic de réduction observé aux environs de -400mV/C. vitreux tend à décroître lors du rinçage à froid et à quasiment disparaître lors du rinçage à chaud au profit du second pic proéminent dont le max. se situe aux environs de -1000mV/C. vitreux (Fig. 86). Comme le ternissement des plaquettes est différent d'un côté à l'autre, que les tracés ont été réalisés invariablement d'un côté du coupon ou de l'autre et qu'on a observé que le premier pic pouvait être attribué à un ternissement plus prononcé, il est difficile de conclure ici sur l'effet du rinçage sur la présence ou non du pic situé aux environs de -400mV/C. vitreux.

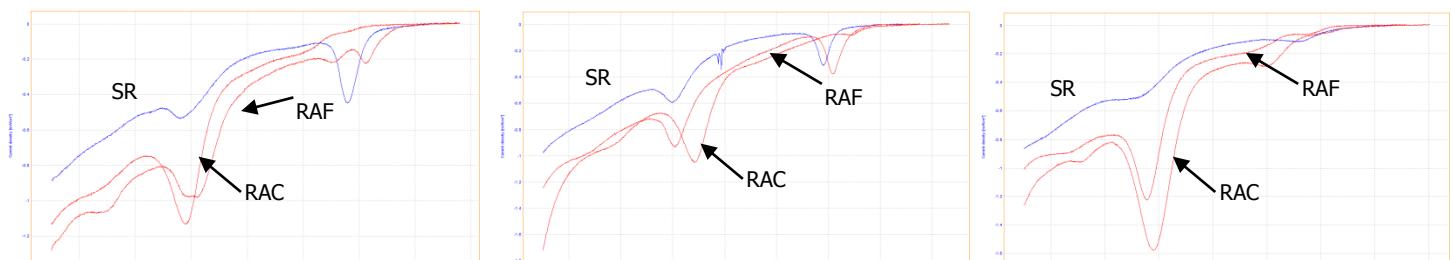


Fig. 86: Influence de la préparation des 3 tampons PVA ADW® sur les tracés de voltammétries linéaires cathodiques, SR : sans rinçage, RAF : rinçage à froid et RAC : rinçage à chaud.

Au vu des résultats obtenus (tracés E_{corr} vs temps, pH de la solution de rinçage), il semble que le premier rinçage soit nécessaire au nettoyage du tampon. L'effet du rinçage à chaud est moins clair. Les tracés voltamétriques semblent indiquer que le pic de réduction $Ag_2S \rightarrow Ag$ est plus prononcé après le rinçage à froid. Des essais complémentaires ont par ailleurs montré qu'un simple rinçage à l'eau chaude ne permet pas d'avoir des résultats aussi performants.

Aucune pollution de la mousse PVA ADW® par des espèces métalliques n'est observée au terme de ces essais comme l'indique la figure 87 montrant les spectres FRX obtenus à la surface des tampons (côté plaque d'argent nettoyée) rincés à froid puis à chaud dans l'eau déionisée puis soumis aux voltammétries linéaires cathodiques (3 tracés successifs). A noter que les tampons conservent une couleur claire. Ces spectres sont comparés à celui obtenu à la surface du tampon dans son état à sa réception. Compte-tenu des résultats de la section précédente, il apparaît donc que les pollutions observées auparavant sont apparemment associées à des utilisations intensives des tampons.

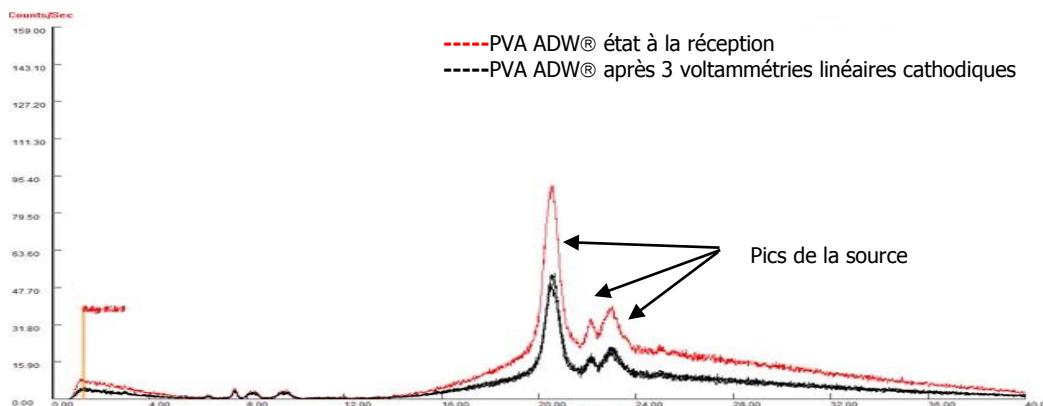


Fig. 87 : Spectres de fluorescence X sur l'extrémité d'un tampon PVA ADW® propre (état à la réception) et d'un même tampon rincé préalablement puis soumis à 3 voltammétries linéaires cathodiques (SR, RAF et RAC).

Mousse PVFM



Fig. 88 : Mousse PVFM AION® dans son enveloppe d'emballage.

Les mousses « Clean Room Sponge » produites par AION® sont en polyvinyl formal (PVFM). Comme les mousses précédentes, elles sont livrées humides dans une enveloppe scellée (Fig. 88). Le fournisseur informe l'utilisateur de la nécessité d'un rinçage abondant de la mousse avant utilisation.

Lors du rinçage dans l'eau froide, le pH de la mousse décroît fortement de 5.8 à 3.5 (comportement très proche de la mousse PVA). Cette acidification de l'eau déionisée lors du rinçage à froid s'accompagne d'une opacification de la solution comme on l'a déjà constaté avec la mousse PVA (mise en solution du composé fongicide). Le pH diminue à nouveau lors du rinçage à chaud de 5.8 à 4.9 et la solution devient à nouveau opaque (Tab. 5). Cela semble aller dans le sens des conseils du fournisseur qui demande que la mousse soit abondamment rincée. Comme pour la mousse PVA ADW®, le matériau durcit en séchant. Sa découpe au ciseau est possible lorsque le matériau est humide.

Eaux de rinçage	pH
Eau déionisée froide	5.8
Après 1 heure trempage eau froide et essorages par pression du tampon	3.5
Eau déionisée froide	5.8
Même eau déionisée chaude (50°C)	5.8
Après 1 heure trempage eau chaude et essorages par pression du tampon	4.9

Tab. 5 : Modification du pH des solutions de rinçage du tampon PVFM.

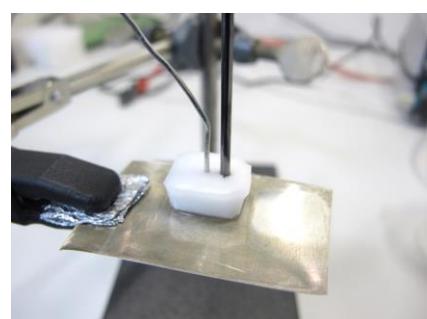


Fig. 89 : Aperçu d'une polarisation cathodique en cours sur une plaquette MAHG en présence d'une mousse PVFM.

La figure 89 montre un essai électrochimique en cours pour l'un des tampons considérés. Comme le comportement électrochimique des plaquettes en Ag terni en présence des 3 tampons testés est sensiblement le même, nous ne donnons dans la figure 90 que les résultats pour un seul tampon présentant différents niveaux de rinçage.

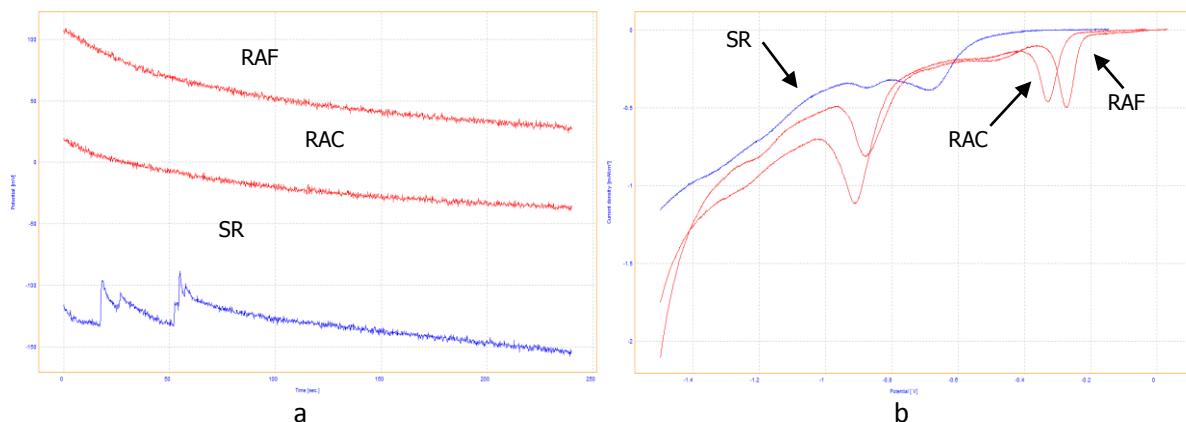


Fig. 90: Influence de la préparation d'un tampon PVFM sur les tracés $E_{corr}=f(t)$ et les tracés de voltammétries linéaires cathodiques, SR : sans rinçage, RAF : rinçage à froid et RAC : rinçage à chaud.

Le rinçage à l'eau froide des tampons conduit une nouvelle fois à l'augmentation des valeurs de E_{corr} vs temps au démarrage des mesures puis tout au long du tracé avec décroissance des potentiels (Fig. 90a). Là encore les potentiels mesurés après rinçage à chaud sont très proches de ceux obtenus avec les tracés en mode goutte / Ag-AgCl, après correction de la différence de potentiel entre les deux électrodes Ag-AgCl et C. vitreux (Figs. 12a ou 15b). Les voltammétries confirment bien après rinçage la présence des deux pics de réduction plus ou moins décalés (-300mV/C. vitreux, dû au fort ternissement de la plaquette considérée, et -1000mV/C. vitreux pour la réaction $Ag_2S \rightarrow Ag$). Aucune pollution n'a par ailleurs pu être détectée par analyse en fluorescence X. Le comportement de ce matériau est assez proche de celui du PVA.

Le même protocole a été suivi pour tester les autres matériaux équivalents. Ne sont donnés ci-dessous que les principaux résultats qui sont détaillés dans l'annexe 10.

Mousses MF – Basotect®

Les éponges en mélamine formaldéhyde (MF) ont été très critiquées dans le passé du fait qu'elles peuvent dégager du formaldéhyde en proportion suffisamment importante pour que le matériau soit considéré comme potentiellement toxique. La société BASF® les commercialise sous le nom Basotect®. Il existe plusieurs catégories de mousse dont les applications vont du secteur industriel (modèle G) au nettoyage ménager (modèle V3012 ou W - sans émanation de formaldéhyde). Le modèle W nous paraît être le plus approprié (non toxique) mais nous avons testé également les autres modèles cités. Ces mousses sont livrées sèches et ont un aspect mou et rugueux.

Les essais réalisés montrent que les rinçages successifs modifient les matériaux Basotect® G et V3012 et moins le Basotect® W. Avec le rinçage et les opérations de pression, ces matériaux tendent à devenir moins épais, moins rugueux et à avoir une moins bonne tenue mécanique (rupture des parois des pores qui rendent le matériau moins élastique). Bien qu'aucune pollution n'ait pu être détectée lors de l'analyse par fluorescence X, ce matériau est jugé inadapté à la réalisation de tampons.

Mousses polyester, polyéther et pré-polymère



Fig. 91 : Aperçu des différentes mousses proposées par la société Foampartner®.

4 mousses nous ont été proposées par la société Foampartner® (Fig. 91). Ces mousses ont différents usages : réalisation de filtres (polyester Regicell80 – R80), applications mécaniques (pré-polymère V65 Fein), mousses éponges absorbantes (polyéther T25 et TCL40100, cette dernière ayant des pores très larges). Comme les produits Basotect®, ces mousses sont livrées sèches et ont un aspect mou et rugueux.

Malgré le manque d'information du fournisseur sur la préparation des mousses Foampartner®, il semblerait qu'il faille bien les rincer en eau froide et chaude (sauf la mousse prépolymère V65) comme les mousses testées auparavant (PVA, PVMF, MF). Ces rinçages affectent peu les tracés électrochimiques et électrolytiques. Leur tenue mécanique est meilleure que les mousses MF - Basotect®. Par contre les propriétés d'absorption et de rétention de la solution de traitement ne sont pas aussi bonnes que pour les mousses PVMF et PVA. Aussi ces mousses n'ont pas été retenues pour la réalisation des tampons du pinceau.

Mousse polyuréthane avec mémoire de forme (PUMf)

Cette mousse est utilisée comme tampon antibruit et n'est pas un réservoir à solution. La solution se trouvant en contact avec le métal permet la réduction, celle enfermée dans la mousse n'accède pas à la surface du métal. Suite à ces mauvais résultats, nous n'avons pas poursuivi au-delà cet essai avec la mousse PUMf.

En conclusion, les meilleurs résultats ont été obtenus avec les mousses PVA et PVFM. Leur rinçage est nécessaire. Cette opération permet ensuite de disposer de matériaux ayant une bonne tenue mécanique, absorbants et retenant bien la solution, et n'affectant pas les tracés électrochimiques et électrolytiques. La pollution en cations métalliques pour les mousses PVA ne semble apparaître qu'après un usage intensif.

Les tampons en PVA et PVFM ayant donné les meilleurs résultats lors des tests précédents, nous poursuivons leur examen lors de polarisations successives sur des éléments d'objets du trésor de l'abbaye de Saint-Maurice plus ternis que les plaquettes du MAHG. L'objectif ici est de préciser l'association décoloration du tampon / pollution de ce même tampon.

Comportement des mousses PVA et PVFM lors d'essais successifs de nettoyage électrolytique

Mousse PVA ADW® sur la croix reliquaire de la Vraie croix

Les tampons déjà testés ont été resoumis à une polarisation cathodique puis anodique sur une plaquette en Ag terni du MAHG puis nous les avons appliqués sur la plaque 5 (en vermeil) de la croix reliquaire de la Vraie croix afin d'accentuer leur pollution. Au terme de cet essai (définition des paramètres de traitement et polarisations cathodiques et anodiques) nous avons analysé les tampons par fluorescence X.

La figure 92 présente les tracés de voltammétries linéaires cathodique et anodique sur une plaquette en Ag MAHG terni en présence d'un des tampons PVA ADW®. Comme la voltammétrie anodique a été réalisée sur une surface préalablement réduite, l'Ag réduit est bien mis en solution (Fig. 92b).

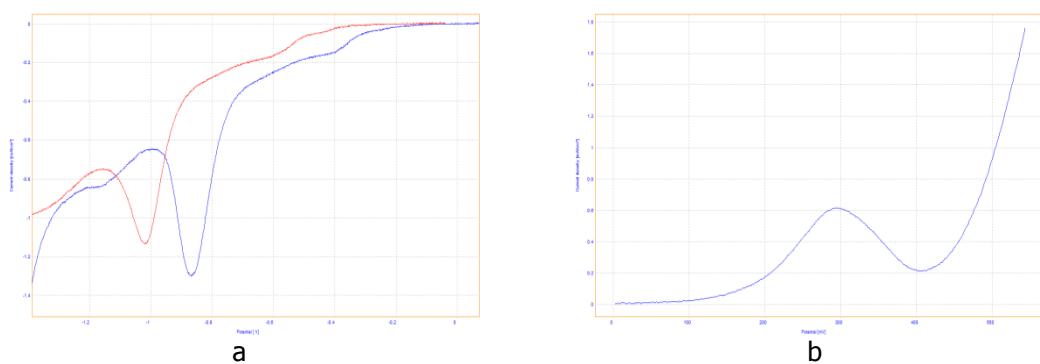


Fig. 92 : Tracés de voltammétries linéaires cathodiques (a) et anodique (b) sur une plaquette en Ag terni du MAHG en présence d'un tampon PVA ADW®. En rouge sur la figure 92a, la 1^{ère} voltammétrie cathodique réalisée dans la section précédente.

Le tracé de voltammétrie linéaire cathodique obtenu en présence d'un même tampon appliqué à la plaque 5 de la croix reliquaire de la Vraie croix (Fig. 93a) montre des pics plus proéminents ($\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}$ et $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$) (Fig. 93b). Le métal apparaît argenté sous le tampon au terme de la polarisation (Fig. 93c) et le tampon lui-même est sali après rinçage (Fig. 94). Pour être efficace la réduction doit être menée à -1100mV/C. vitreux, un potentiel bien moins négatif que celui obtenu avec le pinceau électrolytique (-1800mV/C. vitreux environ, section III.3.c.2). Le même résultat a été obtenu avec les trois tampons testés.

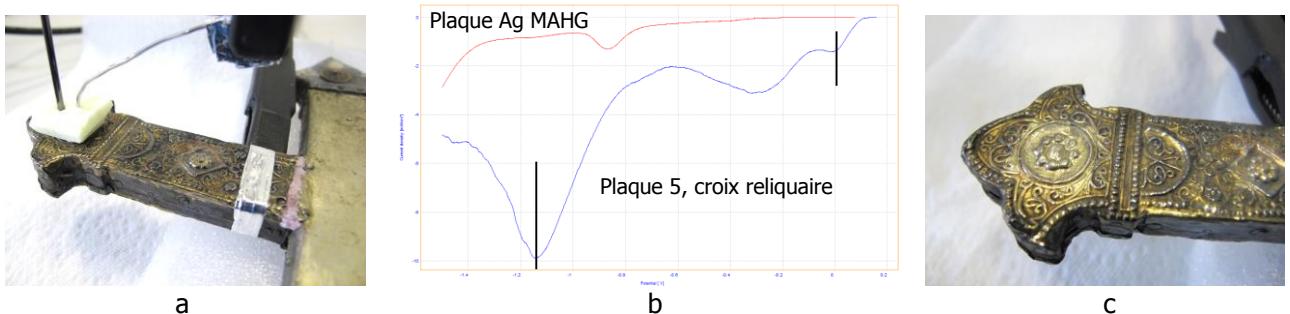


Fig. 93 : Aperçu d'une polarisation cathodique en cours sur la plaque 5 de la croix reliquaire de la Vraie croix en présence d'un tampon en PVA ADW® (a), tracé de voltammétrie linéaire cathodique (en bleu) comparé à celui obtenu avec le même tampon testé sur une plaquette en Ag terni MAHG (en rouge) (b) et aspect de la plaque 5 au terme de la polarisation (c).

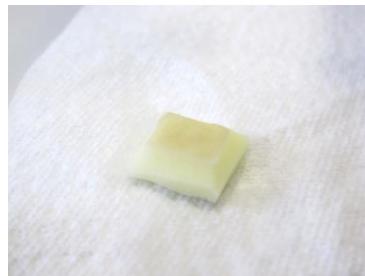


Fig. 94 : Aspect de la face extérieure du tampon PVA ADW® au terme de la polarisation cathodique sur la plaque 5 de la croix reliquaire de la Vraie croix et après rinçage.

Le tracé de voltammetrie linéaire anodique obtenu, toujours en présence du même tampon rincé et appliqué sur la même zone rincée de la plaque 5 de la croix reliquaire de la Vraie croix, montre un pic d'oxydation (Fig. 95a, tracé rouge) situé à 300mV/C. vitreux, valeur là encore inférieure à celle obtenue avec le pinceau (600mV/C. vitreux, section III.3.c.2) mais identique à celle obtenue sur une plaquette d'Ag MAHG (Fig. 92b, tracé bleu sur la fig. 95a). Le métal apparaît doré sous le tampon au terme de la polarisation (Fig. 95b).

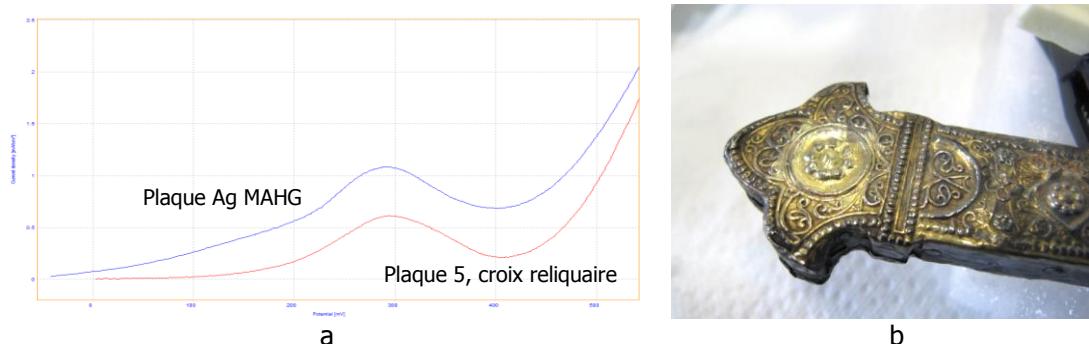


Fig. 95 : Voltammetrie linéaire anodique sur la même zone de la plaque 5 de la croix reliquaire de la Vraie croix préalablement nettoyée cathodiquement puis rincée en présence du même tampon en PVA (a) comparée à celle de la figure 92b et aspect de la plaque 5 au terme de la polarisation (b).

Le spectre de fluorescence X de la figure 96 montre clairement que seule la voltammetrie anodique menée sur la plaque 5 de la croix reliquaire de la Vraie croix occasionne une pollution du tampon par les cations métalliques. Ainsi la coloration des tampons (comme suite à la voltammetrie cathodique, Fig. 94) n'est pas synonyme de pollution. De toute évidence la polarisation anodique accentue la pollution des tampons, certainement en raison de la mise en solution des cations Ag^+ .

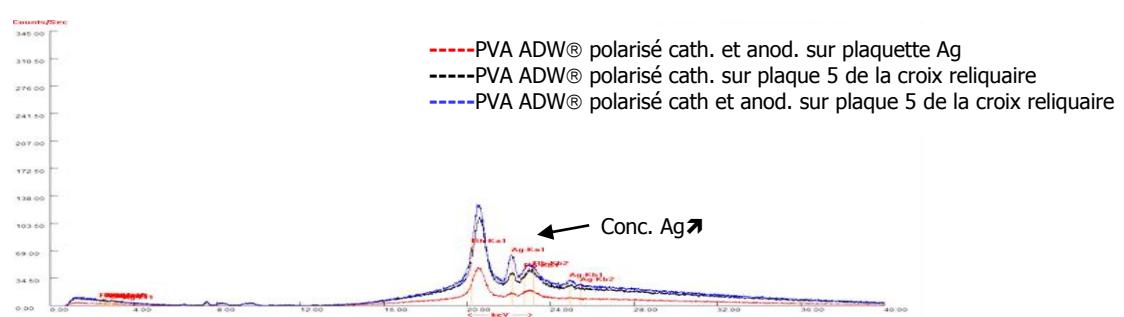


Fig. 96 : Spectres de fluorescence X sur l'extrémité d'un tampon PVA ADW® utilisé dans le cadre des essais précédents : état rincé, soumis à des voltammetries cathodique et anodique sur plaquette d'Ag MAHG terni naturellement, puis une voltammetrie cathodique sur la plaque 5 de la croix reliquaire de la Vraie croix, soumise enfin à une voltammetrie anodique toujours sur la même plaque 5.

Le même tampon que celui testé ci-dessus est une nouvelle fois rincé et utilisé pour nettoyer la plaque 5 par chrono-ampérométrie cathodique au potentiel de -1100mV/C. vitreux. Cinq polarisations successives sont réalisées sur des zones étudiées préalablement par voltammetrie linéaire. La figure 97 montre une polarisation en cours (a), les tracés obtenus (b) et l'aspect du tampon suite aux polarisations (c).

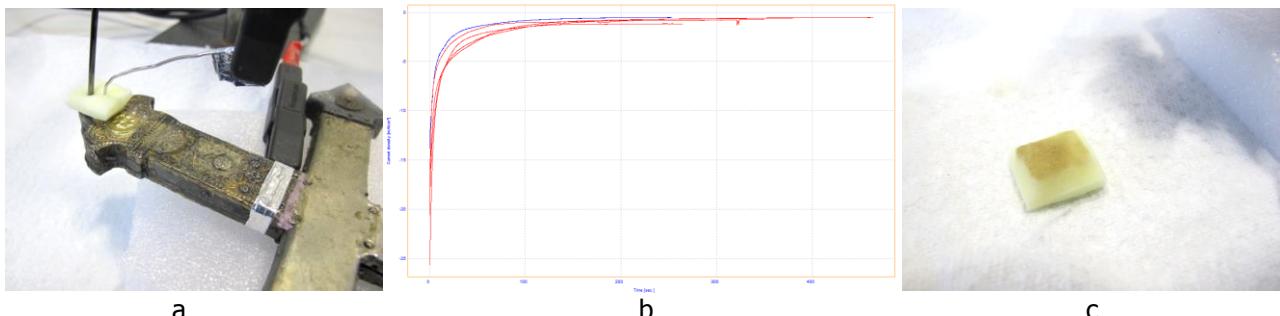


Fig. 97 : Chrono-ampérométries cathodiques à -1100mV/C. vitreux sur la plaque 5 de la croix reliquaire de la Vraie croix avec le même tampon PVA (a), les 5 tracés obtenus (b) et aspect de surface du tampon PVA suite aux polarisations (c).

Une nouvelle analyse par fluorescence X du même tampon au terme de la chrono-ampérométrie cathodique montre que la pollution du tampon n'a pas progressé mais s'est maintenue (Fig. 98).

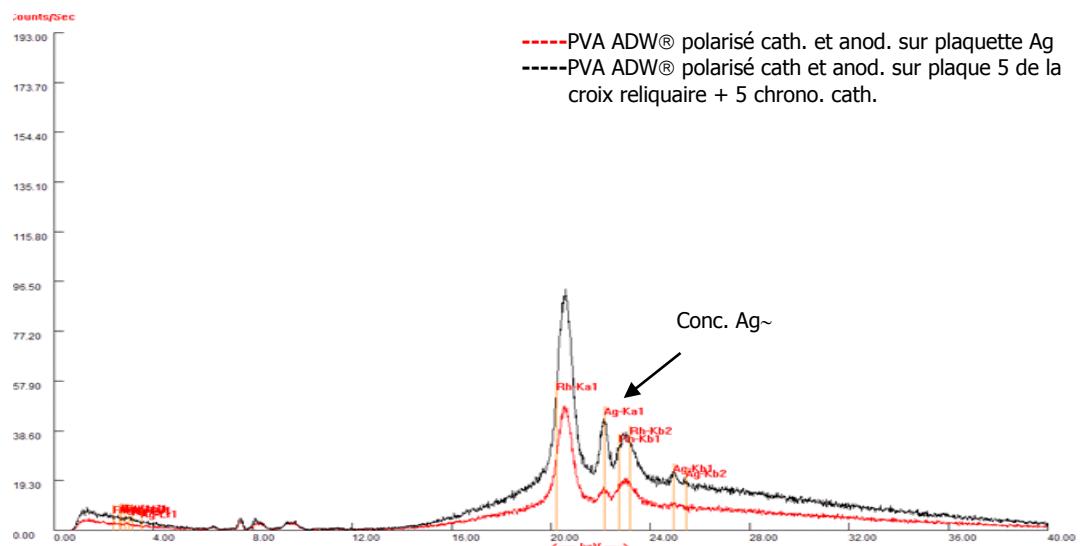


Fig. 98 : Spectres de fluorescence X sur l'extrémité du tampon PVA ADW® utilisé dans le cadre des essais précédents : état rincé, soumis à des voltammétries cathodique et anodique sur plaquette d'Ag terni naturellement et comparaison avec le même état soumis à des voltammétries cathodique et anodique sur la plaque 5 de la croix reliquaire de la Vraie croix et enfin à 5 chrono-ampérométries cathodiques à -1100mV/C. vitreux toujours sur la même plaque 5.

Afin d'évaluer l'effet d'une polarisation anodique plus soutenue sur la pollution du tampon, 3 chrono-ampérométries anodiques successives à 250mV/C. vitreux ont été réalisées sur des zones préalablement polarisées cathodiquement. La figure 99 montre que suite à cette nouvelle polarisation, aucune pollution supplémentaire du tampon n'est constatée.

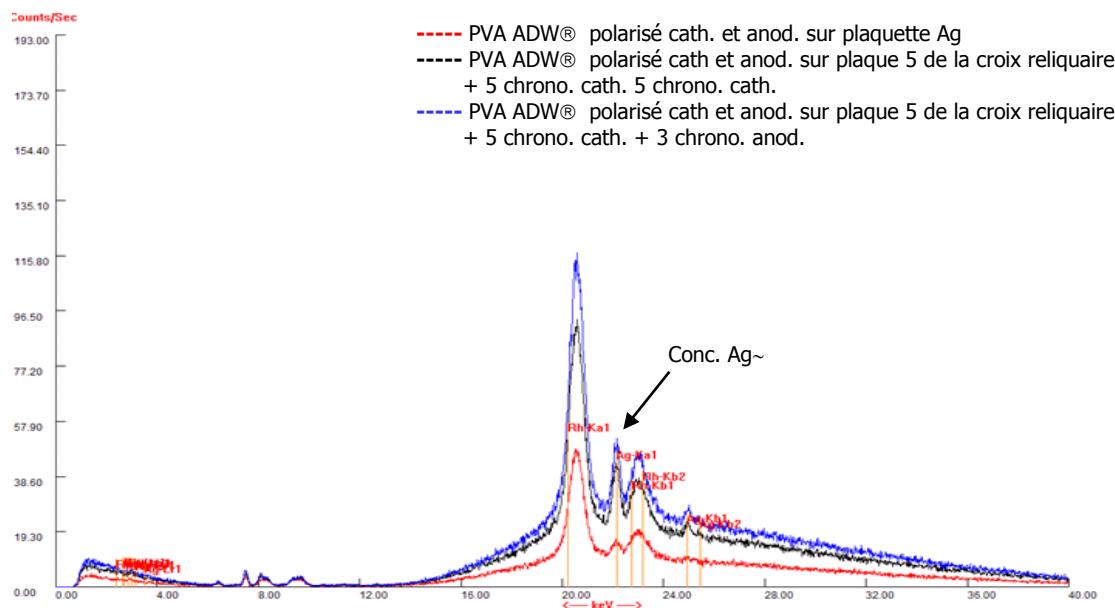


Fig. 99 : Spectres de fluorescence X sur l'extrémité du tampon PVA ADW® utilisé dans le cadre des essais précédents : état rincé, soumis à des voltammétries cathodique et anodique sur plaque d'Ag terni naturellement et comparaison avec le même état soumis à des voltammétries cathodique et anodique et 5 chrono-ampérométries cathodiques à -1100mV/C. vitreux sur la plaque 5 de la croix reliquaire de la Vraie croix ainsi qu'avec le même état soumis enfin à 3 chrono-ampérométries anodiques à 250mV/C. vitreux toujours sur la même plaque 5.

Au terme de ces essais, il apparaît que la manière dont se polluent les tampons par les cations métalliques Ag^+ issus de la polarisation de l'argent terni ne s'explique pas aisément. Si les polarisations cathodiques (voltamme et chrono-ampérométrie) ne semblent pas occasionner de pollutions, elles ne les réduisent pas lorsqu'elles se sont déclarées. Les polarisations anodiques semblent davantage être à l'origine de ces pollutions mais la façon dont celles-ci évoluent au cours des voltammetries et chrono-ampérométries successives n'a pas pu être expliquée. Par ailleurs le niveau de coloration des tampons suite aux polarisations ne semble pas directement lié au niveau de pollution. A noter que le décalage des potentiels de traitement observé sur les plaques de la croix reliquaire de la Vraie croix entre le pinceau (avec renouvellement de solution) et les tampons seuls (sans renouvellement de solution) n'a pas pu être expliqué.

Afin de confirmer / critiquer les résultats précédents obtenus sur des tampons non insérés dans le pinceau, nous avons réalisé des essais complémentaires avec un nouveau tampon en PVA ADW® inséré cette fois-ci dans le pinceau et utilisé sur un autre objet du trésor : le bras reliquaire de saint Bernard (Fig. 100).

Mousse PVA ADW® sur le bras reliquaire de saint Bernard

Au préalable, les différents éléments du bras reliquaire de saint Bernard ont été analysés et les résultats d'analyse sont donnés ci-dessous.

Objet	Bilan (% en masse)
 Fig. 100 : Bras reliquaire de saint Bernard – XIIe s.	Alliages Ag/Cu avec un peu d'Au et de Pb ; cuivres dorés et émaillés, sur âme de bois. Le bras peut être divisé en 3 parties (main, avant-bras et support). Pour les plaques d'alliages Ag/Cu, quatre familles sont trouvées : conc. Cu<2%, Au~1% et peu de Pb (index, majeur) ; 2<Conc. Cu< 3% et Pb>1% (paume et dos de la main, manche et son galon filigrané, plaques avant de la plateforme du support, bandes sup. du support) ; conc. Cu>3% et peu d'Au et Pb (pouce, auriculaire, annulaire, chemise, plaques arrières de la plateforme du support) et enfin des alliages différents des familles précédentes pouvant correspondre à des interventions de restauration (un des renforts du galon extérieur de la manche avec des décors, un petit élément décoré (?) recouvrant la plateforme du socle, une des plaques centrales (sans filigrane) du socle). Les cuivres dorés sont faiblement alliés et les plaques émaillées ont perdu une partie de leur dorure.

La polarisation a été conduite sur la manche du bras (paume de la main vers le haut) qui est en alliage Ag/Cu non doré. Aussi seule l'étape cathodique est considérée. Le tampon est taillé selon sa forme la plus récente (hauteur limitée, rainure aménagée pour faciliter le positionnement des CE et ER). Cette taille réduite nous oblige à augmenter la différence de débit entre la pompe d'amenée de la solution (10mL/min) et celle d'extraction (80mL/min).

Les paramètres du traitement cathodique sont définis au préalable par voltammetrie linéaire cathodique en mode statique (Fig. 101). Le contact sur l'objet dégraissé est assuré par une feuille d'aluminium. Deux pics distincts apparaissent, le premier correspond à la réduction $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}$ (max. à -300mV/C. vitreux) et le second à la réduction $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$ (max. à $-1700\text{mV/C. vitreux}$). A noter qu'on retrouve pour cette dernière réduction une valeur de potentiel proche de celle de la plaque 5 de la croix reliquaire de la Vraie croix.

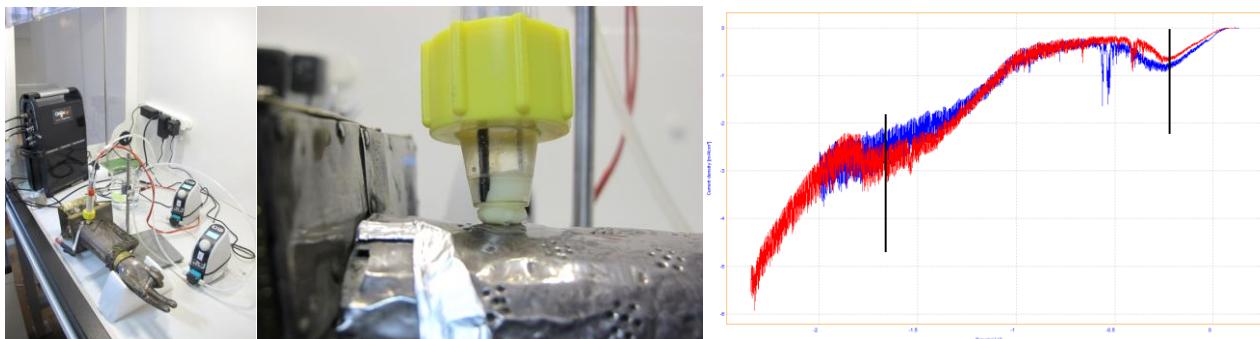


Fig. 101 : Définition des paramètres du traitement cathodique d'une partie de la manche du bras reliquaire de saint Bernard par voltammetrie linéaire cathodique avec tampon PVA ADW®.

Le nettoyage cathodique de la manche a été réalisé avec le pinceau, muni du même tampon, utilisé en mode dynamique à $-1700\text{mV/C. vitreux}$ (Fig. 102). Le potentiostat a été remplacé par le générateur de courant et le potentiel appliqué est contrôlé avec un multimètre.



Fig. 102 : Chrono-ampérométrie cathodique à -1700mV/C. vitreux de la manche du bras reliquaire de saint Bernard (paume vers le haut).

Au terme du nettoyage de la section de la manche (surface exposée sur la figure 102), l'extrémité du tampon prend une couleur verdâtre (Fig. 103a). Après analyse FRX, on constate que le tampon est pollué par des espèces Ag et Cu comme le montre le spectre ci-dessous (Fig. 103b). Ce résultat s'oppose aux conclusions précédentes. Ainsi les tampons se polluent également en cations métalliques durant l'étape de polarisation cathodique.

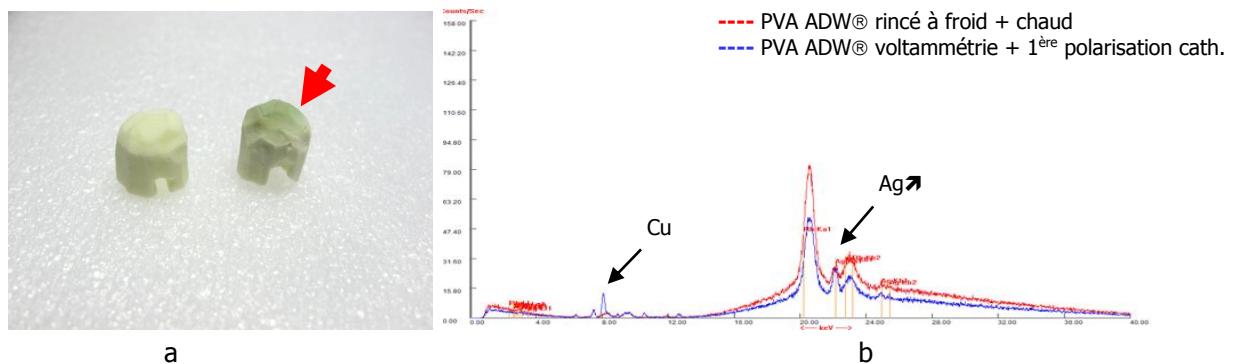


Fig. 103 : Aspect de surface d'un tampon en PVA ADW® sali en surface lors de séries de polarisations cathodiques (voltammetrie suivie d'une chrono-ampérométrie à -1700mV/C. vitreux) menées sur un élément du bras reliquaire de saint Bernard, en comparaison de l'aspect d'un tampon simplement rincé (a) et spectres de fluorescence X des mêmes tampons (b).

Une deuxième polarisation cathodique est menée avec un nouveau tampon sur la même surface à -1700mV/C. vitreux pour parfaire la réduction (Fig. 104).



Fig. 104 : 2^{ème} chrono-ampérométrie cathodique à -1700mV/C. vitreux de la manche du bras reliquaire de saint Bernard (paume vers le haut).

A nouveau, le tampon est sali (couleur verdâtre) au terme de la polarisation mais son analyse par fluorescence X ne permet pas de dire si une pollution s'est développée (Fig. 105).

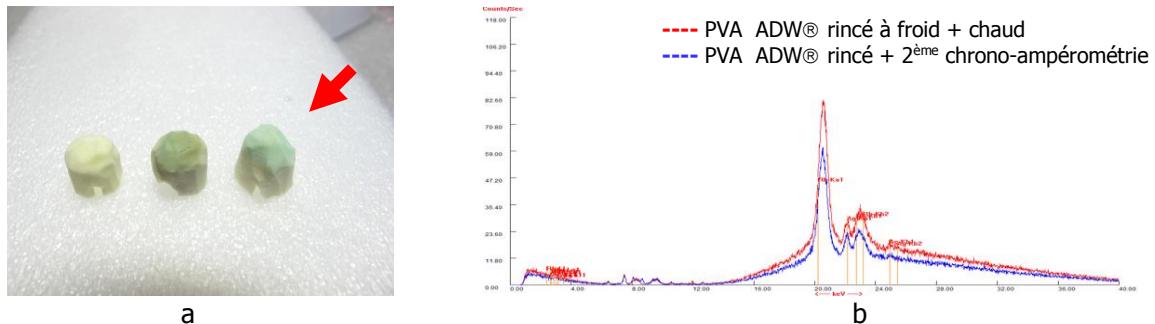


Fig. 105 : Aspect de surface d'un tampon en PVA ADW® sali en surface lors de la 2^{ème} chrono-ampérométrie à -1700mV/C. vitreux menée sur le même élément du bras reliquaire de saint Bernard, en comparaison de l'aspect d'un tampon simplement rincé, à gauche sur le cliché et le tampon sali de la 1^{ère} chrono-ampérométrie, au milieu (a) et spectres de fluorescence X du tampon seulement rincé et du tampon utilisé pour la 2^{ème} polarisation (b).

Devant les résultats contradictoires obtenus suite à la polarisation cathodique d'une partie de la manche du bras reliquaire de saint Bernard avec le pinceau électrolytique, de nouveaux essais ont été menés sur la 2^{ème} partie de la manche (paume vers le bas). A noter qu'ici nous avons utilisé la 2^{ème} mousse ayant donné de bons résultats lors des essais précédents : la mousse PVFM AION®.

Mousse PVFM AION® sur le bras reliquaire saint Bernard

Une nouvelle fois le tampon a été taillé de telle façon à limiter le décalage du potentiel du max. du pic de réduction vers des valeurs trop négatives (hauteur limité et rainurage pour faciliter le positionnement des CE et ER). Les débits d'amenée et d'extraction de la solution sont respectivement 30 et 80mL/min. La voltammetrie linéaire cathodique réalisée montre à nouveau 2 pics de réduction (Fig. 106, tracé bleu). Les potentiels des max. des pics de la réduction $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$ sont quasiment les mêmes pour les deux tampons PVA ADW® (-1700mV/C. vitreux, tracé rouge) et PVFM AION® (-1800mV/C. vitreux).

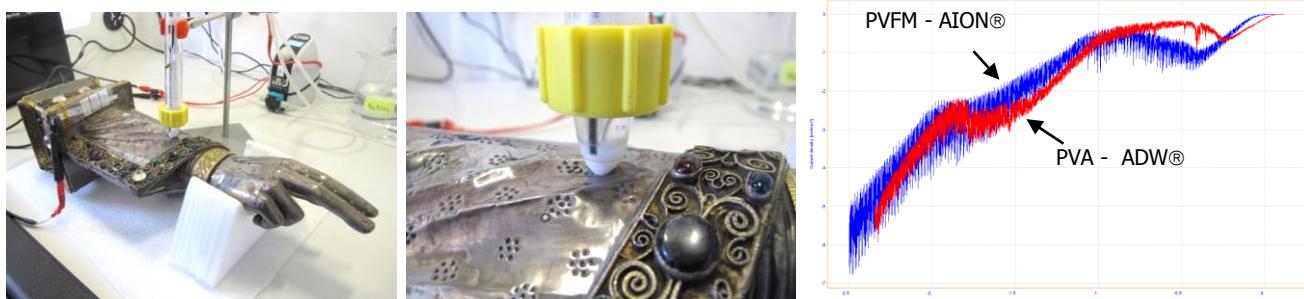


Fig. 106 : Définition des paramètres du traitement cathodique d'une partie de la manche du bras reliquaire de saint Bernard par voltammetrie linéaire cathodique avec tampon PVFM AION®.

Sur la base des résultats précédents, on a mené le nettoyage de cette nouvelle partie de la manche au potentiel de -1800mV/C. vitreux avec un générateur de courant, toujours avec le même tampon.

Le tampon utilisé se salit (coloration verdâtre) comme les tampons PVA ADW® précédents (Fig. 107a). Après analyse FRX, on constate que le tampon est pollué par des espèces Ag et Cu comme le montre le spectre de la figure 107b.

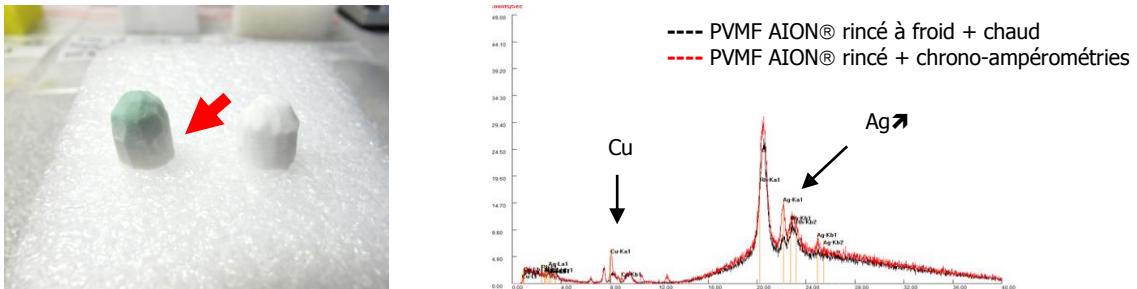


Fig. 107 : Aspect de surface d'un tampon PVFM AION® usagé lors de la 1^{ère} polarisation cathodique (voltammétrie suivie de chrono-ampérométries) menée sur un des éléments de la manche du bras reliquaire de saint Bernard, en comparaison de l'aspect d'un tampon simplement rincé (a) et spectres de fluorescence X du tampon rincé et du tampon PVFM AION® après polarisation (b).

Ainsi le tampon PVFM AION® semble se comporter de manière très proche de celle du tampon PVA ADW®. Pour confirmer ce résultat de nouveaux essais ont été menés avec un nouveau tampon PVFM sur différents éléments de la main du bras reliquaire de saint Bernard (majeur, paume et dos de la main). Comme on l'a vu précédemment ces plaques ont une composition sensiblement différente. A nouveau les débits d'amenée (30mL/min) et d'extraction (90mL/min) ont dû être réglés pour limiter l'épanchement de la solution et la taille du tampon est optimisée. La figure 108 montre les différentes zones testées.



Fig. 108 : Définition des paramètres du traitement cathodique sur plusieurs éléments de la main du bras reliquaire de saint Bernard par voltammetrie linéaire cathodique avec un tampon PVFM AION®.

Les tracés de voltammétries linéaires montrent 2 pics de réduction, le premier (à -100-200mV/C. vitreux) est attribué à la réduction $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}$ et le second (à -1400-1600mV/C. vitreux) à la réduction $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$ (Fig. 109). Il est intéressant de noter que les valeurs des pics de réduction sont moins négatives que pour la manche du même objet. L'absence de reliefs au niveau des plaques peut être à l'origine de ces résultats qui se rapprochent de ceux du pied de la monstrance.

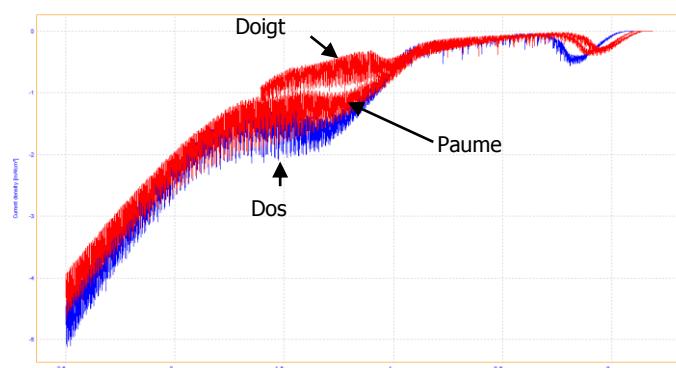


Fig. 109 : Tracés de voltammétries linéaires cathodiques avec tampon PVFM AION® sur plusieurs plaques de la main du bras reliquaire de saint Bernard.

Les plaques sont polarisées autour de -1400-1600mV/C. vitreux (Fig. 110a). A nouveau, on observe au terme du nettoyage de la main du bras reliquaire de saint Bernard une coloration verte du tampon (Fig. 110b) par rapport à un tampon non utilisé. Après analyse FRX, on constate une nouvelle fois que le tampon est pollué par des espèces Ag comme le montre le spectre de la figure 110c.

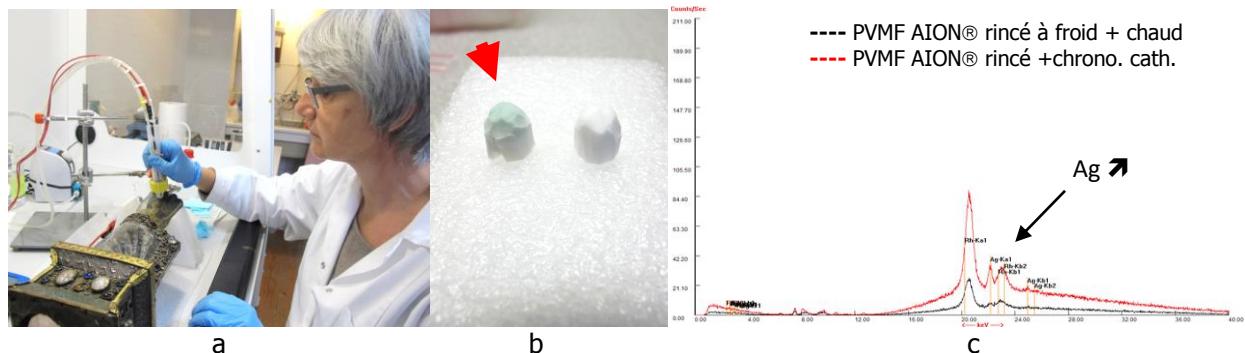


Fig. 110 : Chrono-ampérométries cathodiques à -1400-1600mV/C. vitreux des plaques de la main du bras reliquaire de saint Bernard – noter que les tubes de circulation de la solution et le câblage électrique ont été rendus solidaires rigidifiant ainsi la partie haute du pinceau électrolytique (a), aspect de surface du tampon PVFM AION® après polarisation par rapport à un même tampon simplement rincé et spectres de fluorescence X sur ces deux tampons (c).

Au terme de ces travaux, il apparaît que contrairement à ce qu'on a pu conclure lors des essais de pollution des tampons PVA ADW® menés sur la croix reliquaire de la Vraie croix, les tampons PVA ADW® mais également PVFM AION® se polluent à la fois durant les polarisations cathodique et anodique de plaques en argent fortement terni. Si le principe de pollution est aisé à comprendre lors de la polarisation anodique, il reste à être élucidé durant la polarisation cathodique (piégeage de l' Ag^+ et Cu^{2+} lors de la réduction d' Ag_2S en Ag ?).

Ne pouvant répondre à cette question avec les seules analyses par fluorescence X, nous avons confié un certain nombre des tampons étudiés précédemment à l'Institut de Chimie de l'Ecole d'Ingénieurs et d'Architectes de Fribourg (IC-EIAF) pour analyse complémentaire (Annexe 11). Ce travail a été réalisé par Amandine Yerly dans le cadre de son mémoire de Bachelor (Yerly 2013).

Campagne d'analyse de tampons PVA ADW® et PVFM AION® pollués à l'IC-EIAF

Ce travail a débuté par l'analyse de tampons dits PVA et PVFM non pollués par spectroscopie IR à Transformée de Fourier (IRTF)-réflexion totale atténuée qui a démontré que l'ensemble des tampons sont en fait des polyvinyl formal - PVFM (Annexe 12). Le PVFM est obtenu par réaction du PVA avec le formaldéhyde. La réaction n'est pas toujours totale. Si du PVA n'est pas transformé, le matériau semble plus sensible à la biodégradation et piège davantage les cations métalliques⁸, ce qui pourrait être le cas des tampons PVA – ADW® (« Eponge magique »).

⁸ <http://www.ameditech.com/medinfo/aboutpva.htm>

Les tampons pollués ont été analysés par spectrométrie d'émission optique couplée à un plasma inductif (ICP-OES). Les tampons ont subi un traitement préalable par minéralisation dans l'acide nitrique concentré au micro-onde. La méthode d'analyse utilisée a permis d'analyser 51 métaux. Seuls l'Ag et le Cu ont pu être détectés.

Des concentrations comprises entre 0 et 2,1 mg/L pour l'argent et de 0 à 0,8 mg/L pour le cuivre ont été trouvées dans les tampons colorés, les proportions augmentant lors des polarisations anodiques. En comparant les résultats obtenus pour les mousses ADW® et AION®, il apparaît qu'une majorité de tampons en mousse AION® analysés ont des concentrations en Ag et en Cu en-dessous du seuil de détection. A l'opposé les plus fortes pollutions par ces éléments métalliques se trouvent au sein des tampons réalisés en mousse ADW® (Fig. 111). Ces résultats semblent valider la présence d'une proportion plus importante en PVA dans la mousse ADW®.

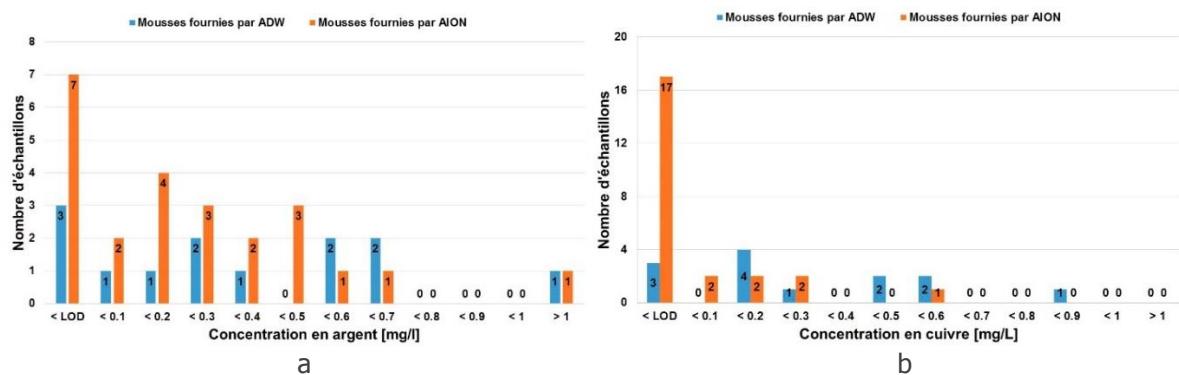


Fig. 111 : Comparaison des concentrations en argent (a) et en cuivre (b) dans les mousses ADW® et AION®, © Crédit A. Yerly.

Les solutions de traitement (nitrate de sodium tamponné) prélevées en association des tampons étudiés ci-dessus ont quant à elles été analysées par spectrométrie d'émission atomique à plasma microonde (MP-AES). Les concentrations obtenues sont de 0 à 10,2 mg/L pour l'argent et de 0 à 0,7 mg/L pour le cuivre, les proportions augmentant là encore lors des polarisations anodiques.

L'analyse des chlorures n'a pas pu être réalisée par chromatographie liquide ionique (ILC) car la forte concentration en nitrate de sodium contenue dans les solutions provoquait une saturation du détecteur et interférait avec le pic des chlorures. Le dosage par titrage potentiométrique (précipitation des chlorures par ajout d'une solution de nitrate d'argent) montre que la quantité de chlorures extraits est comprise entre 7 et 50 mg/L. Les espèces soufrées n'ont pas pu être analysées car les appareils mis à disposition ne possédaient pas les configurations requises pour réaliser ce dosage.

Les deux méthodes d'analyses des métaux mises en place sur l'ICP-OES ainsi que sur le MP-AES ont permis de démontrer la présence d'argent et de cuivre dans les mousses PVFM ainsi que dans les solutions de nitrate de sodium. Cette pollution métallique pourrait être la cause de la coloration des tampons apparaissant à la fois lors des polarisations cathodiques (lorsque des chlorures-détectés et des espèces soufrées-non détectées sont mises en solution) mais également anodique (où seuls des cations métalliques sont dissous). Une moins grande pollution étant observée avec la mousse PVFM de la marque AION®, c'est cette mousse qui est retenue pour la suite des essais.

Consignes de préparation de la mousse PVFM AION®

Comme on l'a vu dans les sections précédentes, le rinçage de la mousse PVFM AION® est essentiel avant son intégration au pinceau. Si celui-ci n'est pas réalisé correctement le tampon modifiera la réponse électrolytique de l'argent terni à la polarisation.

Dans cette section, nous précisons les conditions du rinçage de la mousse PVFM AION® dans de l'eau déionisée. Jusqu'à maintenant nous suivions un protocole recommandé pour la mousse PVA : rinçage à l'eau, si possible chaude, pendant une heure et les conseils d'AION®, fabricant de la mousse, qui recommande un très bon rinçage en eau déionisée.

Cet essai est mené sur 2 blocs de mousse rincés selon les deux protocoles décrits dans le tableau 6.

Matériaux	Protocoles de rinçage
	<p>-1h eau froide déionisée (200mL) suivi d'essorages par pression de la mousse dans la solution de rinçage et de rinçages intermédiaires sous eau courante déionisée.</p> <p>-1h eau chaude déionisée (200mL) suivi d'essorages par pression de la mousse dans la solution de rinçage et de rinçages intermédiaires sous eau courante déionisée.</p> <p>3 rinçages supplémentaires d'1h dans l'eau déionisée froide (200mL avec essorages par pression) et rinçages intermédiaires sous eau courante déionisée.</p>
Bloc2 : 70x35x15mm	<p>-5min. eau froide déionisée (200mL) et multiples essorages par pression pendant 5min.</p> <p>-Rinçage et essorages par pression sous eau courante déionisée.</p> <p>-Répétition (x5) des 2 étapes précédentes.</p>

Tab. 6 : Protocoles de rinçage testés pour les mousses PVFM AION®.

En ce qui concerne le 1^{er} protocole, le pH de l'eau déionisée après les 5 rinçages comme la transparence de la solution sont précisés dans le tableau 7 ci-dessous.

Protocole de rinçage	pH	Remarques
1.Eau déionisée froide	5.4	
Après 1 heure immersion + essorages par pression	3.3	Solution opaque
2.Eau déionisée chaude (200mL)	5.4	
Après 1 heure immersion + essorages par pression	4.6	Solution transparente
3.Eau déionisée froide	5.4	
Après 1 heure immersion + essorages par pression	4.6	Solution opaque
4.Eau déionisée froide	5.4	
Après 1 heure immersion + essorages par pression	5	Solution opaque
5.Eau déionisée froide	5.4	
Après 1 heure immersion + essorages par pression	5.4	Solution opaque

Tab. 7 : Suivi du pH lors du rinçage de la mousse PVFM AION® en eau déionisée selon le protocole 1. La mousse est soumise à des rinçages intermédiaires sous eau courante déionisée entre chaque étape.

Il semblerait qu'après 5 rinçages successifs d'1h entrecoupés de rinçages intermédiaires sous eau courante la mousse PVFM AION® soit débarrassée des composés fongicides qu'elle contient (pH reste inchangé). Durant toutes ces étapes la solution de rinçage s'opacifie sauf lorsque la solution est chaude (2^{ème} étape).

Pour ce qui est du rinçage selon le 2^{ème} protocole, le pH de l'eau déionisée après les 5 rinçages comme la transparence de la solution sont précisés dans le tableau 8 ci-dessous. A noter que nous n'avons travaillé ici qu'avec de l'eau froide.

Protocole de rinçage	pH	Remarques
1.Eau déionisée froide	5.6	
Après 5min. immersion + essorages par pression	3.4	Solution opaque
2.Eau déionisée froide	5.6	
Après 5min. immersion + essorages par pression	4.2	Solution opaque
3.Eau déionisée froide	5.6	
Après 5min. immersion + essorages par pression	4.7	Solution opaque
4.Eau déionisée froide	5.6	
Après 5min. immersion + essorages par pression	5.2	Solution opaque
5.Eau déionisée froide	5.6	
Après 5min. immersion + essorages par pression	5.4	Solution opaque

Tab. 8 : Suivi du pH lors du rinçage de la mousse PVFM AION® en eau déionisée selon le protocole 2. La mousse est soumise à des rinçages intermédiaires sous eau courante déionisée entre chaque étape.

Au bout d'une heure de rinçages successifs de 5min. en eau déionisée froide entrecoupés de rinçages intermédiaires sous eau courante déionisée, la mousse est débarrassée de ses composés fongicides. A noter que les solutions de rinçage s'opacifient systématiquement.

Le 2^{ème} protocole de rinçage étant plus rapide et tout aussi efficace, nous le retiendrons à l'avenir.

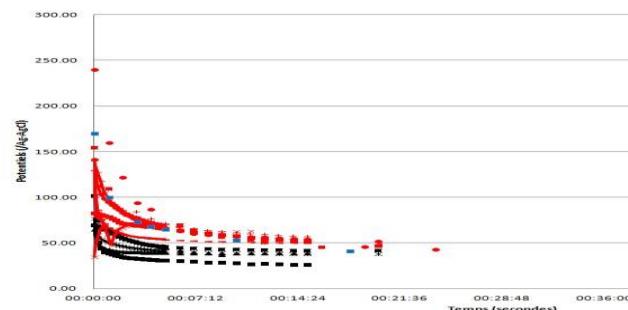
d.2. La nature des électrodes de référence

Electrode en carbone vitreux

Le pinceau électrolytique tel qu'il est pensé ne permet pas l'utilisation des électrodes de référence usuelles (Ag-AgCl). C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers d'autres matériaux. La tige de fibres de carbone employée au démarrage ne donnait pas des potentiels stables. Nous avons donc opté pour une tige en carbone vitreux Metrohm® non pas commercialisée comme électrode de référence mais comme anode. Son mode d'emballage est présenté sur la figure 112a. La figure 112b montre que le potentiel de cette électrode se stabilise après une quinzaine de minutes autour de 50mV/Ag-AgCl dans NaNO₃ tamponné.



a



b

Fig. 112 : Tige en carbone vitreux commercialisée par Metrohm® (a) et tracés Ecorr=f(t) pour cette électrode dans NaNO₃ tamponné (b).

Quels que soient les essais de polarisation menés avec cette électrode, nous avons vérifié en fin d'essai que le potentiel de départ était maintenu. Nous avons néanmoins souhaité valider ou non cette stabilité pendant les polarisations elles-mêmes. L'annexe 13 présente quelques travaux préliminaires à ce sujet. Ils semblent indiquer que :

- De légers décalages en potentiel apparaissent lorsque que le courant de polarisation cathodique augmente (dès $-0,5\text{mA/cm}^2$).
- En polarisation cathodique, ces décalages s'accentuent à partir de $-1000\text{mV/C. vitreux}$ et surtout au-delà de $-1500\text{mV/C. vitreux}$. Si entre -1000 et $-1500\text{mV/C. vitreux}$, les potentiels lus (tracés) sont légèrement moins négatifs que ceux réellement appliqués (max. 100mV), au-delà de $-1500\text{mV/C. vitreux}$, c'est l'inverse qui se produit.
- Il est difficile néanmoins d'attribuer les forts décalages en potentiel observés lors de certaines polarisations cathodiques et anodiques à l'instabilité de l'électrode au C. vitreux car les essais réalisés montrent des décalages équivalents bien que de moindre ampleur avec l'électrode de référence Ag-AgCl jugée stable.

Electrodes LIDA®

Un morceau d'électrode LIDA® nous a été fourni par la société Electro Chemical Services (ECS) de Saint-Genis-Pouilly (France). Cette société n'est que le revendeur en France des produits de la société de Nora (établie à Milan). Il s'agit d'une tige d' $1,5\text{mm}$ de diamètre en alliage Ti-Cu (36% Ti et 64% Cu) recouverte d'un oxyde mixte cristallin déposé afin d'allonger la durée de vie du matériau utilisé traditionnellement en anode dans des milieux très agressifs (chlorurés et très acides).

Ce matériau nous paraît d'autant plus intéressant qu'il demande un entretien minimum. Le morceau de tige reçu ayant été découpé à la cisaille, nous avons revêtu une des extrémités coupées avec de la résine époxy (Fig. 113a).

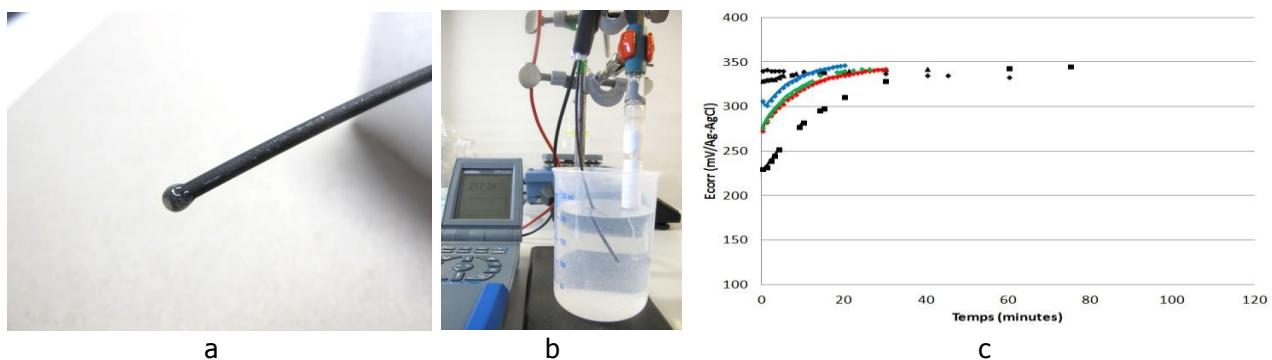


Fig. 113 : Tige en alliage Ti-Cu recouverte d'un oxyde mixte cristallin LIDA® (a), montage pour le suivi de $\text{Ecorr}=f(t)$ dans NaNO_3 tamponné (b) et tracé $\text{Ecorr} = f(t)$ (c).

Le suivi du potentiel de corrosion au cours du temps de cette électrode dans NaNO_3 tamponné montre qu'après quelques minutes le potentiel se stabilise autour de 350mV/Ag-AgCl (Figs. 113b et c). Un inconvénient de cette électrode est sa forme courbée qui impose son redressement pour l'insérer dans le pinceau. Cette action mécanique peut altérer l'oxyde mixte de surface. N'ayant pas les moyens d'évaluer ce risque, nous n'avons pas considéré cette électrode dans la suite de notre travail.

Nous nous sommes également intéressés à l'utilisation du tungstène oxydé mais les essais d'obtention de l'oxyde de tungstène n'ont pas été concluants (Annexe 14).

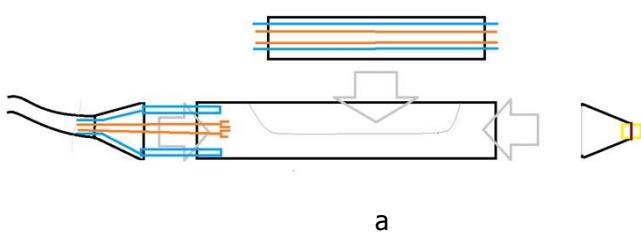
Aussi dans la suite seule la tige en C. vitreux a été utilisée comme électrode de référence avec un potentiel de 50mV/Ag-AgCl.

4. Collaboration avec EDANA : le 3^{ème} prototype

Ce partenariat a démarré par un premier travail pédagogique d'étudiants en bachelor de la HE-Arc Ingénierie. Deux groupes ont travaillé pour l'un sur l'optimisation du pinceau et pour l'autre sur la transportabilité du pinceau et de ses accessoires. Pour ces deux projets, un des soucis était d'améliorer l'ergonomie d'ensemble du pinceau et de ses accessoires afin de rendre le traitement de nettoyage le plus efficace et le plus confortable possible pour l'utilisateur.

Le groupe chargé du pinceau et de son optimisation ont proposé un nouveau mode d'insertion du piston dans l'enveloppe. Leur idée était d'utiliser le piston comme une cartouche que l'on insère par le côté du pinceau (Fig. 114a). Ce concept est intéressant, car il facilite le montage de l'ensemble. En revanche cela nous oblige à avoir des raccords hydrauliques et électriques coulissants. Aucun système hydraulique de ce type ne correspond aux contraintes d'étanchéité et de dimensionnement relatif au pinceau. Cette solution a été abandonnée pour ces raisons.

Le groupe chargé du transport du pinceau et de ses accessoires s'est concentré sur la transportabilité d'ensemble (éléments séparables, optimisation de l'encombrement, du poids, de la protection contre les chocs), l'installation et la désinstallation du système (montage efficace et rapide, sans risque de casse, connexions électriques simplifiées et adaptation à l'environnement de travail) et enfin la préparation simplifiée de l'électrolyte (optimisation du conditionnement des produits, facilité des mesures de contrôle). Ce travail a débouché sur un prototype de valise, qui une fois ouverte, est utilisable directement sur le plan de travail avec les éléments en position (Fig. 114b). L'autre nouveauté consiste à conditionner l'électrolyte dans des sacs plastiques utilisés en médecine pour les perfusions. Cette proposition est intéressante et sera probablement réutilisée par la suite.



a



b

Fig. 114 : Propositions de montage des éléments du pinceau électrolytique (a) et de réalisation de valise de transport du pinceau et du petit matériel associé (b), © Crédit EDANA.

Ce travail préliminaire nous a permis d'entamer des discussions sur l'ergonomie générale du pinceau, un aspect souvent oublié dans les outils développés spécifiquement pour le domaine de la conservation-restauration.

a. Premières réflexions autour du nouveau prototype

Au terme du travail préparatoire des étudiants, les résultats ont été jugés intéressants mais perfectibles notamment dans leur analyse de l'activité et leur faisabilité technique. Il est apparu, par ailleurs, qu'il était nécessaire de mieux analyser les besoins au travers de « situations de référence » afin de préciser les aspects liés à la gestuelle (ses variables et ses problématiques), aux fonctionnalités (évolutives) et au transport, etc. Sur la base de ces réflexions, nous avons porté notre attention sur le pinceau et son support, le câblage et le système de contrôle. Le transport de l'outil n'a pas été pris en compte, en partie du fait de nos réflexions non abouties sur le système de pompage. Le concept d'un kit – FabLab (voir le détail plus loin) a par ailleurs été approuvé. Ce nouveau travail entre l'équipe du projet Saint-Maurice et l'unité EDANA a bénéficié de fonds régionaux.

a.1. Identification des fonctionnalités du nouveau prototype

Le pinceau a été repensé dans son entier afin de réaliser un outil le plus adapté possible aux besoins. L'arborescence fonctionnelle (Annexe 15) a permis de recenser les questions sur lesquelles il était important de revenir et de proposer des solutions réalistes. L'état des lieux autour des quatre thèmes clefs, fonctionnement du pinceau, montage / démontage de celui-ci, sécurité de l'objet et entretien de l'appareillage, est présenté dans le tableau 9.

Fonctionnement du pinceau	
Questions soulevées	Solutions envisagées
1 Contrôle du potentiel.	Indicateur lumineux à l'aide d'un code de couleur (zone de potentiels inactive, active et dangereuse).
2 Manipulation du pinceau hors traitement.	Réalisation d'un support immédiatement accessible.
3 Mouvements facilités (déplacements et inclinaisons) du pinceau « trop rigide ». Accès aux zones de limites d'angles (Fig. 115a) et meilleure visibilité de la surface nettoyée (115b).	Longueurs plus importantes des câbles et des tuyaux de circulation de la solution, utilisation de matériaux souples et suppression de la bague de serrage de l'embout.
4 Adaptation à tout type de surface : reliefs de surface, surfaces plus ou moins grandes.	Embouts et tampons de forme adaptée.
5 Adaptation à tout type de matériaux : argents dorés ou non et de composition différente.	Paramétrage du générateur de courant.
6 Assurer un flux d'électrolyte réglable.	Pompes réglables.
7 Ajustement de la distance électrodes / surface de travail.	Garder le concept de piston avec volume de la cellule électrolytique adaptable et repenser les supports d'électrodes.
Montage /démontage	
Paramètres	Solutions envisagées
8 Entièrement démontable.	Proposer un kit avec assemblages simples et mode d'emploi.

Sécurité de l'objet	
Paramètres	Solutions envisagées
9 Gestion de l'épanchement.	Piston / joint étanches / tampons de diamètre adapté et chiffon pour essuyer la surface du métal.
10 Limitation de la pollution du tampon.	Tampon interchangeable.
11 Branchement sûr des câblages.	Code de couleur.
12 Empêchement des courts-circuits.	Butées avant les électrodes pour empêcher le contact avec la surface de l'objet.
Entretien de l'appareillage	
Paramètres	Solutions envisagées
13 Changement des tampons.	Fabrication simplifiée des tampons et système de fixation de ceux-ci dans l'embout sûr et facilité.
14 Remplacement des pièces.	Pièces conventionnelles, fabrifiables par un restaurateur ou par une structure accessible, pièces de rechange nécessaires fournies.
15 Système facilement rinçable.	Remplacement de l'électrolyte par de l'eau déionisée.

Tab. 9 : Questions soulevées par le pinceau dans son état actuel et solutions envisagées.

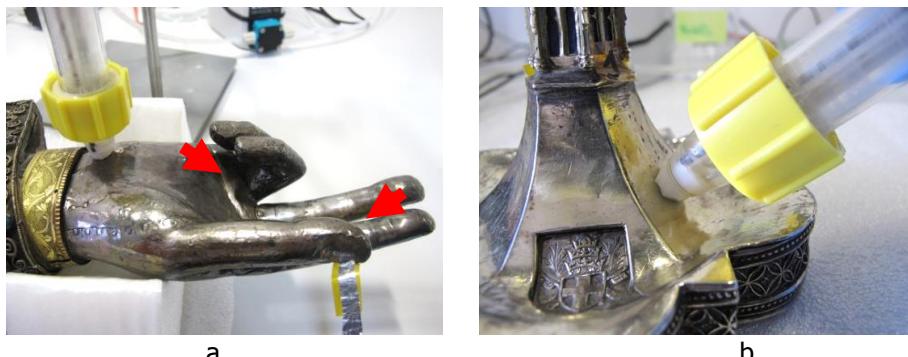


Fig. 115 : Zones de limites d'angles (indiquées par les flèches) (a) et bague de serrage limitant l'accès visuel aux surfaces nettoyées (b).

a.2. Situations de référence

L'observation de situations de référence est une technique de conception ergonomique permettant d'identifier les caractéristiques de l'activité future probable dans laquelle l'outil devra s'intégrer. Il s'agit d'étudier des situations où tout ou une partie des fonctions qui devront être assurées par le futur système sont actuellement assurées sous une autre forme (exemple: situation existante en début de projet, produits parents, dispositifs utilisés dans le même domaine, etc.). Analyser ces situations de référence, permet d'identifier les paramètres de conception du futur dispositif mais aussi de retenir des solutions potentielles pertinentes.

Ecole d'art de La Chaux-de-Fonds

Antonio Marchese, bijoutier et professeur à l'école d'art de La Chaux-de-Fonds, utilise un petit appareil relativement répandu chez les bijoutiers : La Rhodinette® (Fig. 116). Cet outil est muni d'une électrode plantée dans un feutre afin de déposer des couches métalliques par galvanisation sur de petites surfaces (soudure, réparation, défauts ou petits objets). Le dépôt atteint une épaisseur de 0.1 - 0.2 μm ⁹.

⁹ Informations supplémentaires disponibles sur le site du fabricant: <http://www.wieland-edelmetalle.de>

Bien que l'objectif du bijoutier soit différent du nôtre (décapage puis nouvelle déposition galvanique), on observe des pratiques et des gestes proches de ceux d'un conservateur-restaurateur, à savoir des micro-balayages avec appui digital. Par ailleurs, l'entretien mené avec A. Marchese a permis de valider que le confort de prise en main de ce type d'outil est directement influencé par le niveau de flexibilité (ou pas) des câblages. Celui de la Rhodinette® est en ce sens une référence notamment pour le bras qui accompagne les fils (Fig. 116b). L'observation et l'entretien étendus aux autres outils utilisés dans le métier a permis d'identifier les types de gainage des câbles les plus opportuns dans la profession.

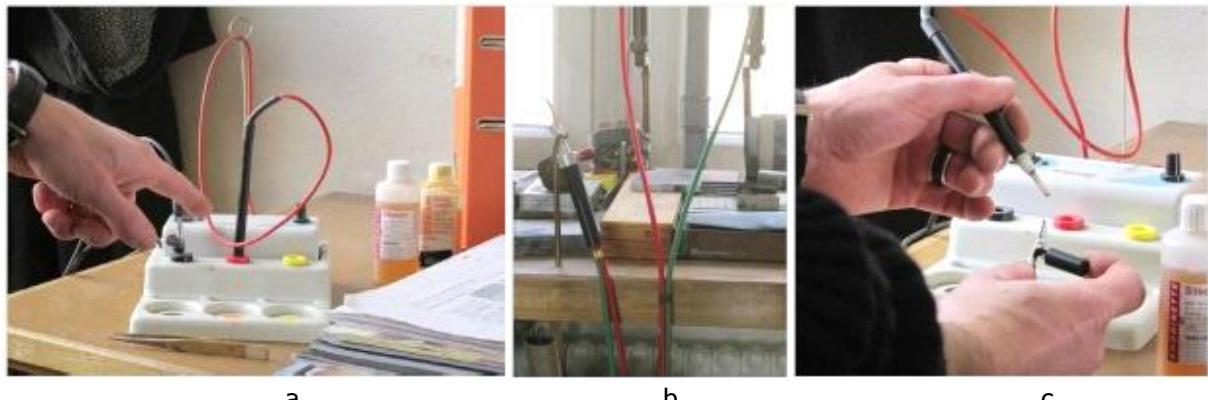


Fig. 116 : Etapes d'utilisation de la rhodinette®. L'outil sur son support (a), bras d'accompagnement (b) et appréciation de la flexibilité du câblage (c), © Crédit EDANA.

Stéphane Crevat – Lyon

Stéphane Crevat, conservateur-restaurateur indépendant installé sur Lyon et membre de la commission scientifique du projet Saint-Maurice, a lui aussi développé son propre outil de galvanisation à partir d'un matériel du commerce. Il utilise pour cela la coque d'un feutre artistique et a confectionné sur la base d'une lamelle en métal une électrode permettant de faire passer le courant nécessaire à la déposition d'or ou autres substances (Fig. 117). Ce dispositif a l'avantage de permettre le changement facile et rapide des divers embouts de feutre, ce qui lui permet d'alterner les substances et les tailles de feutres selon l'objet à traiter. Pour cette activité, les embouts plus denses sont selon lui plus précis que les souples. Toutefois, S. Crevat admet que la prise en main est perfectible, notamment parce que la coque utilisée est relativement petite et les connexions électriques fragiles.



Fig. 117 : Etapes de montage de l'outil de galvanisation mis au point par S. Crevat, © Crédit EDANA.

Le laboratoire utilise depuis 2007 deux types de pinceaux électrolytiques qui se rapprochent davantage des applications souhaitées dans le cadre du projet Saint-Maurice (Fig. 118). Ces deux versions, déjà présentées dans les rappels bibliographiques (Figs. 7 et 8), sont rappelées ci-dessous:

- **Version 2007** : utilisation d'un gélifiant naturel pour l'électrolyte (Agar-Agar) et un réservoir d'approvisionnement d'eau au goutte à goutte (version améliorée)
- **Version 2012** : avec externalisation de l'électrode de référence au moyen d'un fil de coton imbibé de l'électrolyte.

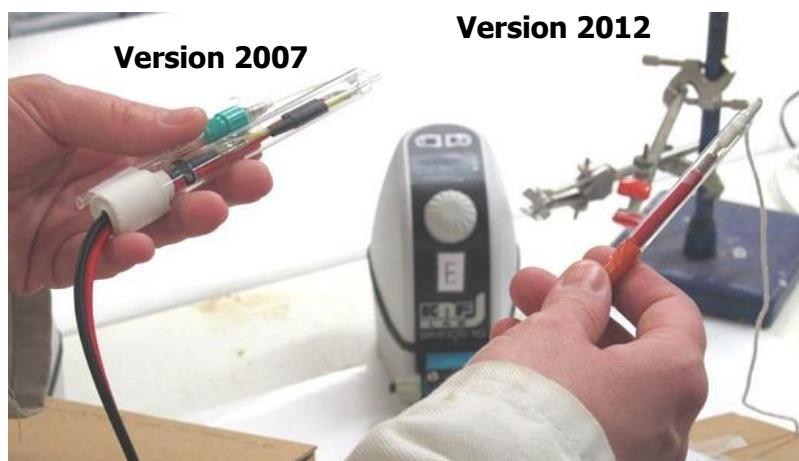


Fig. 118 : Aperçu des deux versions de pinceau électrolytique utilisées à Arc'Antique, © Crédit EDANA.



Fig. 119 : Utilisation de la version 2012 du pinceau Arc'Antique, © Crédit Arc'Antique.

L'observation d'usage de la version 2012 a montré que le dispositif conçu par Arc'Antique nécessite la capacité à utiliser simultanément les deux mains sur deux tâches différentes (l'une imbibant le fil de coton, l'autre soutenant le pinceau, Fig. 119). Ce qui semble toutefois intéressant sur ce dispositif est la finesse du câble, permettant une grande flexibilité des mouvements ainsi que sa légèreté permettant à l'utilisateur de compenser les efforts de la main qui maintient en prenant de l'autre le haut du pinceau.

Il est à noter que le problème de visibilité du tampon à la surface des matériaux à traiter n'est pas toujours critique pour le laboratoire Arc'Antique qui s'intéresse au pinceau électrolytique pour des traitements de longue durée et en mode statique : pièces en plomb et/ou en alliage cuivreux sujettes à une corrosion active (Fig. 120). Toutefois le pinceau doit pouvoir agir localement. Dans ce cas un meilleur dégagement visuel de la tête du pinceau est nécessaire, tout comme un bon renouvellement de l'électrolyte (chlorures évacués en permanence).

¹⁰ Autre partenaire du projet Saint-Maurice et membre de la commission scientifique.

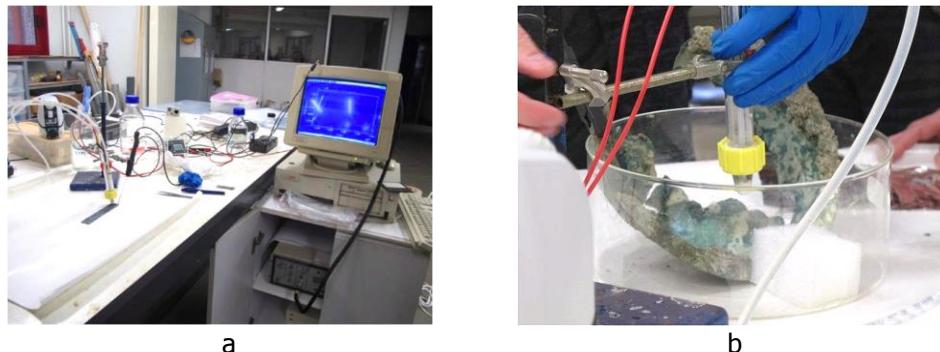


Fig. 120 : Utilisation du pinceau électrolytique de la HE-Arc CR pour des tests de stabilisation de la corrosion active sur des plaques de plomb (a) et des alliages cuivreux (b), © Crédit EDANA.

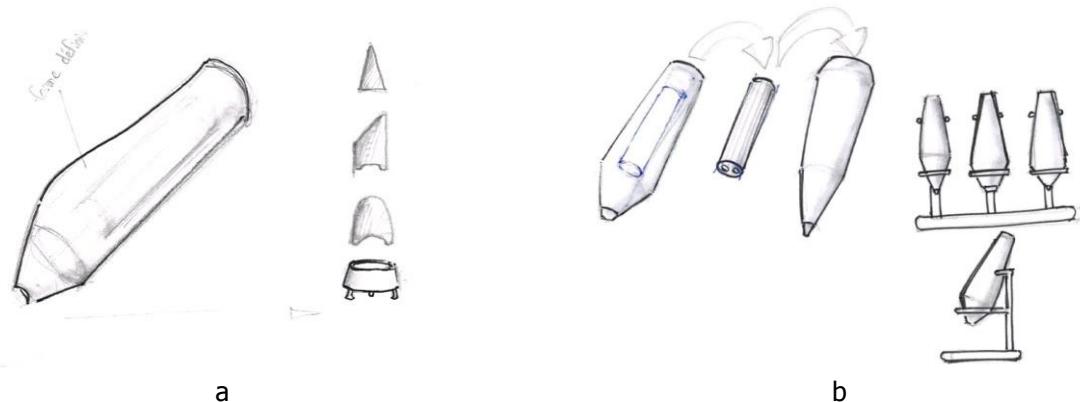
De manière générale, les observations menées dans ces différents univers professionnels nous ont permis de mieux comprendre les gestuelles et logiques des outillages accompagnant les opérateurs, et plus particulièrement les conservateurs-restaurateurs, et sur lesquelles il est important de se référer pour ne pas provoquer de perturbation ou de nouvel apprentissage. Par ailleurs, elles nous ont permis de mettre en lumière une compétence qui se retrouve chez ces professionnels : la capacité à confectionner des outils ad hoc utilisant des ressources diverses afin de traiter de manière spécifique les objets sur lesquels ils travaillent. Cette constatation nous a permis de valider le concept d'un pinceau électrolytique réalisé en FabLab (voir plus loin), permettant de relier l'univers des conservateurs-restaurateurs et celui de ces ateliers de co-création et de prototypage rapide.

b. Premiers concepts

b.1. Enveloppe et prise en main

Les premières observations se sont particulièrement focalisées sur la prise en main et la modularité nécessaire en termes de changement de tampon et d'électrodes. Par ailleurs, l'observation de l'activité menée avec le prototype initial du pinceau a mis en exergue la nécessité d'un dégagement visuel pour que les professionnels puissent se concentrer sur l'objet à traiter. Les premières ébauches réalisées par l'équipe EDANA ont donc proposé différents concepts tenant compte de ces premières analyses :

- **Pinceau 1** : enveloppe fixe avec embout variable (Fig. 121a)
- **Pinceau 2** : enveloppes variables (Fig. 121b)
- **Pinceau 3** : enveloppe fixe, grips et embouts variables (Fig. 121c)
- **Pinceau 4** : enveloppe fixe et grips variables (Fig. 121d)



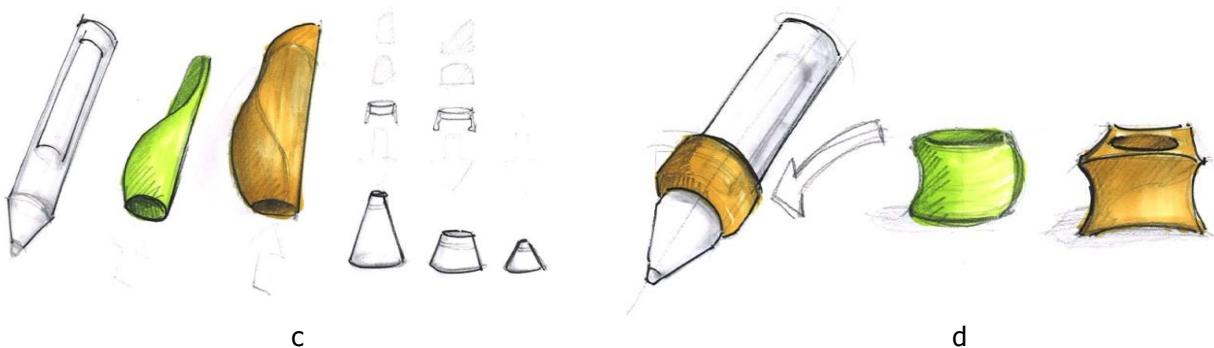


Fig. 121 : Différentes options de prise en main du pinceau proposées, © Crédit EDANA.

L'option 3 (Fig. 121c) est apparue comme étant la plus prometteuse car nous offrant le plus de liberté dans la forme et l'interchangeabilité. Comme nous le verrons plus tard, cette idée de pouvoir modifier la partie préhensive du pinceau sera partiellement conservée lors de la réalisation de l'enveloppe du pinceau par découpe laser.

b.2. Le système de contrôle des potentiels

Lors des travaux réalisés avec le précédent prototype, l'analyse ergonomique de l'activité a permis de mettre en valeur les charges cognitives complexes en jeu lors de l'usage du pinceau. En particulier, nous avons observé l'importance pour le conservateur-restaurateur de rester concentré sur l'objet traité pour éviter que l'électrolyte ne s'épanche et vérifier parallèlement la valeur du potentiel appliqué (traitement avec générateur de courant). La valeur numérique affichée sur le multimètre est très instable et il convient d'adapter en conséquence le potentiel appliqué par l'alimentation stabilisée.

Pour que le conservateur-restaurateur puisse focaliser son attention sur l'objet, un signal d'alarme a été envisagé pour avertir l'utilisateur que les potentiels appliqués ne sont plus optimaux (soit trop faibles, le nettoyage ne se réalise pas soit trop élevés, le traitement peut être dangereux pour l'objet). L'option d'un signal sonore a été rapidement écartée de par la gêne que pouvait occasionner un son intempestif alors que l'utilisateur est concentré sur son traitement. La solution d'un signal lumineux a été rapidement retenue, d'une part parce que ce type de signal provoque moins de stress qu'un signal sonore, d'autre part parce qu'il permet, au travers des variations dans l'intensité lumineuse, la couleur ou la fréquence (continue ou clignotement), de véhiculer plusieurs types d'information (Fig. 122).

L'option ③ ci-dessous de système de contrôle porté par l'opérateur, au bracelet et donc séparé du pinceau lui-même, n'a pas été validée du fait du risque de ne pas utiliser ce système dans la pratique. A terme on s'est orienté vers un système de contrôle intermédiaire entre celui intégré au pinceau (②) et un autre externe ① mais simplifié car ne comprenant qu'un voyant lumineux pouvant prendre plusieurs couleurs.

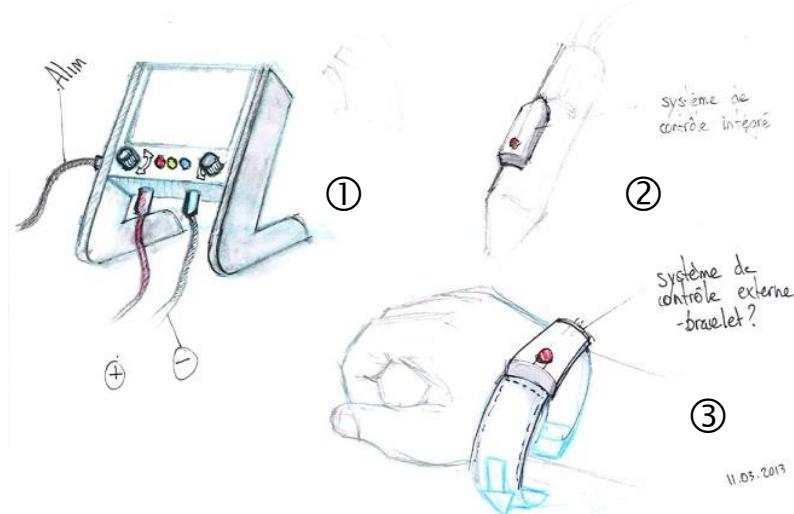


Fig. 122 : Options de réalisation d'un système de contrôle du potentiel appliqué, © Crédit EDANA.

Le système de contrôle conçu par l'équipe EDANA et le FabLab de Neuchâtel (voir plus loin) comprend la fonctionnalité d'un voltmètre sur lequel on peut paramétriser des plages de valeurs au sein desquelles la réduction est contrôlée. Une LED RGB, montée sur ce boîtier est commandée en fonction des potentiels appliqués. Trois zones ont été délimitées correspondant chacune à un code couleur :

- **Bleu** : potentiels inférieurs au potentiel provoquant la réaction désirée (zone inactive),
- **Vert** : potentiels correspondants à la réaction désirée (zone active),
- **Rouge** : potentiels supérieurs aux potentiels de la réaction désirée (zone dangereuse).

Le système de contrôle est fabriqué autour d'un circuit imprimé open-source, le système « Arduino® »¹¹ (Fig. 123). Cette carte est équipée d'un microcontrôleur qui peut être programmé pour effectuer les tâches voulues.



Fig. 123 : Vue de la carte imprimée et du microcontrôleur Arduino, © Crédit Arduino Software.

Ce composant se prête à la fabrication d'un voltmètre avec écran, plage de valeurs programmables et signal d'alarme lumineux. Une fois les composants reliés et la programmation terminée, un boîtier a été fabriqué par découpe laser afin d'intégrer le tout (Fig. 124).

¹¹ <http://www.arduino.cc/>



Fig. 124 : Le système de contrôle du potentiel appliqué dans son boîtier, © Crédit EDANA.

L'appareillage se branche sur le secteur et est muni d'un écran affichant la différence de potentiel entre deux matériaux, à savoir ici l'électrode de travail (l'objet) et l'électrode de référence. A côté de l'affichage, un bouton unique permet de régler le minimum et le maximum de la plage de valeurs considérée comme optimale. Par une pression sur ce bouton, on met en surbrillance la valeur min. située en bas à gauche de l'écran. Il suffit ensuite de tourner ce même bouton pour définir la valeur désirée. Par une nouvelle pression, la valeur est enregistrée et cela surbrille par la même occasion la valeur max. On réitère la manipulation précédente pour régler le potentiel maximum. Par une nouvelle pression on valide les réglages. La LED va ensuite être commandée selon ces paramètres et afficher le code couleur correspondant à chaque zone.

b.3. Matériel FabLab

Avant d'initier la conception du nouveau pinceau, il est nécessaire de décider du type de production et de distribution que l'on désire. Le domaine de la conservation-restauration est considéré comme un marché de niche. Il n'est donc pas intéressant de concevoir cet outil en utilisant des techniques de fabrication de pièces de séries, complexes et coûteuses comme l'injection plastique ou la fabrication CNC (Computer Numerical Control) de pièces métalliques. Pour être en adéquation avec l'approche pragmatique du domaine, il est plus réaliste de fabriquer un outil que les conservateurs-restaurateurs peuvent s'approprier et modifier en fonction de leurs besoins. Il nous est donc apparu primordial de fabriquer un pinceau totalement démontable, fabriqué avec des méthodes à la portée des conservateurs-restaurateurs afin qu'ils puissent re-fabriquer des pièces, apporter d'éventuelles améliorations ou ajustements aux utilisations spécifiques qui peuvent en être faites.

Après réflexion, il a été décidé d'utiliser des techniques de fabrication communément employées dans ces lieux particuliers de prototypage rapide : les FabLab. Ce type de structures met à disposition, selon des tarifs forfaits, des machines pilotées par ordinateur (impression 3D, découpe laser, fraiseuse numérique,...) permettant à tout opérateur de réaliser lui-même son projet. La structure FabLab préconise le partage des connaissances lié aux moyens de production disponibles. Bien que sophistiquées, les compétences nécessaires à l'utilisation de ces machines sont aisément accessibles aux conservateurs-restaurateurs. Ces structures FabLab sont en constante évolution et on les retrouve dans de nombreux pays. Lorsque l'utilisateur souhaite modifier son outil, il lui suffit de réaliser un dessin 2D ou 3D sur ordinateur et ensuite de se rendre dans le FabLab le plus proche de chez lui. Il peut alors réaliser ses nouvelles pièces avec l'aide des utilisateurs du FabLab.

Les contraintes techniques imposées par ce type de fabrication modifient complètement le processus de conception du pinceau électrolytique et par là même le produit fini. L'outil final sera uniquement construit à partir de pièces fabriquées en découpe laser et impression 3D (Figs. 125 et 126) et fournitures « standards » du commerce (ex. électrode, visserie, etc.). Les formes tout comme les matières sont imposées par le parc de machines à disposition. Ainsi la technologie d'impression 3D la plus répandue peut fabriquer des pièces en acide polylactique (PLA) ou en acrylonitrile butadiène styrène (ABS).

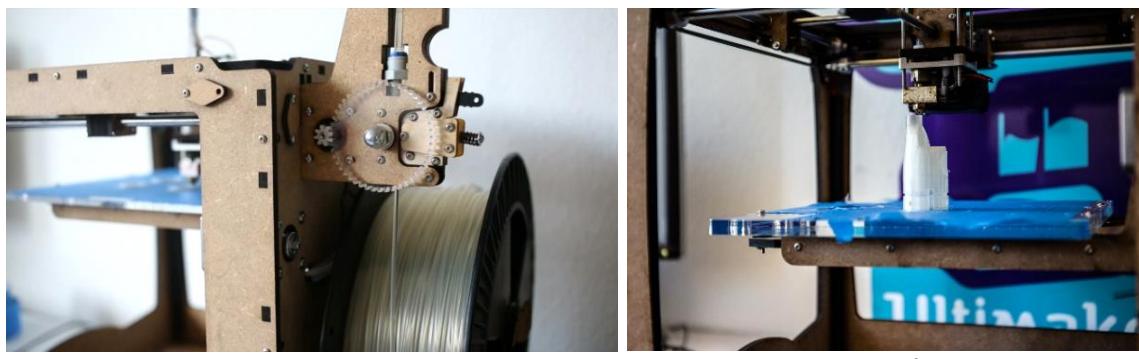


Fig. 125 : Impression 3D par technologie FDM au FabLab de Neuchâtel. Détail du système d'alimentation du matériau polymère (a) et de la buse en action (b), © Crédit FabLab.

Le domaine de l'impression 3D (ou additive manufacturing) recouvre une large palette de technologies différentes. La technologie la plus accessible consiste à déposer de la matière fondue couche par couche (technologie FDM – Fused Deposition Modeling) à partir d'un composé polymère fourni en fil (Fig. 125a) guidé jusqu'à la buse (Fig. 125b). Cette technologie est présente dans tous les FabLabs. Elle a donc naturellement été choisie pour la fabrication de la plupart des pièces imprimées du pinceau. Les paramètres influant pour cette technologie sont définis par la précision de positionnement de la buse, la taille de celle-ci et l'épaisseur minimum de chaque couche qu'il est possible de déposer (en général de l'ordre de 0.1mm). Le FabLab de Neuchâtel utilise l'Ultimaker®, une machine performante dans la gamme des imprimantes 3D « tout public ».

Pour ce qui est de la découpeuse laser, la gamme est plus étendue. Ce procédé permet la découpe de pièces de manière précise. La vitesse d'exécution étant plus grande que l'impression 3D, elle permet la fabrication d'éléments en petite série. Depuis la création de fichiers (plans de découpe) jusqu'à l'utilisation concrète de la machine le processus reste très accessible.



Fig. 126 : Vue de la découpeuse laser Trotec Speedy 300 et découpe en cours sur une plaque en polyéthylène (PE), © Crédit FabLab.

Le laser faisant fondre ou brûler localement la matière, il est nécessaire d'évacuer les gaz et fumée à l'aide d'un extracteur d'air équipé de filtre en charbon actif. Le risque lié à l'inflammabilité dépend du matériau découpé et de son épaisseur. La puissance du laser ainsi que la vitesse de coupe sont donc réglés en conséquence. Une arrivée d'air comprimé à l'endroit où le laser se focalise évite que la matière ne prenne feu trop facilement.

Les matériaux découpés vont du papier au bois, en passant par les plastiques, les restrictions étant peu nombreuses. Citons toutefois le polychlorure de vinyle (PVC), matériau chloré, qui ne peut être découpé à cause des gaz toxiques qu'il dégage. De plus, il n'est en général pas possible de découper du métal à moins d'utiliser une source laser suffisamment puissante.

c. Développement du nouveau prototype

Sur la base des réflexions / données précédentes, un nouveau prototype a été réalisé. La reformulation de la demande après les observations et entretiens et le parti pris d'une fabrication FabLab ont permis de compléter les paramètres auxquels devait répondre le pinceau, et surtout de les hiérarchiser comme suit :

- Le micro-ajustement de la hauteur du piston
- L'insertion / l'enlèvement aisés des électrodes
- Le montage / démontage aisés des tampons et/ou embout
- La transparence de la chambre électrolytique.

Au niveau du piston, les problèmes posés par les précédentes versions du pinceau nous imposaient d'optimiser les systèmes de porte-électrodes et les connexions électriques à l'extrémité supérieure du pinceau. La figure 127 ci-dessous propose un concept plus abouti du pinceau.

c.1. Conception de la première maquette

Une première maquette de l'enveloppe du pinceau a été fabriquée par impression 3D afin d'une part de créer une morphologie de prise en main relativement neutre, quoique répondant à l'exigence d'un dégagement visuel, et allant vers un meilleur accès aux limites d'angles. Cette première morphologie dite neutre a été pensée pour être testée avec les utilisateurs (atelier de l'abbaye de Saint-Maurice, laboratoire Arc'Antique et atelier S. Crevat) et permettre ainsi d'identifier les besoins d'une prise en main ergonomique. D'autre part cette maquette devait permettre de tester les premières pistes de solution quant à la contrainte fonctionnelle d'accès aux électrodes et de micro-ajustement de la hauteur du piston. Ce premier test a permis également de voir les possibilités de l'imprimante 3D disponible au FabLab de Neuchâtel à savoir l'Ultimaker®. Nous avons travaillé avec du PLA pour nos tests. Etant satisfaits du résultat, nous avons décidé de continuer avec ce matériau pour la suite de la conception.

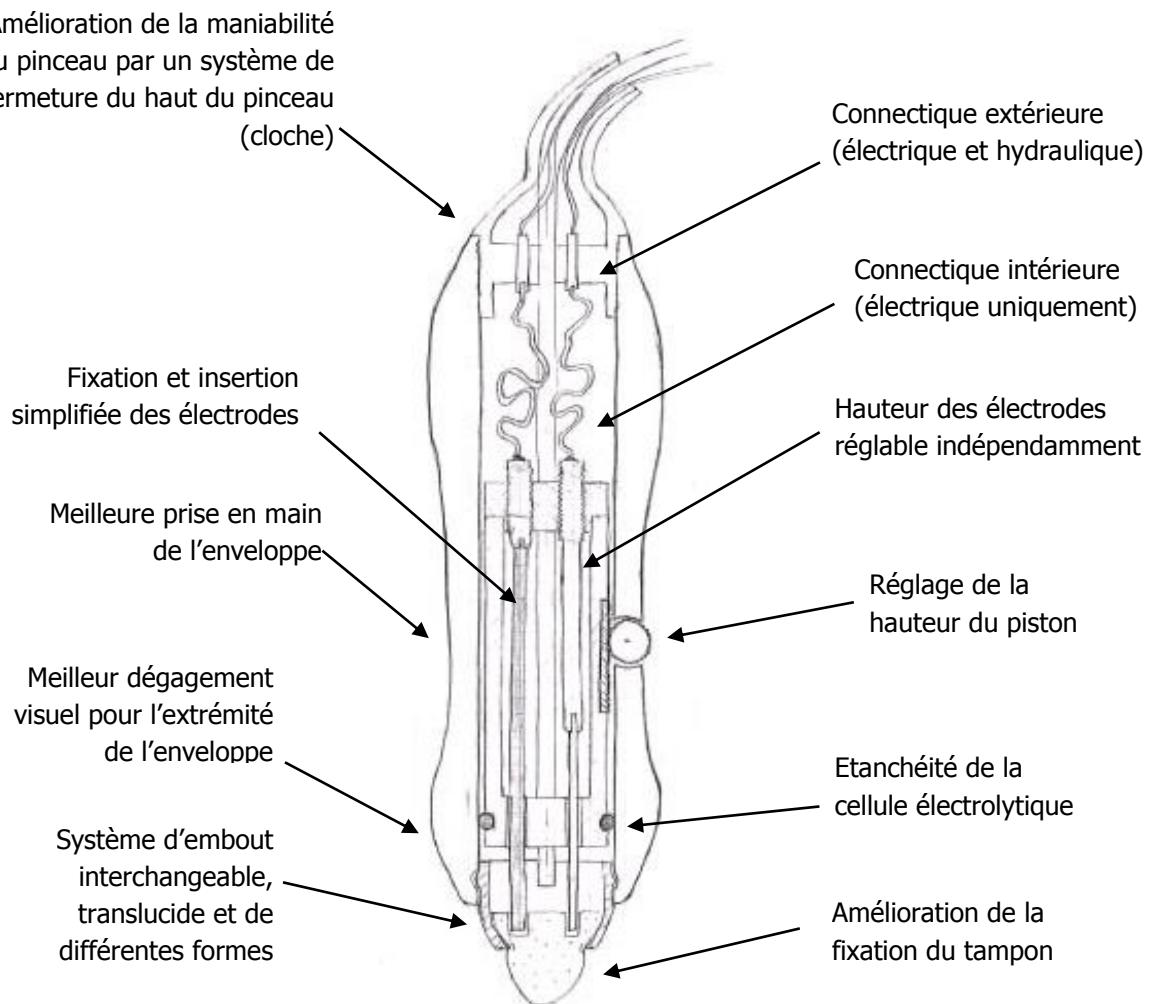


Fig. 127 : Croquis légendé de fonctionnalités et améliorations envisagées pour le nouveau prototype.

Cette première impression a conduit à l'obtention d'un profil sans l'encombrement de la bague de serrage. Deux maquettes ont été imprimées en proposant deux systèmes de fixation réglables de l'embout dans l'enveloppe. Le premier profil utilise un embout crénelé s'insérant dans une enveloppe incisée en corolle (principe du cutter, figure 128a).



Fig. 128 : Vue des deux premières maquettes obtenues en impression 3D, © Crédit EDANA.

Pour le second profil, le montage et le réglage consistent en un système de crans et un frein à levier à ressort (Fig. 128b). L'extrémité du frein, contrainte par un ressort, vient presser entre des crans pratiqués sur le diamètre de l'embout. En appuyant sur le levier, on libère cette pointe ce qui permet de faire coulisser l'embout (Fig. 129).

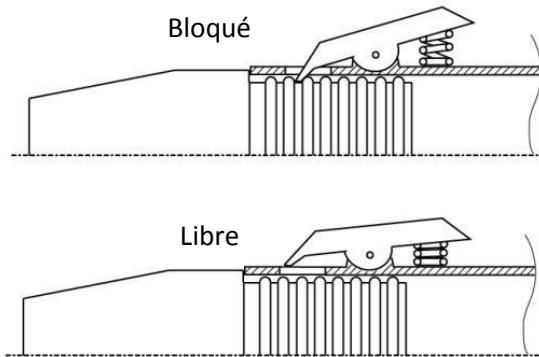


Fig. 129 : Vue du deuxième profil.

Le premier profil n'étant pas concluant pour des raisons techniques, c'est sur la base du deuxième profil que l'équipe d'EDANA a effectué ses observations. La maquette est conçue de manière à pouvoir accueillir le piston et le câblage du prototype 2, ce qui permet de simuler le poids et l'encombrement d'une manipulation réelle (Fig. 130).

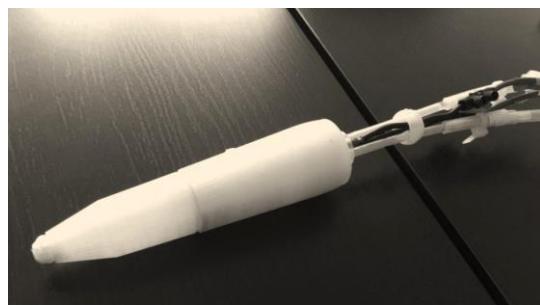


Fig. 130 : Deuxième profil muni du piston du prototype 2 et du tampon en PVFM AION®, © Crédit EDANA.

c.2. Essais de prise en main par les utilisateurs

Les essais de prise en main de cette maquette ont été réalisés chez les utilisateurs déjà mentionnés : atelier de restauration de l'abbaye de Saint-Maurice, laboratoire Arc'Antique et atelier S. Crevat. L'objectif était de recueillir leurs impressions quant aux possibilités offertes par la maquette et sa prise en main. Tour à tour, les personnes concernées ont manipulé le prototype 2 et la maquette nouvellement réalisée afin d'observer les prises en main et collecter leur avis critiques sur les deux modèles proposés.

Atelier de restauration de l'abbaye de Saint-Maurice



Fig. 131 : Prises en main à l'atelier de restauration de l'abbaye de Saint-Maurice, © Crédit EDANA.

Laboratoire Arc'Antique



Fig. 132 : Prises en main au laboratoire Arc'Antique, © Crédit EDANA.

Les prises en main sont quasiment similaires à l'atelier de restauration de l'abbaye de Saint-Maurice et au laboratoire Arc'Antique (Figs. 131 et 132), qu'elle que soit la version du pinceau utilisée. La morphologie de la maquette ne semble pas influencer la préhension, dictée par l'activité et non la forme du pinceau.

Comme l'indique la figure 133, ces observations sont moins vraies à l'atelier S. Crevat ou la préhension de la nouvelle maquette est particulière.

Atelier S. Crevat

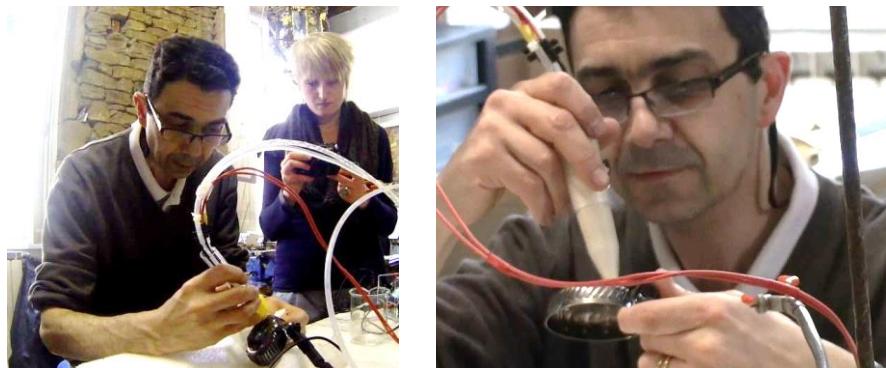


Fig. 133 : Prises en main à l'atelier S. Crevat, © Crédit EDANA.

Les empreintes de préhension de la maquette réalisées en pâte FIMO® ont permis de confirmer que la prise en main du pinceau (en simulation de nettoyage) est digitale, souvent avec les doigts index, majeur et annulaire en alignment (Fig. 134). Cette prise d'empreinte montre que la prise en main n'est pas celle d'un pinceau, ni d'un stylo, mais bien celle adaptée à l'activité de nettoyage, semi-statique et en angle vertical. De ce fait peu d'outils de référence sont utilisables.



Fig. 134 : Empreintes de préhension du prototype du pinceau en pâte FIMO®, © Crédit EDANA.

Il ressort de l'ensemble des essais réalisés les constatations suivantes :

- La notion de confort de la prise en main est toujours associée à la rigidité des câblages. Il est donc important de pouvoir travailler cet aspect sur le futur pinceau.
- Confirmation de la nécessité d'avoir un meilleur dégagement visuel, un accès facilité aux zones de limites d'angles avec possibilité d'un nettoyage de surfaces plus amples (exemple: les châsses).
- Les postures maintenues de la main doivent être naturellement compensées par le changement de prises en main que doit faciliter le futur pinceau. La maquette est apparue très légère sur sa partie avant, ce qui provoque une gêne pour les utilisateurs, d'autant plus que le poids se situe à l'arrière à cause des fils. L'équilibrage est donc un critère important.
- Positionnement adapté de l'objet et non de la main qui tend à rester statique. Ce schéma n'est pas nécessairement une constante dans l'usage du pinceau électrolytique. Tout dépend de la taille des objets traités.
- Les essais avec la maquette (sans bague de serrage) permettent un dégagement visuel validé par tous les utilisateurs. On observe par ailleurs que les prises en main avec la maquette se font plus sur le haut, posture plus appréciée pour la précision et accès aux recoins de l'objet. Une des hypothèses de cette prise en main par le haut est la nécessité de compenser le poids des câbles.
- Mouvement de balayage par micro-gestes du poignet et des doigts
- Diamètres adaptés du prototype et de la maquette : même pour les utilisateurs qui ont l'habitude de travailler avec des pinceaux fins.
- D'un point de vue biomécanique, le pinceau doit permettre le changement de :
 - main (mains gauche et droite indépendamment utilisées),
 - postures (position bras, avant-bras) qui varient selon l'objet et la nécessité d'appuis (un appui d'avant-bras serait intéressant à l'atelier de l'abbaye),
 - prises en main : proches de l'embout, vers le haut, avec différents angles, et mini rotations (Fig. 135).

Ces changements sont des phénomènes naturels de compensation au maintien statique des postures.

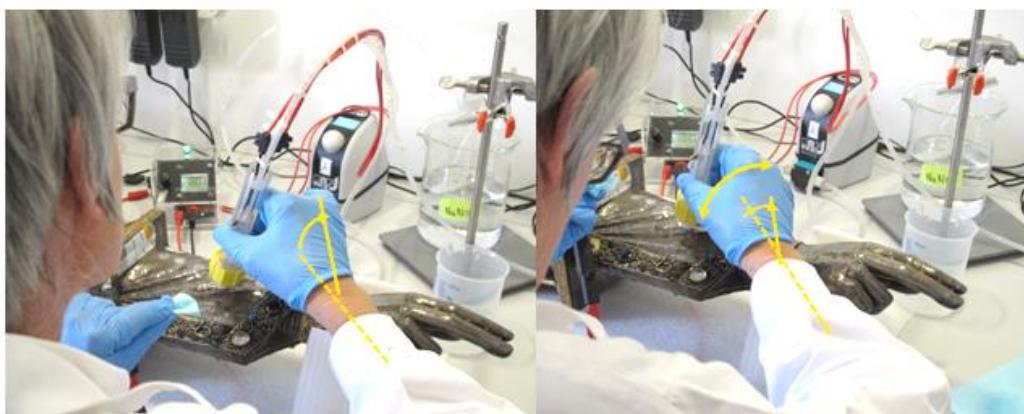


Fig. 135 : Mouvements en mini-rotations lors de la manipulation du prototype de pinceau afin de compenser le maintien statique des postures, © Crédit EDANA.

c.3. Essai du système de contrôle du potentiel

Le système de contrôle de potentiel a été lui aussi testé en situation réelle. L'essai ne dure pas aussi longtemps que lors d'un traitement de nettoyage classique qui peut entraîner certains réglages comme la modification du flux de l'électrolyte. L'utilisateur s'est révélé attentif aux changements de couleur du système de contrôle. Lors d'un changement de zone, le changement de couleur était visible du coin de l'œil par l'usager (Fig. 136, Arc'Antique). Cela le contraint à porter son attention sur le voltmètre et ainsi à quitter l'objet des yeux. Des épanchements de solution peuvent alors se produire si les réglages des pompes ne sont pas adaptés ou si on applique une pression trop importante du pinceau sur l'objet. Il apparaît donc qu'une fois le pinceau en contact avec l'objet, l'utilisateur ne devrait pas quitter des yeux la zone traitée. Ces observations nous ont conduits à proposer l'intégration d'une LED supplémentaire à l'intérieur du pinceau.

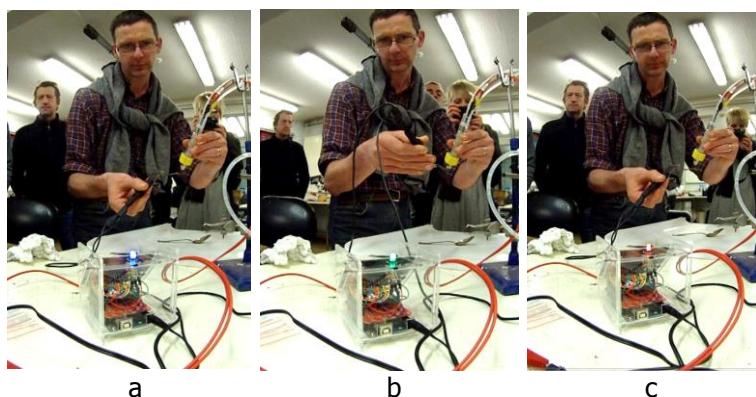


Fig. 136 : Changement de couleur de la LED du système de contrôle du potentiel : potentiels inactifs – LED bleue (a), potentiels actifs – LED verte (b) et potentiels dangereux – LED rouge (c), © Crédit EDANA.



Fig. 137 : S. Crevat manipulant le prototype de pinceau, © Crédit EDANA.

S. Crevat a noté quant à lui que les valeurs de potentiel imposées par le système de contrôle des potentiels doivent être modifiées selon les pièces et leur état de surface (surface lisse, à relief, dorée ou non, figure 137).

c.4. 3^{ème} prototype : le Pleco



Fig. 138 : Vue du logo du Pleco.

Le nom donné à un outil avant même sa conception peut orienter certains choix et ainsi influencer ses concepteurs. L'appellation pinceau électrolytique ou « electrolytic pencil » renvoie à des outils communs de forme et d'usage connus. Or comme mentionné précédemment, les gestuelles observées avec les prototypes 1, voire 2 et confirmées avec la maquette montrent que la prise en main, et l'usage de manière plus général du futur dispositif n'est assimilable ni à un pinceau ni à un stylo.

Aussi nous avons décidé d'attribuer une dénomination « neutre » au nouveau prototype : Le Pleco. Ce nom n'est pas sans rappeler la fonction de l'appareil (et non sa forme), car il s'agit du nom donné aux poissons nettoyeurs que l'on trouve, entre autre, dans les aquariums¹².

Avant tout, il a été décidé de conserver le principe de circulation d'électrolyte par deux pompes à membranes et des deux électrodes CE et ER (fil de platine pour la contre-électrode et tige en carbone vitreux pour l'électrode de référence) intégrées au pinceau qui ont fait leurs preuves avec le précédent prototype. Ces éléments contenus dans un piston interne nous apparaissent également comme la meilleure solution. Nous sommes donc partis sur cette base et sur la contrainte dimensionnelle des électrodes et des tuyaux de circulation d'électrolyte pour concevoir le nouveau piston.

Ne pouvant réaliser avec le matériel du FabLab de Neuchâtel de pièces tournées, nous avons dû modifier la construction du piston pour que ses pièces soient fabrictables par découpe laser et impression 3D. Nous avons opté, pour le piston, pour une architecture très ouverte faite de trois montants (M) en poly-méthacrylate de méthyle (PMMA) et encastrés selon un angle de 120° dans les rainures de plusieurs platines (P), elles-mêmes en PMMA, ces éléments étant réalisés par découpe laser (Fig. 139). Les platines sont percées de différents trous assurant le passage des électrodes et des tuyaux de circulation de l'électrolyte. Les montants sont insérés dans leur partie basse dans les encoches d'une tête (T) en PLA réalisée en impression 3D et munie d'une rainure pour un joint O-ring devant assurer l'étanchéité de la cellule électrolytique située sous la tête.

1^{ère} version du piston (avec deux platines seulement)

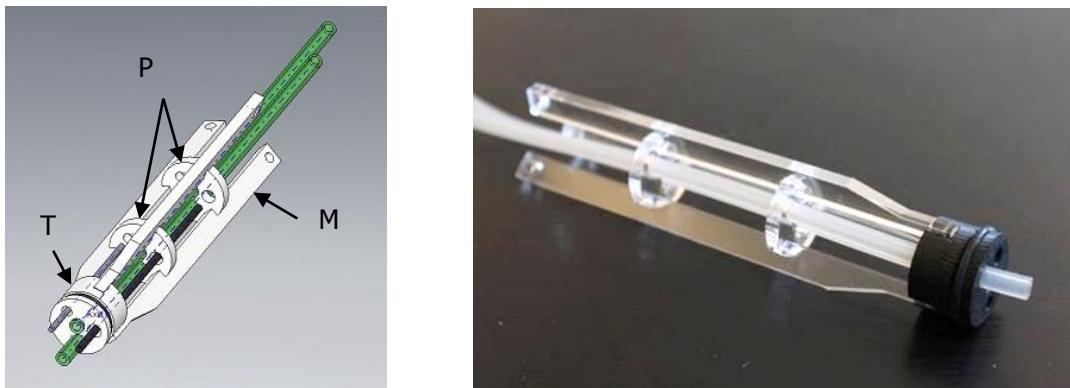


Fig. 139 : Vue CAO du piston (1^{ère} version) et aperçu du piston réalisé par découpe laser et impression 3D, les montants et les platines étant en PMMA, la tête du piston en PLA.

Cette première version a permis de valider le principe de fabrication. Pour les assemblages des montants et des platines, il a fallu prendre en compte les paramètres de découpe afin d'obtenir avec précision les dimensions nécessaires aux assemblages. Ces paramètres varient suivant la nature de la matière à découper et de son épaisseur. Les différents paramètres (puissance, vitesse et fréquence du faisceau laser) ont donc été définis pour chaque matière utilisée dans le Pleco.

¹² http://fr.wikipedia.org/wiki/Hypostomus_plecostomus

Pour la tête du piston, nous nous sommes rapidement rendus compte que les dimensions d'impression différaient considérablement du fichier informatique (différence proche de quelques dixièmes de millimètre). Cette différence inattendue provient là aussi des paramètres d'impression (température, vitesse, résolution etc.) mais est aussi inhérente à cette technologie. Il a donc fallu trouver les bons paramètres d'impression de manière empirique et adapter les différents volumes des pièces préalablement modélisées.

2^{ème} version du piston (avec trois platines)

Pour cette deuxième version nous avons apporté deux améliorations principales :

- Rigidification de l'assemblage des montants,
- Amélioration du système de porte-électrode.

Dans la première version du piston les assemblages se dissociaient trop facilement. Les montants sont encastrés sur les platines au niveau des encoches (système de clippage). Cela permet de positionner les éléments, mais ne suffit pas à assurer la cohésion du piston lors d'une manipulation. La première amélioration a consisté à fixer le bas des montants au niveau de la tête du piston. Le moyen le plus simple aurait été d'utiliser des vis, mais cela était impossible à cause du peu de place à disposition. La tête du piston étant percée pour laisser passer les électrodes et les tuyaux, il n'y avait pas suffisamment de matière pour garantir le taraudage. La solution a consisté à plaquer les montants dans une deuxième rainure pratiquée dans la tête du piston, le tout étant maintenu en place à l'aide d'un deuxième joint O-ring (Fig. 140). Celui-ci constraint le montant en place par son élasticité. Cette solution est intéressante car elle est démontable, suffisamment rigide et ne prend pas de place supplémentaire. Il suffit d'utiliser un joint dont le diamètre de tore est inférieur à celui utilisé sur la tête pour l'étanchéité pour que ce système ne frotte pas contre la paroi de l'enveloppe du pinceau électrolytique.

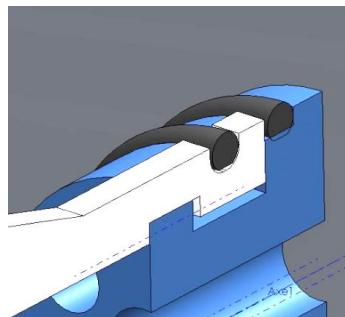


Fig. 140 : Vue en coupe du système de fixation des montants sur la tête du piston à l'aide d'un O-ring.

La deuxième amélioration a été d'intégrer un nouveau système de serrage des électrodes. Pour celui-ci nous voulions garder la possibilité d'insérer les électrodes au travers de la tête du piston sans démonter l'ensemble. L'ancien prototype le permettait, mais la manipulation était risquée et il n'était pas possible de régler la hauteur des électrodes sans démonter le piston. Pour ce faire, nous nous sommes tournés vers un système disponible dans le commerce : le porte-mine. L'électrode de référence étant d'un diamètre de 2mm, nous avons trouvé un porte-mine adapté. Le « Fixpencil » de l'entreprise Caran d'Ache® est le système le plus simple que nous ayons trouvé (Fig. 141). Ce système a donc été modifié pour nos besoins et nous avons décidé de ne réutiliser que le mandrin de serrage. Cette pièce qui est la plus complexe de

l'ensemble est disponible en pièce détachée. Il a ensuite fallu adapter la position et le diamètre des trous des platines afin que l'ouverture et la fermeture des mandrins soient possibles.

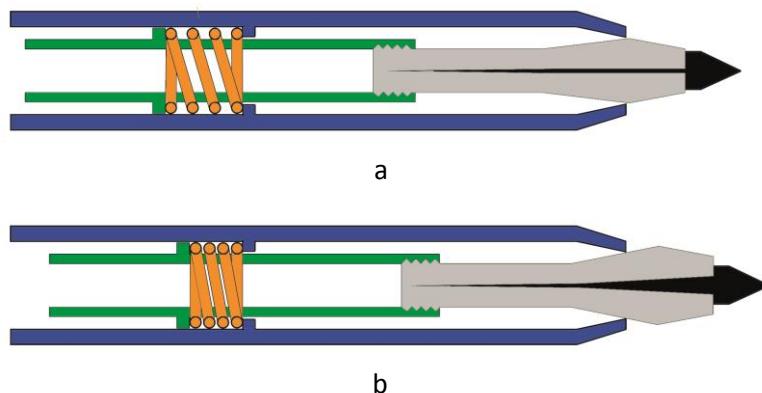


Fig. 141 : Schéma de principe d'ouverture et de fermeture du Fixpencil de chez Caran d'ache®. Position bloquée, le ressort maintient le mandrin de serrage en position fermée (a) et position ouverte, par pression sur le ressort, le mandrin de serrage est ouvert et libère la mine (b).

Pour adapter ce principe de porte-mine au Pleco, nous avons acquis des mandrins en pièces détachées ainsi que des ressorts. Le serrage/desserrage du mandrin sont assurés par :

- Un perçage correctement dimensionné dans la platine enserrant le mandrin.
- Une 3^{ème} platine, plus large, située en haut du pinceau servant d'appui à la compression des 2 ressorts (Fig. 142).

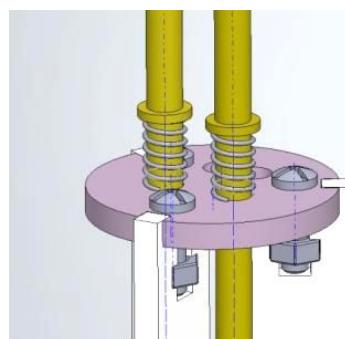


Fig. 142 : Vue CAO des ressorts fixés à l'extrémité supérieure des porte-électrodes sur la 3^{ème} platine.

L'avantage de cette 3^{ème} platine, est que cela permet, en augmentant la largeur de l'extrémité des montants, d'utiliser des vis et des écrous pour sécuriser l'assemblage (Fig. 143).

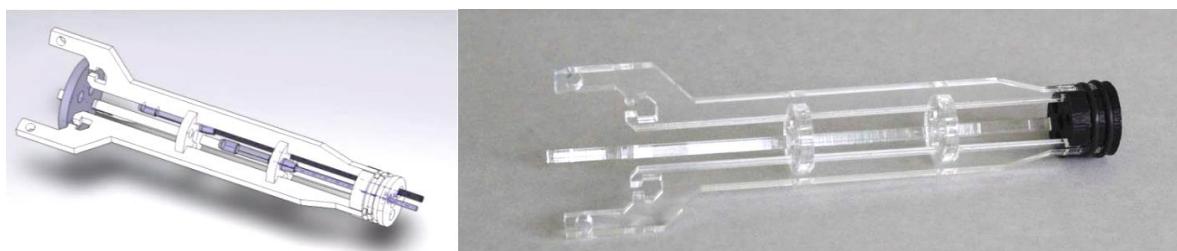


Fig. 143 : Vue CAO de la 2^{ème} version du piston avec ses porte-électrodes et aperçu du piston réalisé par découpe laser et impression 3D sans les porte-électrodes.

3^{ème} version du piston (version fonctionnelle)

Comme l'indiquent les clichés ci-dessous, le profil très fin de certaines parties des montants (encoches) rend très compliqué le montage du piston et favorise la casse lors des opérations de montage et démontage (Fig. 144).



Fig. 144 : Tentative de montage du piston et casse d'un des montants en PMMA.

Après un essai infructueux avec une épaisseur de PMMA plus importante, nous avons décidé de changer le matériau des montants. Des tests de découpe ont été réalisés sur des plaques de polycarbonate (PC), de polyoxyméthylène (POM), d'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) et de polyéthylène haute densité (PE-HD). Il n'était pas possible de réaliser une découpe propre du PC car celui-ci fondait très rapidement. Le POM et l'ABS n'auraient été retenus qu'en cas de nécessité car ils dégagent des vapeurs hautement toxiques pendant leur découpe. Le comportement du PE-HD à la découpe était encourageant et en adaptant les paramètres de découpe (puissance, vitesse, etc.) nous avons pu obtenir un résultat satisfaisant. Les surfaces fondent légèrement et la découpe est moins propre qu'avec le PMMA. L'assemblage fonctionnait malgré tout très bien et la résistance mécanique du PE-HD est plus que suffisante (matériau flexible).

La figure 145 ci-dessous montre le nouveau montage. La partie supérieure des montants a été une nouvelle fois adaptée pour pouvoir fixer la cloche (vis s'insérant dans les encoches matérialisées à l'aide de flèches).

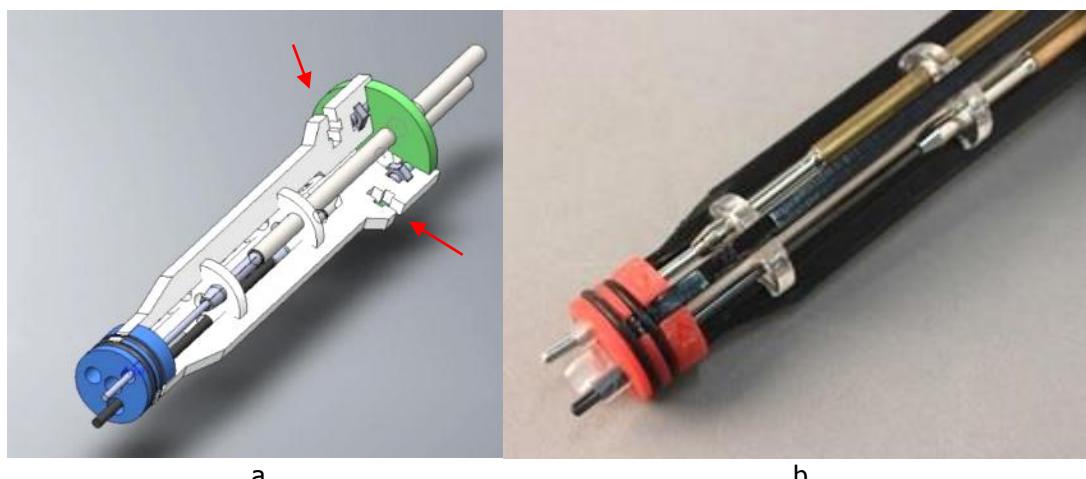


Fig. 145 : Vue CAO de la version finale du piston avec les électrodes et leurs porte-électrodes en place (a). Aperçu de la version finale du piston avec les montants en PE-HD, les platines en PMMA et la tête en résine B9R-1-Red (b).

La tête du piston imprimée en PLA par l'Ultimaker® posait des problèmes de précision et de finition. En effet les parois à l'intérieur de la pièce étaient trop fines pour les possibilités de l'imprimante. Des essais ont été menés avec un autre modèle d'imprimante (Creator B9®) présent au Fablab de Neuchâtel et utilisant le principe de polymérisation UV d'une résine photosensible (B9R-1-Red Resin). Cette technologie permet d'atteindre une meilleure précision (quelques microns) assurant une meilleure étanchéité de la pièce.

Ce piston donnant satisfaction, des indications facilitant le montage du piston ont été découpées (orifices dans un montant), gravées (platines) et imprimées (flèches dans la tête du piston).

Enveloppe et embout

Le mode de construction enveloppe/embout est maintenu. Ce principe a fait ses preuves sur les autres prototypes et nous désirions conserver cette flexibilité. En effet, cela nous permet d'avoir rapidement accès aux électrodes, de régler la taille et la forme de l'embout et également de modifier le volume de la cellule électrolytique. Nous avons vu que le système adopté pour les prototypes précédents posait problème pour son encombrement et le faible dégagement visuel à son extrémité. Là encore, il s'agit de concevoir un système amovible, ergonomique et fabricable dans un FabLab. Pour les contraintes de fabrication, l'enveloppe, peut être réalisée par impression 3D ou par découpe laser. Pour ce qui est de l'embout, sa forme complexe et la nécessité de disposer d'une pièce étanche ont rendu impérative l'utilisation de l'imprimante 3D. L'obtention avec cette technique d'un matériau translucide permettant de visualiser les électrodes et de vérifier le bon fonctionnement du système de circulation de la solution représentait par contre un challenge.

Rappelons que la première version enveloppe/embout réalisée au FabLab a été entièrement fabriquée en impression 3D (section III.4.c.1). Bien que regroupant les fonctionnalités nécessaires cette solution n'a pas été retenue. En effet l'encombrement du levier à ressort du frein est trop important et cela gêne la prise en main de l'outil. De plus le piston nouvellement réalisé aurait nécessité une enveloppe plus large que celle réalisée, entraînant l'obtention d'un outil plus encombrant.

Une autre solution a été étudiée. L'idée est d'utiliser les montants du nouveau piston pour guider l'insertion de celui-ci dans l'enveloppe. Une série d'anneaux munis d'encoches sont positionnés sur trois montants eux-mêmes équipés d'encoches (pour l'insertion des anneaux mais aussi à leur extrémité pour la fixation de l'embout). Un support en bois a été fabriqué pour supporter et guider le montage des différents éléments de l'enveloppe (Fig.146a). Tout comme le piston, ce montage clippé ne suffit pas à maintenir l'assemblage avec une force suffisante. Il est donc impératif d'imaginer un moyen pour contraindre l'ensemble des éléments.

Pour cela, une gaine thermo-rétractable transparente est placée autour de l'armature de l'enveloppe. Celle-ci se rétracte par chauffage (Fig. 146b). Elle maintient alors l'assemblage en place. La taille des anneaux peut être modifiée afin d'offrir à l'utilisateur un profil adapté à sa prise en main. Le relief obtenu permet une meilleure prise en main et l'accommodelement des prises digitales. Le prototype final représenté ci-dessous adopte une forme légèrement conique (Fig. 146c).

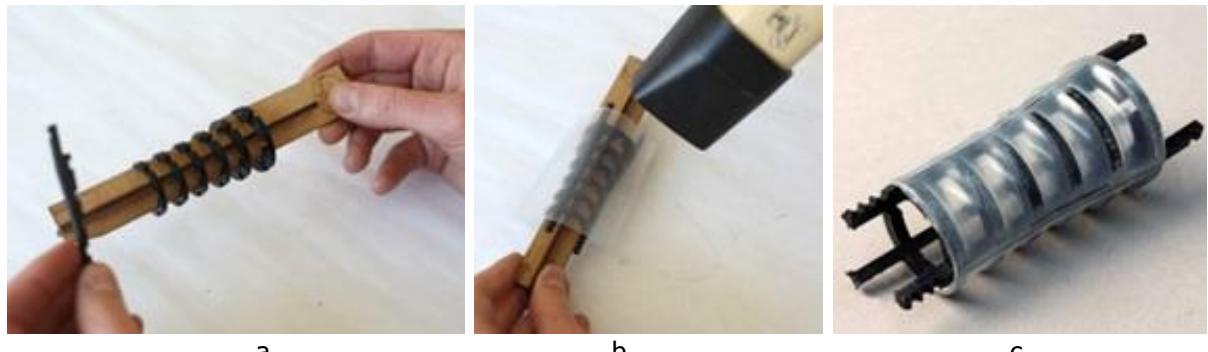


Fig. 146 : Vue du support de montage de l'enveloppe (a) de la mise en forme par chauffage de la gaine thermo-rétractable (b) et de l'enveloppe terminée (c).

Une fois l'enveloppe montée sur le piston, ce dernier dépasse de quelques centimètres au bas de l'enveloppe (Fig. 147a). On vient ensuite faire coulisser l'embout autour de la tête du piston. La fixation et le réglage de l'embout au bas de l'enveloppe sont obtenus avec le même système O-ring déjà utilisé pour le montage de la tête du piston. Comme le montre la figure 147b, de profondes encoches longitudinales sont pratiquées dans l'embout afin de pouvoir y glisser le bas des montants de l'enveloppe. Une rainure circulaire est réalisée sur le diamètre extérieur de l'embout pour positionner le joint O-ring. Celui-ci est sous tension et fait pression dans les encoches de l'extrémité inférieure des montants de l'enveloppe (Fig. 147c). Le nombre d'encoches est prévu pour insérer des bagues permettant d'augmenter le volume de la cellule électrolytique.

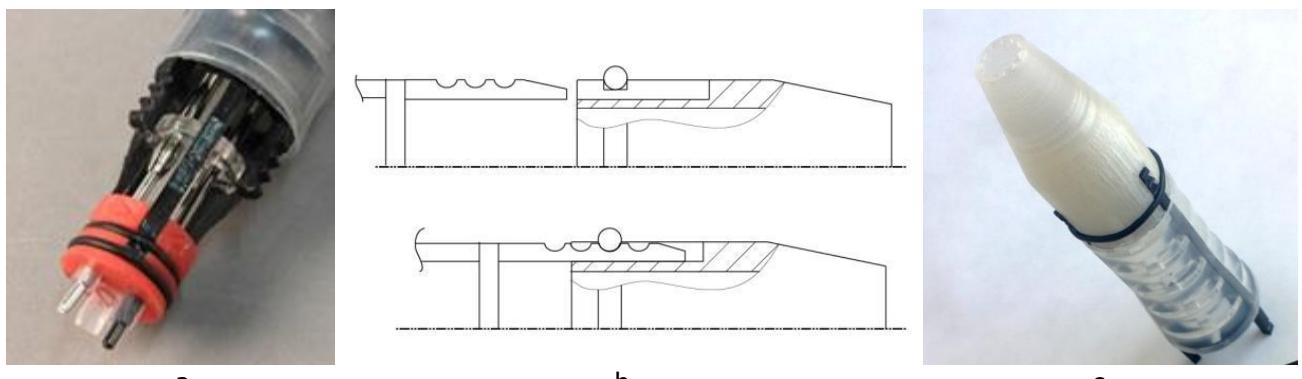


Fig. 147 : Vue de la tête de piston hors de l'enveloppe (a), croquis de principe du système de fixation O-ring de l'embout/encoches des montants de l'enveloppe sans piston (b) et vue de l'embout en position à l'extrémité de l'enveloppe (c).

L'embout doit d'être transparent. Nous avons donc continué d'améliorer la qualité de l'impression 3D avec le PLA afin d'obtenir au moins une pièce suffisamment translucide. En diminuant la vitesse d'impression, le diamètre de fil et la température nous sommes arrivés à un résultat satisfaisant. Le passage au moulage a, par contre, été abandonné du fait du temps imparti et de la précision requise à sa réalisation. De plus, son obtention au sein de certains FabLab pourrait s'avérer compliquée et l'envoi d'une telle pièce dans le kit aurait supposé une main d'œuvre trop conséquente.

Positionnement du tampon

La manière de fixer le tampon de nettoyage sur l'embout est capitale. Le montage du tampon sur les prototypes 1 et 2 consistait simplement à insérer en force le tampon de diamètre sensiblement plus large que l'ouverture de l'embout. Ce système bien que fonctionnel ne permet pas d'assurer une bonne tenue du tampon. En effet ce dernier avait tendance à sortir de l'embout à mesure que l'on nettoyait le ternissement en faisant glisser le pinceau sur la surface du métal. Cela conduisait alors à l'épanchement de l'électrolyte sur la surface. Pour remédier à ces problèmes, trois solutions ont été envisagées, toutes en impression 3D (Fig. 148):

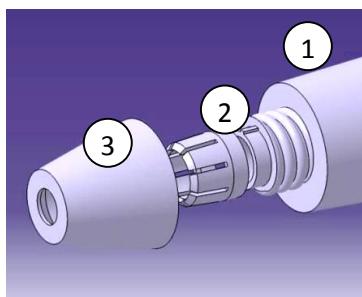


Fig. 148a : Vue CAO du système de serrage de tampon par mandrin.

Mandrin de serrage et cône fileté (Fig. 148a)

Le tampon est inséré dans une bague rainurée flexible (2). Celle-ci est montée entre l'embout (1) et un cône fileté (3). En vissant le cône, celui-ci vient refermer la bague rainurée ce qui permet de serrer le tampon. Bien que fonctionnel, ce système est très encombrant pour une force de serrage limité. En effet, le tampon étant très mou, le pincement ne suffit pas à le fixer totalement. Après essais de fabrication, cette solution a été abandonnée.

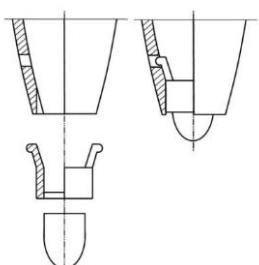


Fig. 148b : Croquis de principe du système de serrage du tampon par support rigide et clip.

Support rigide du tampon / système de clip (Fig. 148b)

Ce système consiste à rendre plus rigide le tampon en le fixant dans un support plastique. Ce support est muni de deux pattes flexibles venant s'insérer dans l'embout. Un profil adapté permet de clipper la pièce dans des rainures de l'embout. Ce système est moins encombrant et permettrait de changer plus rapidement de tampon si l'on prévoit plusieurs supports. Cette technique pose problème pour l'étanchéité et pour la tenue du tampon dans son support. Elle a également été abandonnée.

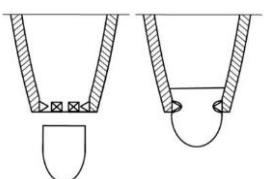


Fig. 148c : Croquis de principe du système de serrage du tampon par embouts simple et dents.

Embout simple avec dents de serrage (Fig. 148c)

Après avoir testé des systèmes plus complexes, nous avons décidé de revenir à la solution des prototypes 1 et 2. Nous avons malgré tout amélioré la tenue du tampon en ajoutant des dents à l'intérieur de l'embout. Le tampon étant très mou, c'est la manière la plus efficace pour assurer son maintien.

Optimisation de la connectique

Le confort de prise en main ayant été assimilé par les utilisateurs testeurs à la flexibilité du câblage, il était nécessaire de retravailler tous les éléments électriques et

hydrauliques pour qu'ils soient moins rigides et moins lourds. Par ailleurs, comme le Pleco est prévu pour être entièrement démontable, nous devions prévoir des éléments de connectique amovibles. Pour l'hydraulique, nous avons trouvé des connecteurs qui se fichent à l'intérieur des tuyaux en jouant sur leur flexibilité. En conséquence, nous avons dû remplacer les tubes de polyéthylène par des tubes en silicone.

Pour la partie électrique, il faut assurer un contact électrique depuis les électrodes jusqu'à une fiche « banane » pouvant se brancher au générateur de courant (potentiostat ou alimentation stabilisée). Le contact est assuré par l'électrode, le mandrin métallique et le support d'électrode en laiton. La connexion entre le haut du support de l'électrode et le câblage est assurée par perçage du support traversé par une vis (Fig.149).

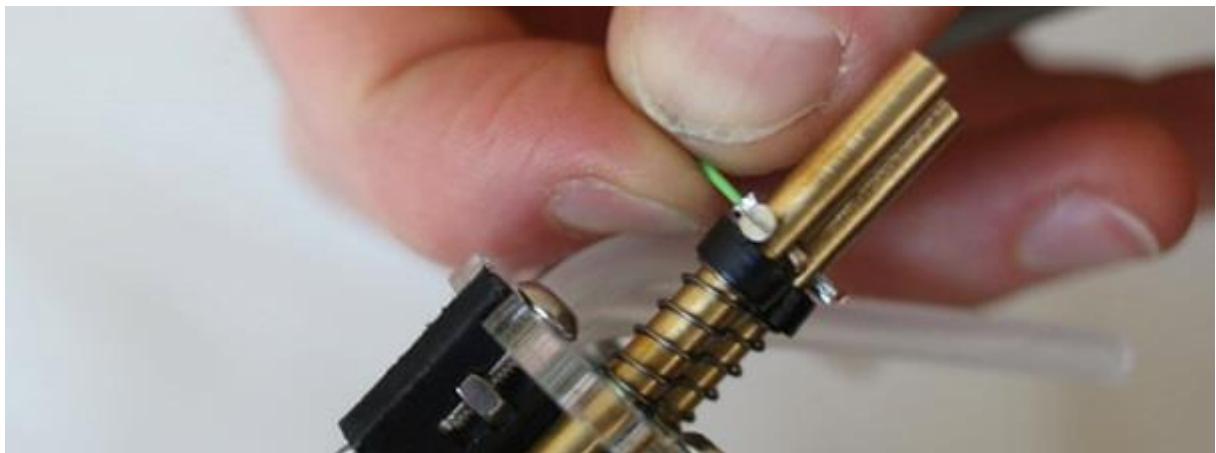


Fig.149 : Vue de l'insertion du câblage dans le connecteur à vis du support d'électrode.

Cloche supérieure



Fig. 150 : Vue du bouton pressoir du Pleco permettant d'ouvrir les mandrins des électrodes.

La cloche est la partie supérieure du Pleco munie d'un bouton pressoir pour ouvrir les mandrins des électrodes (Fig.150) et de la fixation de la gaine devant contenir les tuyaux de circulation de l'électrolyte et les fils électriques. Ses dimensions ont été dictées par la taille du haut de l'enveloppe et celle des connectiques hydraulique et électrique. Elle est fabriquée en impression 3D avec la même matière semi-transparente que l'embout (PLA). Elle est fixée sur le piston à l'aide de vis et d'écrous qui sont bloqués dans le haut des montants. Les montants supérieurs de l'enveloppe munis d'encoches se fixent sous la cloche par le même système O-ring explicité précédemment pour l'association enveloppe/embout. Une LED est également présente à l'intérieur de cette cloche et sert d'alerte visuelle lorsque les potentiels dépassent ceux enregistrés dans le voltmètre de contrôle. Ce système avertit l'utilisateur d'un risque potentiel sans qu'il ait à regarder constamment le voltmètre.

Gainage de protection des câbles et des tuyaux de circulation de l'électrolyte

Gardant à l'esprit, le dispositif de référence en termes de kit FabLab de l'imprimante 3D, Ultimaker®, nous avons repris, dans un premier temps, le même type de gainage que l'imprimante, à savoir une frette spiralée en polyamide. Il semblait en effet, suite aux entretiens et observations avec les utilisateurs que les gaines spiralées étaient souvent plus confortables, d'un point de vue de la flexibilité que d'autres types de gainage. Toutefois, les premiers essais avec cette gaine ont montré une trop grande rigidité, les interstices pouvant provoquer des accrochages et la connexion avec la cloche n'était pas satisfaisante. Une gaine en tissu tressé a donc été choisie car elle permet une grande flexibilité et qu'elle n'accroche pas. Sa fixation sur l'extrémité supérieure de la cloche est assurée par une gaine thermo-rétractable (Fig.151).



Fig. 151 : Vue de la gaine en tissu tressé et de la gaine thermo-rétractable avant chauffage.

Le Pleco complet est représenté sur la figure 152.



Fig. 152 : Vue du Pleco finalisé, entièrement monté et muni d'un tampon en PVFM AION®.

L'évaluation fonctionnelle de ce 3^{ème} prototype est donnée en annexe 16.

5. Nettoyage du chef reliquaire de saint Candide



Fig. 153 : le chef reliquaire dans sa vitrine d'exposition (anciennes salles du trésor) et au cours de l'opération de dégraissage.

Le chef reliquaire de saint Candide correspondait parfaitement à la problématique posée dans le cadre du projet Saint-Maurice : il s'agit d'un objet composite par excellence, de forme complexe et ne pouvant pas être manipulé facilement (Fig. 153a). L'application du Pleco, tout récemment finalisé, à cet objet entièrement terni devait montrer là toute sa pertinence. Une campagne d'analyse non invasive a précédé notre intervention, précédée elle-même du dégraissage des plaques métalliques (Fig. 153b).

a. Campagne d'analyses élémentaires sur les plaques base argent

Notre objectif, avec cette campagne d'analyses, était de préciser l'homogénéité ou non en composition des plaques (au nombre de 33, en comptant les fragments) du chef reliquaire. Des différences importantes en composition peuvent en effet influencer le ternissement et les réponses électrochimique et électrolytique des plaques lors de leur traitement (Degrigny et Witschard 2006). Les analyses ont été réalisées avec un spectromètre à fluorescence X portable (Tab. 10).

% en masse		Ag	Cu	Au	Pb	Sn	Fe
Plaques cheveux	Arrière droit	98	1,4-1,5	0,5	<	-	<
	Arrière gauche	98	1,5	0,5	<	-	<
	Avant droit	98	1,4	0,5	<	-	<
	Avant gauche	98	1,4	0,5	<	-	<
Plaques visage	Côté droit	98	1,8	0,4	<	-	<
Plaques cou	Arrière	98	1,5	0,5	0,1	-	<
	Arrière droit	98	1,4	0,4	<	-	<
	Arrière gauche	98	1,3	0,4	<	-	<
Plaques épaules	Droite	98	1,3	0,4	0,1	-	<
	Arrière	98	1,5	0,5	<	-	<
	Gauche	98	1,3	0,4	0,1	-	<
Plaques plateforme socle	Arrière droit	97	1,4	0,5	0,1	-	0,9
	Arrière	98	1,3	0,5	0,1	-	0,4
	Arrière gauche	98	1,2	0,5	<	-	0,3
	Rustine – Arrière gauche	97	1,7	0,5	<	0,2	0,5
	Avant	98	1,5	0,5	0,1	-	0,3
Plaque frontale		98	1,2	0,4	0,1	-	<

Tab. 10 : Résultats de l'analyse par fluorescence X sur 17 des 33 plaques base argent du chef reliquaire de saint Candide. Les concentrations remarquables et les plaques correspondantes sont surbrillées en jaune. Les éléments en dessous du seuil de détection sont indiqués par le symbole < et les éléments absents par le symbole -.

Ces analyses ont montré que les plaques en argent du chef reliquaire ont des proportions en cuivre relativement faibles (entre 1,2 et 1,8% en masse) tout en restant très proches. Elles contiennent toutes un peu d'or (0,4-0,5%) et du plomb en faible proportion. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus pour d'autres objets médiévaux (Schweizer et Witschard 2007) et semblent indiquer une certaine homogénéité d'ensemble. On note toutefois que la plaque du visage (ainsi qu'une autre d'un pied du socle) possède la plus forte concentration en cuivre alors que la plaque frontale a celle la plus faible (avec une autre plaque d'un pied du socle). Par ailleurs l'ensemble des plaques de la plateforme du socle du chef reliquaire contiennent en plus des éléments précédents une proportion non négligeable en fer, un élément qu'on retrouve également dans certaines plaques du socle. Ces quelques particularités ne devraient pas, a priori, induire d'effet notable sur le ternissement et la réponse électrolytique des matériaux lors du nettoyage.

b. Détermination de la nature et du niveau de ternissement

Le reliquaire apparaît terni sur l'ensemble de sa surface. Il est difficile d'apprécier d'un seul coup d'œil le ternissement dû aux mauvaises conditions de conservation (Ag_2S) de celui dû à la manipulation (AgCl). Cette distinction doit, par contre, pouvoir se faire par le biais des tracés Ecorr vs temps et des voltammétries cathodiques sur les différentes plaques en milieu NaNO_3 tamponné.

Ces tracés ont été réalisés sur chacune des plaques du chef reliquaire avec la méthode à la goutte (Fig. 154) afin de se prémunir de tout effet de décalage des potentiels dû à l'utilisation du pinceau (voir chapitres précédents).



Fig. 154 : Conditions de l'étude électrochimique et électrolytique sur le chef reliquaire, mode à la goutte.

Les conditions opératoires sont les mêmes que celles utilisées dans la section III.1.b :

- Electrode de référence : $\text{Ag}-\text{AgCl}$ dans sa rallonge
- Contre électrode : fil de platine
- Solution : NaNO_3 tamponnée, $\text{pH}=4.8$.
- Voltammetrie linéaire : de 0 à -1500mV/Ref dans un premier temps, et au-delà si nécessaire ; vitesse de balayage : 10mV/s ; vitesse d'échantillonnage : 1:4 ; courant max. : 100mA ; courant min. : -100mA ; domaine max. : 20mA ; domaine min. : 20mA ; filtre : 100ms.
- Le contact est assuré par fixation d'un ruban d'aluminium maintenu avec du scotch.

La figure 155 indique sur les 4 faces du chef reliquaire le n° des zones étudiées. Les premiers n° correspondent aux plaques du socle, ceux compris entre 20 et 24 sont ceux des plaques de la plateforme du socle et au-delà il s'agit des plaques du buste lui-même.

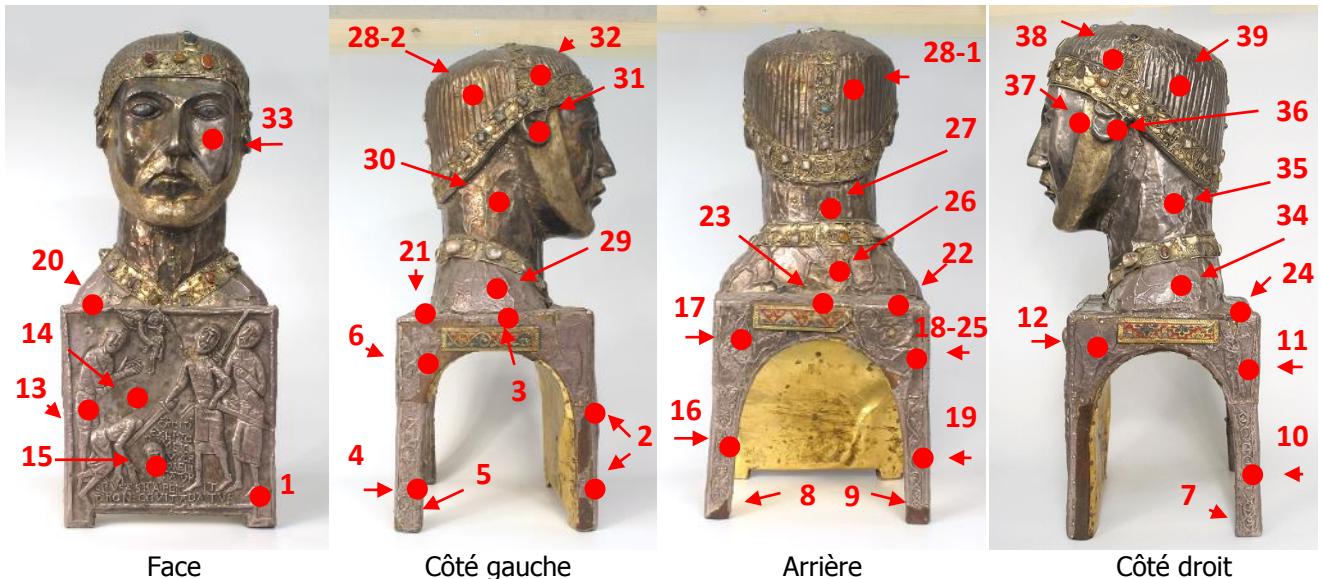


Fig. 155 : Localisation des zones des plaques du chef reliquaire étudiées électrochimiquement et électrolytiquement afin de préciser la nature du ternissement.

Dans la suite on a regroupé les tracés des plaques d'un même côté afin de tirer quelques tendances quant au développement du ternissement.

b.1. Plaques du côté face

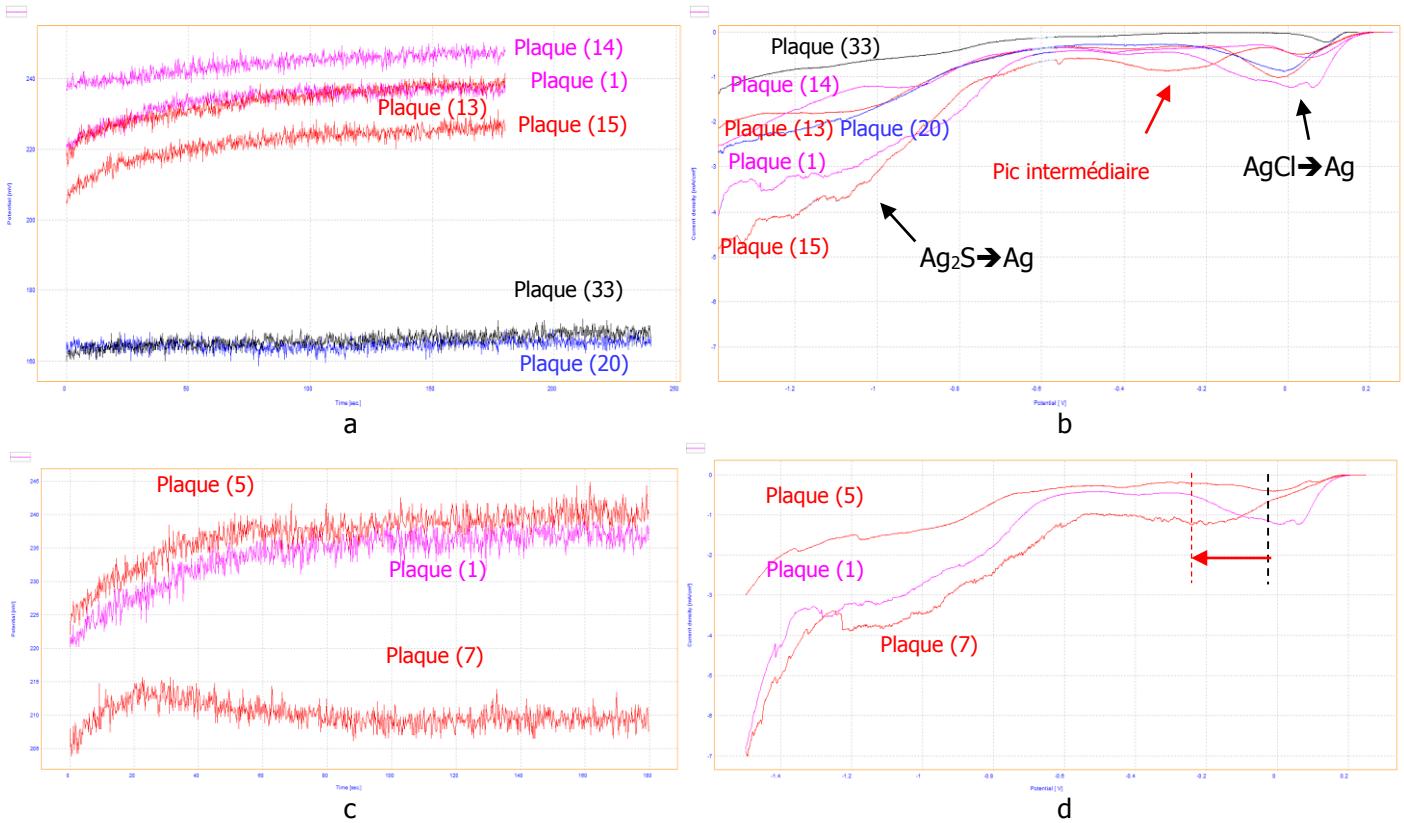


Fig. 156 : Tracés Ecorr vs temps et de voltammétries linéaires pour les plaques de la face du chef reliquaire (a et b), y compris les deux plaques des pieds arrières du socle faisant face (c et d). En rouge et rose les plaques du socle, en bleu la plaque de la plateforme et en noir la plaque du buste.

Les tracés Ecorr vs temps sont assez proches pour les 4 zones testées de la plaque frontale (n°1, 13-15) et les potentiels sont assez élevés (Fig. 156a). Ils le sont moins pour ceux de la plaque 20 de la plateforme et du visage du buste (n°33). Les

voltammétries linéaires donnent des pics de réduction situés à peu près aux mêmes potentiels. Seule la zone 15 donne un pic intermédiaire notable entre les pics habituels $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}$ et $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$ (Fig. 156b). Les max. du pic $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$ sont moins négatifs sur les zones plus lisses (en rose, Fig. 156b) de la plaque frontale que celles à relief (en rouge, Fig. 156b). La plaque du visage (n°33) est nettement moins ternie que les autres. La plaque 5 située au niveau du pied arrière gauche du socle et sur le même côté face a un tracé Ecorr vs temps relativement similaire à celui des zones de la plaque frontale, le pic $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}$ étant plus faible (Figs. 156c et d). La plaque se trouvant au même endroit mais sur le pied arrière droit a un tracé Ecorr vs temps donnant des potentiels légèrement moins positifs (Fig. 156c). On note aussi dans ce cas un décalage vers des potentiels plus négatifs du pic $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}$ (Fig. 156d).

b.2. Plaques du côté gauche

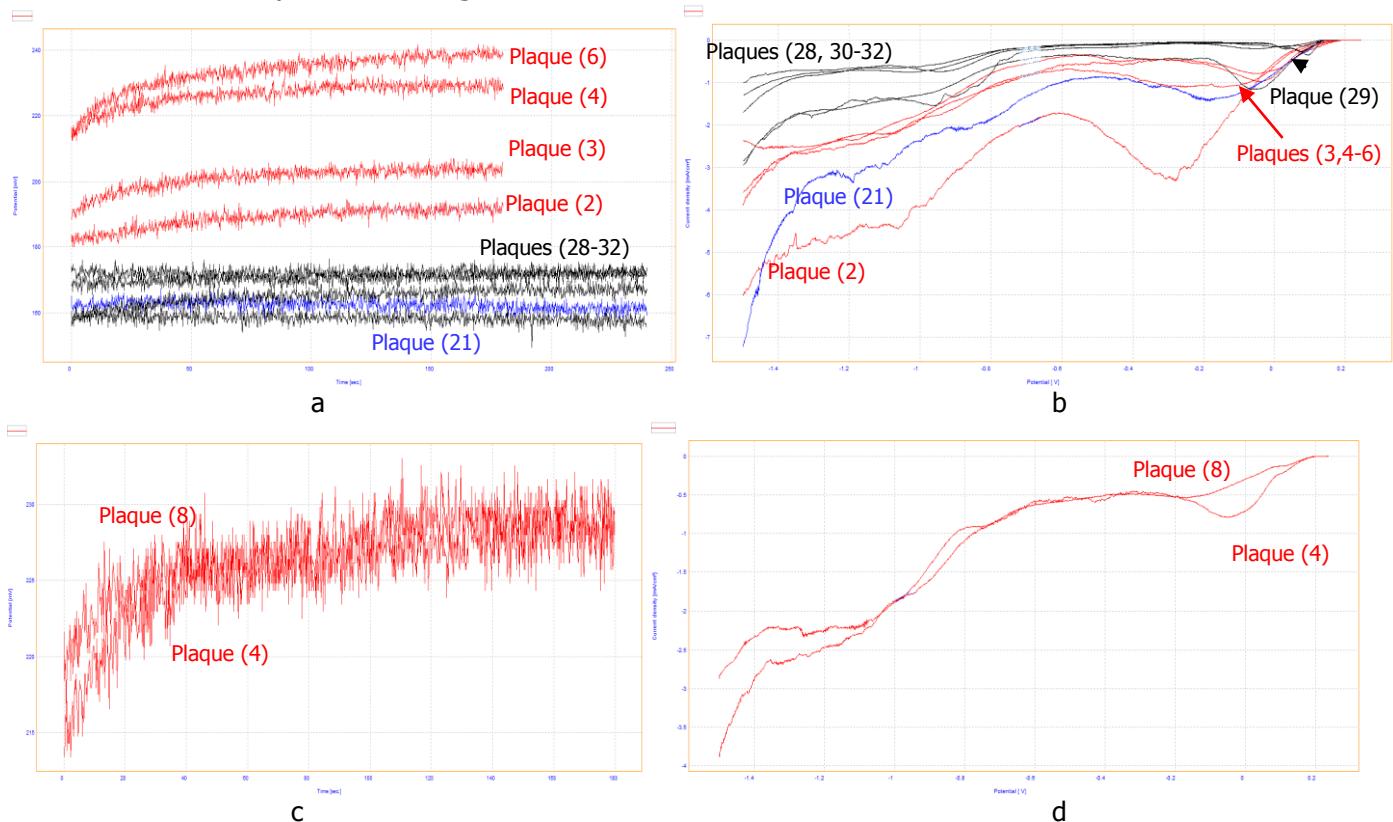


Fig. 157 : Tracés Ecorr vs temps et de voltammétries linéaires pour les plaques du côté gauche du chef reliquaire, y compris la plaque du pied arrière du socle côté gauche. En rouge les plaques du socle, en bleu la plaque de la plateforme et en noir les plaques du buste.

Les tracés Ecorr vs temps sont assez proches pour les 4 zones testées des 4 plaques du socle côté gauche (n°2-4, 6) et les potentiels sont assez élevés (Fig. 157a). Comme pour le côté face, ils sont moins positifs pour ceux de la plaque 21 de la plateforme et des zones des plaques du buste (des épaules aux cheveux). Les voltammétries linéaires donnent des max. de pics de réduction nettement différents au niveau du socle et de la plaque de la plateforme du socle (décalages vers les potentiels plus négatifs à la fois pour $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}$ et $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$, surtout pour la plaque 2, Fig. 157b) par rapport aux plaques du buste. Est-ce dû au caractère plus lisse de ces dernières ou au fait qu'elles ont été nettoyées plus régulièrement ? En effet elles paraissent moins ternies que les autres (les tracés le confirment), sauf la plaque 29 des épaules qui étant proche du socle a un comportement se rapprochant des plaques de ce même socle.

La plaque 8 se trouvant sur le pied arrière droit mais exposée face gauche a un tracé Ecorr vs temps identique à celui de la plaque 4 (Fig. 156c). On note par contre un décalage vers des potentiels plus négatifs du pic $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}$ (Fig. 156d).

b.3. Plaques du côté arrière

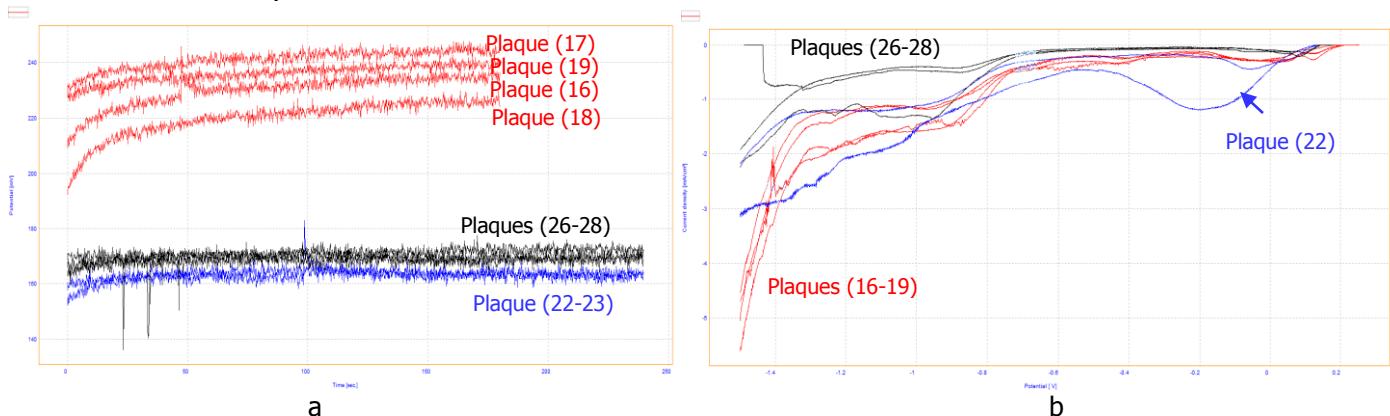
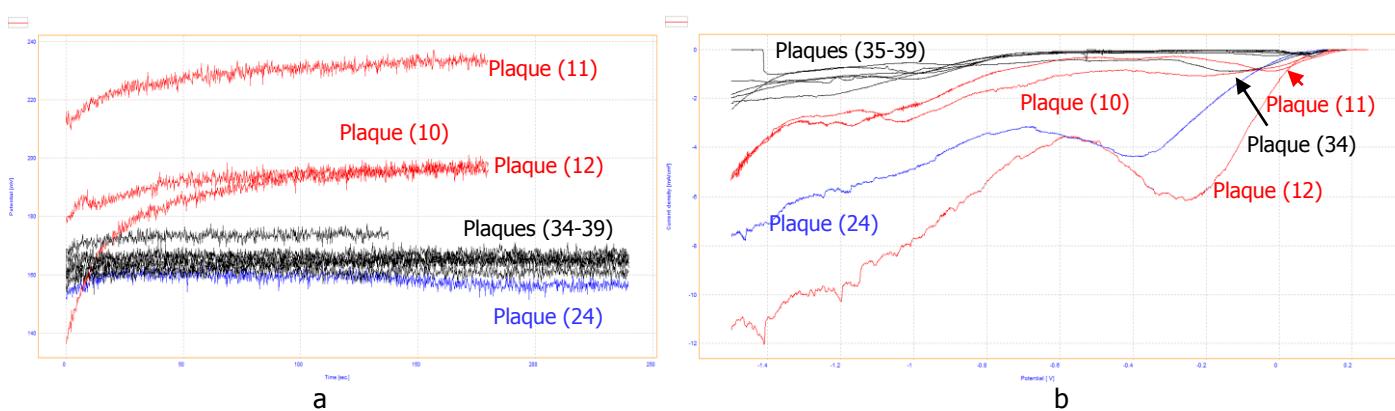


Fig. 158 : Tracés Ecorr vs temps et de voltammétries linéaires pour les plaques de l'arrière du chef reliquaire. En rouge les plaques du socle, en bleu les plaques de la plateforme et en noir les plaques du buste.

Les tracés Ecorr vs temps sont assez proches pour les 4 zones testées des 4 plaques du socle arrière (n°16-19) et les potentiels sont assez élevés (Fig. 158a). Comme pour les côtés face et gauche, ils sont moins positifs pour ceux des plaques 22 et 23 de la plateforme et des zones des plaques du buste (des épaules aux cheveux). Les voltammétries linéaires donnent des max. de pics de réduction nettement différents au niveau des plaques de la plateforme du socle (décalages vers les potentiels plus négatifs à la fois pour $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}$ et $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$, surtout pour la plaque 22, Fig. 158b) par rapport aux plaques du buste ou du socle. Est-ce dû au caractère plus lisse et plus régulièrement nettoyé de celles du buste et à la position contre le fond de la vitrine des plaques arrières du socle ? En fait ces dernières semblent davantage sulfurées (Ag_2S proéminent) que chlorurées (AgCl).

b.4. Plaques du côté droit



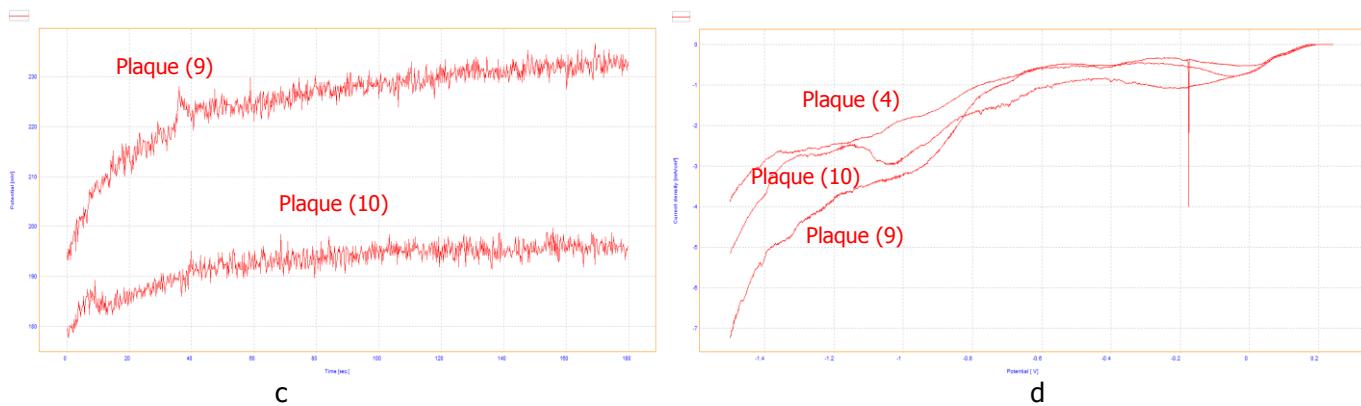


Fig. 159 : Tracés Ecorr vs temps et de voltammétries linéaires pour les plaques du côté droit du chef reliquaire, y compris la plaque du pied arrière du socle côté droit. En rouge les plaques du socle, en bleu la plaque de la plateforme et en noir les plaques du buste.

Les tracés Ecorr vs temps sont à nouveau assez proches pour les 3 zones testées des 3 plaques du socle côté droit (n° 10-12) et les potentiels sont assez élevés (Fig. 159a). Comme pour les côtés face, arrière et gauche, ils sont moins positifs pour ceux de la plaque 24 de la plateforme et des zones des plaques du buste (des épaules aux cheveux). Les voltammétries linéaires donnent des max. de pics de réduction nettement différents au niveau des plaques de la plateforme du socle et du socle (décalages vers les potentiels plus négatifs à la fois pour $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}$ et $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$, surtout pour les plaques 12 et 24, Fig. 159b) par rapport aux plaques du buste (à part néanmoins la plaque 34, la plus proche du socle). Est-ce dû au caractère plus lisse des plaques du buste ou au fait qu'elles ont été nettoyées plus régulièrement ? La plaque 9 a quant à elle un comportement proche de la plaque 4.

b.5. Bilan

Grâce aux tracés réalisés, on peut davantage préciser la nature et le niveau de ternissement des plaques du chef reliquaire.

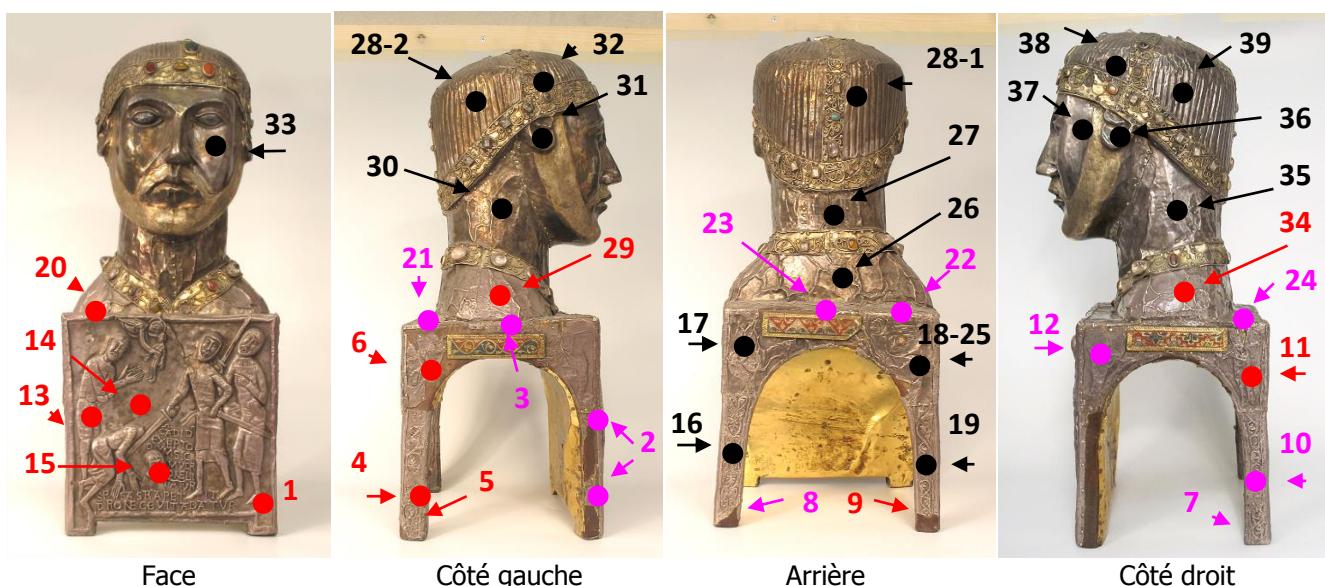


Fig. 160 : Nature du ternissement sur les plaques du chef reliquaire : plaques fortement (●) et plus faiblement ternies (●) ; plaques préférentiellement manipulées (●).

L'ensemble des plaques présentent à la fois un ternissement dû à la manipulation (AgCl) et aux mauvaises conditions de conservation (Ag₂S). Toutefois les plaques du socle et de la plateforme du socle (● et ●, Fig. 160) sont beaucoup plus ternies que celles du buste (●, Fig. 160). Ces dernières ont-elles été nettoyées plus régulièrement ? Du point de vue des tracés Ecorr vs temps, cela se traduit par des potentiels de corrosion plus élevés au niveau des plaques du socle. Les voltammétries linéaires confirment la présence de pics AgCl → Ag plus importants au niveau des plaques du socle, de la plateforme du socle et même des plaques des épaules du buste. Le plus fort taux d'AgCl a été observé sur les plaques correspondant à la prise normale du chef reliquaire durant les opérations de déplacement (sur les côtés, voire au niveau des pieds arrières du socle). Du point de vue de la position des maximums des pics de réduction, on trouve donc deux cas de figures :

- Potentiels habituels pour les réductions AgCl → Ag et Ag₂S → Ag (respectivement autour de 0 et de -1000mV/Ag-AgCl) : ● et ●,
- Potentiels décalés vers des valeurs plus négatives pour les réductions AgCl → Ag et Ag₂S → Ag (autour de -300mV/Ag-AgCl pour AgCl → Ag et -1200-1300mV/Ag-AgCl pour Ag₂S → Ag) : ●.

Il est à noter que les zones 4 et 19 font partie de la même plaque. Il en est de même pour les zones 10 et 16. Les tracés de voltammétries linéaires suivant (Fig. 161) montrent que la zone 4 apparaît, a priori, plus ternie que la zone 19, sans décalage des max. des pics de réduction. Il en est de même pour la zone 10 par rapport à la zone 16 avec cette fois-ci un décalage des max. des pics de réduction de 200mV pour le 1^{er} pic (AgCl → Ag) et 100mV pour le second (Ag₂S → Ag) de la zone 16 à la zone 10.

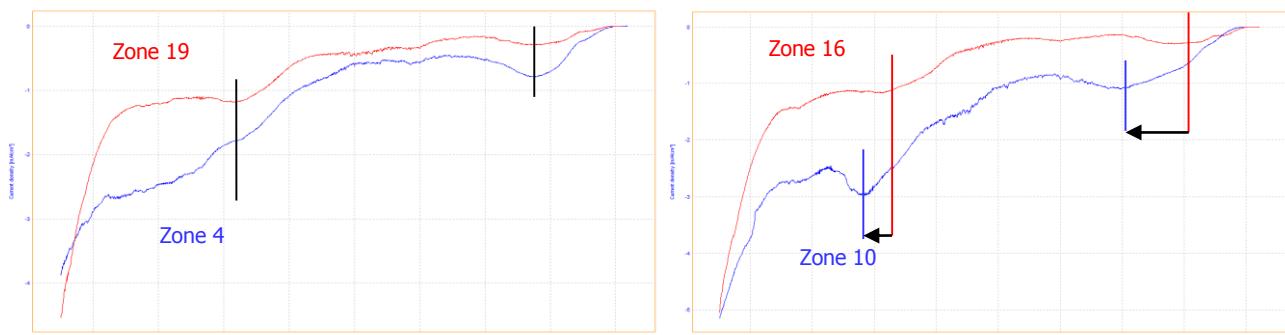


Fig. 161: Comparaison entre les tracés Ecorr vs temps et de voltammétries linéaires de deux zones (4/19 et 10/16) diversement exposées de deux plaques du chef reliquaire de saint Candide.

c. Paramètres du nettoyage électrolytique avec le Pleco

Les conditions opératoires sont sensiblement différentes de celles utilisées dans la section précédente :

- Electrode de référence : tige en carbone vitreux. Vérification systématique de la décroissance rapide du potentiel de 130 à 50 mV/Ag-AgCl dans NaNO₃ et stabilisation autour de cette valeur.
- Contre électrode : fil de platine
- Solution : NaNO₃ tamponné, pH=4.8. 1L de solution est préparé et la solution n'est renouvelée qu'au terme d'une série de mesures (au bout d'une journée).

- Débits des pompes : variables en fonction de la nature du tampon (min. pompe d'entrée : 10mL/min. et max. pompe d'extraction : 100mL/min.¹³).
- Tampon PVFM AION® : le tampon est remplacé pour chaque nouvelle plaque.
- Voltammetrie linéaire : sauf exception, de 0 à -2000mV/C. vitreux ; vitesse de balayage : 10mV/s ; vitesse d'échantillonnage : 1:4 ; courant max. : 100mA ; courant min. : -100mA ; domaine max. : 20mA ; domaine min. : 20mA ; filtre : 100ms.

Comme précédemment, le contact est assuré par fixation d'un ruban d'aluminium maintenu avec du scotch. La figure 162 montre le montage utilisé (Pleco en mode statique).



Fig. 162 : Montage utilisé pour la détermination des paramètres de traitement sur le chef reliquaire de saint Cyprian. On distingue le Pleco utilisé en mode statique sur l'un des pieds arrières du socle, le potentiostat, les deux pompes à membrane et le réservoir de solution.

Comme dans la section précédente, on note sur les quatre côtés du chef reliquaire les zones étudiées. Celles-ci ne sont pas forcément à proximité des zones étudiées avec la méthode à la goutte.

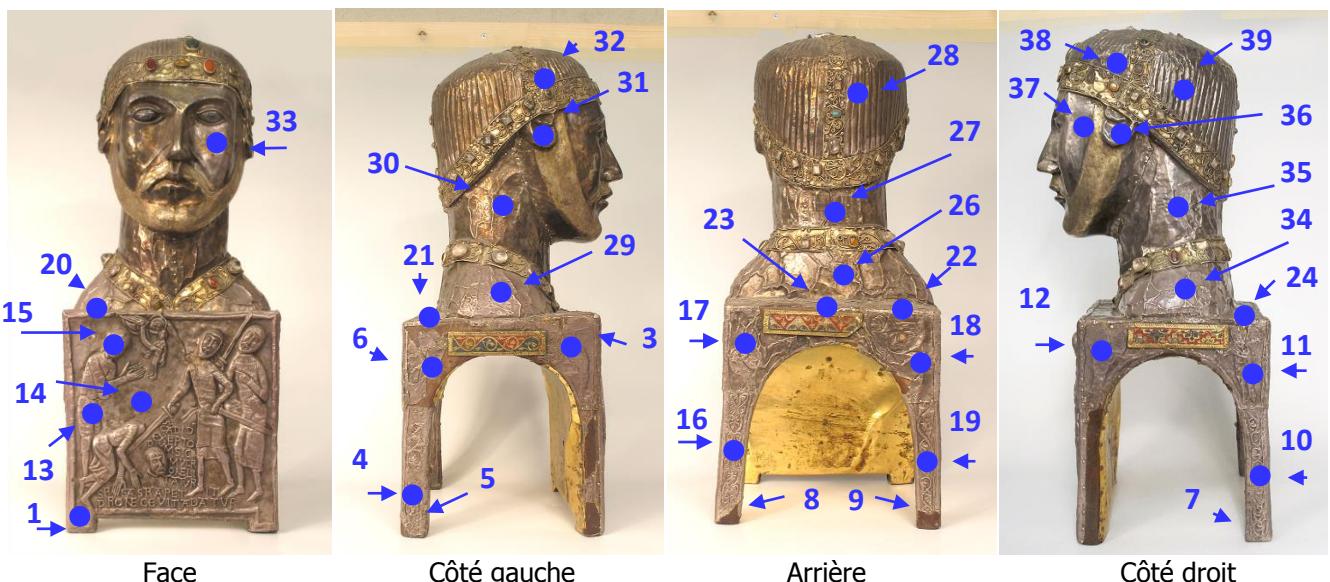


Fig. 163 : Localisation des zones des plaques du chef reliquaire étudiées électrochimiquement et électrolytiquement afin de préciser les paramètres du traitement avec le Pleco.

¹³ Ces conditions correspondent à des essais avec une tête de piston en PLA occasionnant des problèmes d'étanchéité et nécessitant une forte extraction.

c.1. Premiers résultats

Les clichés de la figure 164 montrent quelques mesures en cours. Noter la présence du contact électrique à proximité du pinceau sur la même plaque que celle étudiée.

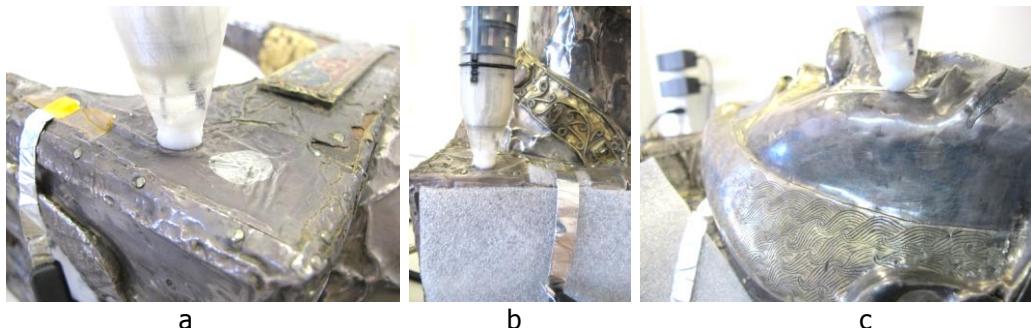


Fig. 164 : Mesures en cours sur certaines des plaques du chef reliquaire : n°3 (a), 20 (b) et 33 (c).

La figure 165 montre les mesures effectuées sur la plaque 34. Le tracé Ecorr vs temps est tout d'abord réalisé et comparé au même tracé mais avec la méthode à la goutte (Fig. 165b). L'écart de potentiel est de 130mV. Il correspond en partie à la différence de potentiel entre l'électrode Ag-AgCl/rallonge et le carbone vitreux et à la différence de ternissement entre les deux zones étudiées.

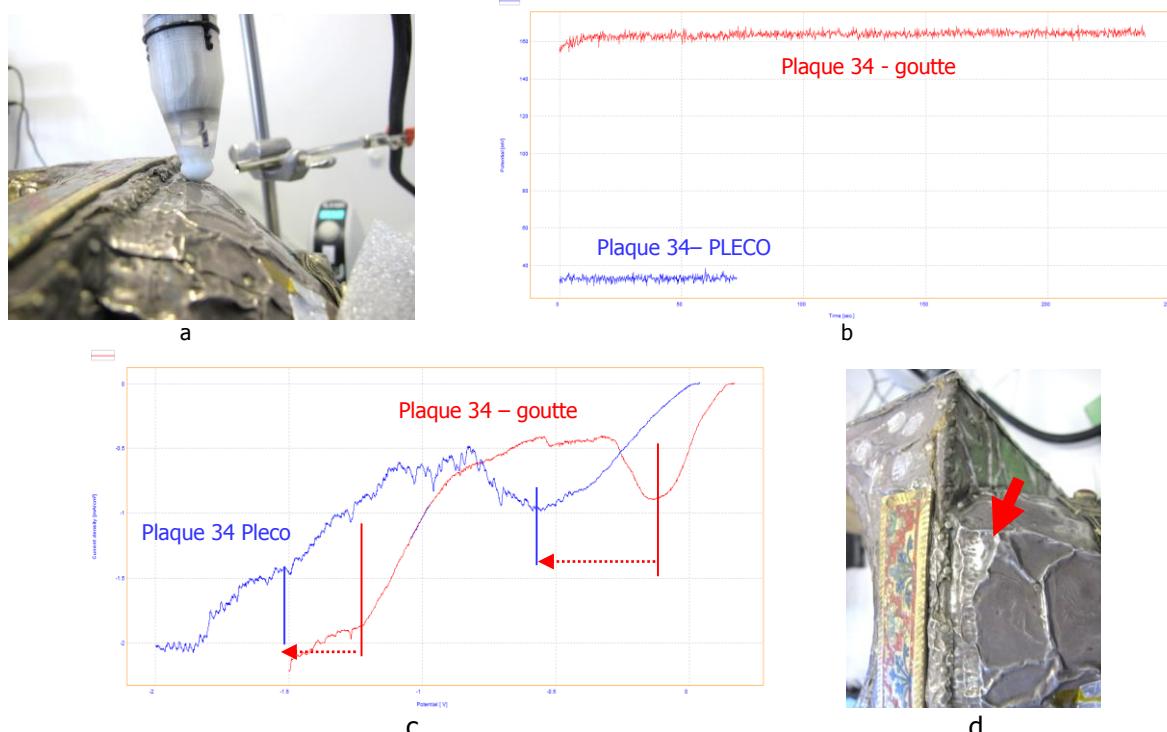


Fig. 165 : Etudes électrochimique et électrolytique de la plaque 34 avec le Pleco. Mise en place du Pleco (a), tracé Ecorr vs temps et comparaison avec le tracé à la goutte (b), voltammetrie linéaire et comparaison avec celle menée à la goutte (c) et aspect de surface de la plaque suite à la polarisation (d). Noter le niveau de fluctuation moindre de l'intensité de réduction avec le Pleco.

Le tracé de voltammetrie linéaire donne des décalages de 450mV pour le max. du 1^{er} pic de réduction et de 300mV pour celui du 2^{ème} pic (Fig. 165c). Le 1^{er} pic est proéminent par rapport au second, quel que soit le mode de tracé (Pleco ou goutte) choisi. Les fluctuations de l'intensité de réduction sont moindres avec le Pleco (Fig. 165c) qu'avec les pinceaux précédents.

c.2. Décalages du potentiel des max. des pics de réduction pour l'ensemble des plaques du chef reliquaire entre les mesures au Pleco et à la goutte

Nous avons appliqué le protocole précédent sur l'ensemble des plaques du chef reliquaire.

Partie	Zone / plaque	Distance Ecorr /Ag-AgCl et C. vitreux (mV)	Aspect de surface	Décalage max. 1 ^{er} pic de réduction	Taille pic 1	Décalage max. 2 ^{ème} pic de réduction	Taille pic 2
Socle							
Plaque frontale	1	200	Lisse	500	+	700	+
	13	200	Relief+	500	+	700	+
	14	200	Lisse	300	+	300	+
	15	225	Relief+	1000	++	?	?
Pied gauche av.	3	250	Relief-	1000	+++	?	?
Pieds gauches arrières	4	70	Relief	500	++	500	+
	5	200	Lisse	500	+	300 ?	-
	6	120	Relief-	800	++	800	+
	9	200	Lisse	1200	++	?	?
Pieds droits arrières	8	200	Relief-	300	+	500	+
	7	200	Lisse	500	+	700	+
	10	150	Relief	200	+	500	+
	11	150	Relief-	700	++	?	?
Pied droit avant	12	175	Relief	900	++	900	+
Plaques arrières	16	200	Relief	300	+	300	+
	17	200	Relief	300	+	300	+
	18	200	Relief	300	+	300	+
	19	150	Relief	300	+	550	+
Plateforme socle							
	20	150	Lisse	400	+	500	+
	21	200	Relief-	1000	++	?	?
	22	150	Lisse	400	+	400	-
	23	200	Relief+	400	+	500	+
	24	200	Lisse	400	+	?	?
Buste							
Arrière	26	150	Lisse	300	+	500	+
	27	150	Lisse	300	+	500	+
	28	150	Relief-	300	+	300	++
Côté gauche	29	150	Lisse	400	+	400	+
	30	150	Lisse	200	+	300	+
	31	140	Relief-	300	+	500	++
	32	130	Relief-	100	+	200	+
Face	33	130	Lisse	200	+	200	+
Côté droit	34	130	Relief-	450	++	300	-
	35	130	Relief-	200	+	300	+
	36	130	Lisse	200	+	200	++
	37	130	Lisse	150	+	250	+
	38	140	Relief-	200	+	400	+
	39	140	Relief-	200	+	400	+

Tab. 11 : Comparaison des caractéristiques des tracés électrochimiques et électrolytiques entre les mesures au Pleco (C. vitreux) et à la goutte (Ag/AgCl + rallonge). Les couleurs des plaques sont expliquées ci-dessous.

Le tableau 11 rassemble les résultats obtenus. On note en particulier l'écart entre le Ecorr mesuré avec l'électrode Ag/AgCl + rallonge et le carbone vitreux, l'aspect de surface de la zone étudiée (lisse ou relief), les décalages entre les maximums des pics de réduction pour les deux techniques de mesure et l'importance des pics obtenus.

L'écart entre Ecorr mesuré avec l'électrode Ag/AgCl + rallonge et le carbone vitreux n'est pas toujours le même. Il varie entre 130 et 250mV. Cette différence est non seulement due à la différence de potentiel entre les deux électrodes de référence, mais au positionnement du tampon, sa forme, la différence de ternissement entre une zone et une autre d'une même plaque.

La détermination de cet écart est essentielle pour apprécier les décalages réels des potentiels des maximums des pics de réduction $\text{Ag} \rightarrow \text{AgCl}$ et $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$ par rapport aux valeurs de ces mêmes max. avec la méthode à la goutte. En reprenant l'ensemble des plaques du chef reliquaire, on trouve en fait 3 situations pour ces potentiels des max. des pics de réduction transcrits sur la figure 166 :

- Peu de décalage (<100mV): plaques ●
- Décalage négatif de 300mV environ pour les mesures au Pleco : plaques ●
- Décalage négatif supérieur à 500mV environ pour les mesures au Pleco : plaques ●

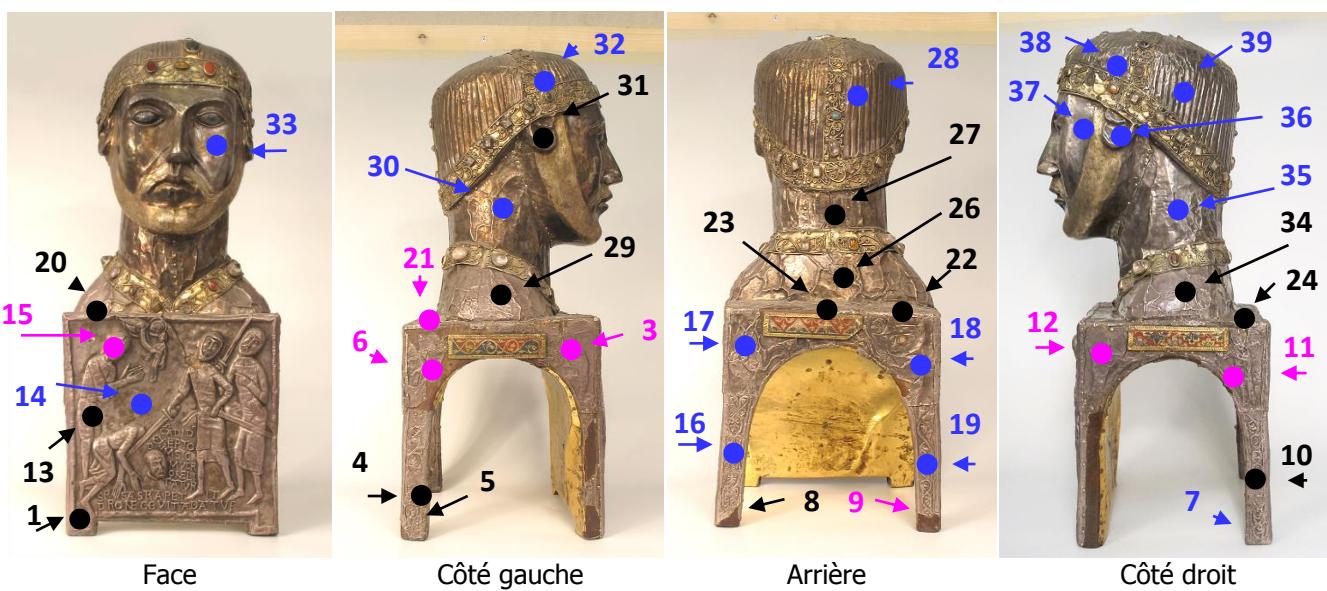


Fig. 166 : Aperçu des décalages des potentiels des maximums des pics de réduction ($\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}$ et $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$) par rapport aux valeurs avec la méthode à la goutte sur l'ensemble des plaques du chef reliquaire (● : peu de décalage ; ● : décalage de 300mV environ et ● : décalage supérieur à 500mV).

En mettant en parallèle les cartographies du ternissement (Fig. 160) et des décalages des potentiels des maximums des pics de réduction entre les deux types de mesures (Fig. 166), on peut émettre quelques conclusions importantes :

- Peu de décalage des max. des pics de réduction est observé avec le Pleco par rapport à la mesure à la goutte lorsque le ternissement est faible (plaques du buste principalement mais également celles de l'arrière du socle), quel que soit le relief de la plaque considérée.
- Un décalage supérieur de 500mV vers les potentiels plus négatifs est observé avec le Pleco sur les plaques 3, 9, 12 et 21 (et dans une moindre mesure 6 et 11). A

part la plaque 9, toutes les autres plaques présentent avec la mesure à la goutte des pics de réduction importants induisant un décalage vers les potentiels plus négatifs. Ces plaques ont, rappelons-le, soufferts d'une manipulation beaucoup plus importante que les autres.

- Un décalage de 200-300mV environ est observé dans les autres cas. Ce décalage peut en partie être attribué à la présence de reliefs de surface importants.

La différence de ternissement entre le socle ainsi que sa plateforme (forte manipulation provoquant la formation d'AgCl) et le buste (altération moindre due plutôt aux mauvaises conditions de conservation) apparaît également au travers des mesures effectuées avec le Pleco. Cette dispersion du ternissement sur les plaques du chef reliquaire nous a conduits à définir des potentiels de nettoyage électrolytique adaptés aux diverses plaques.

Les trois tracés de la figure 167 montrent que selon la plaque, et donc la nature du ternissement, le traitement de nettoyage par réduction cathodique peut permettre la réduction à :

- **-900mV/C. vitreux**, d'AgCl sur des plaques peu ou moyennement manipulées (tracés bleus et noirs),
- **-1500mV/C. vitreux**, d'AgCl sur des plaques très manipulées (tracé rose) et d'Ag₂S sur des plaques peu ou moyennement manipulées (tracés noirs et bleus),
- **-1800mV/C. vitreux**, d'Ag₂S sur des plaques très manipulées (tracé rose).

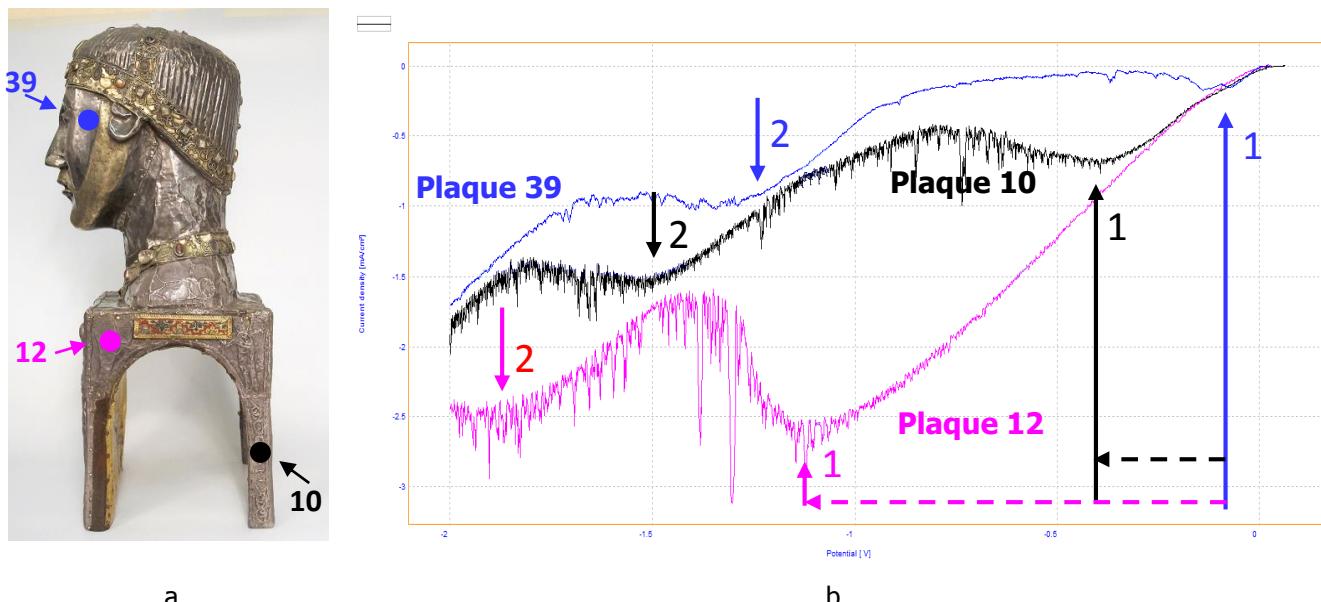
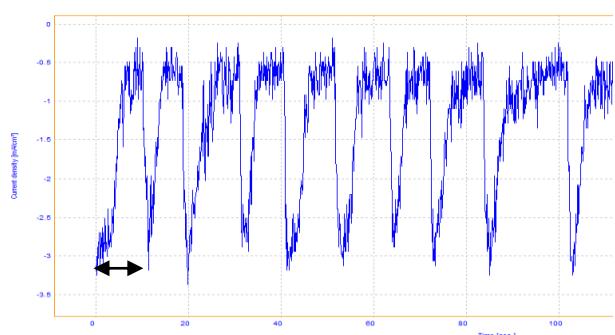


Fig. 167 : Tracés voltammétriques sur trois plaques du côté droit du chef reliquaire permettant d'apprécier les différents types de ternissement. Localisation des plaques (a). Les pics (1 : AgCl → Ag) et (2 : Ag₂S → Ag) démarrent chacun au même potentiel (par rapport au carbone vitreux) mais leur maximum est décalé en fonction de l'importance du ternissement (flèches en pointillé pour le pic (1)) (b).

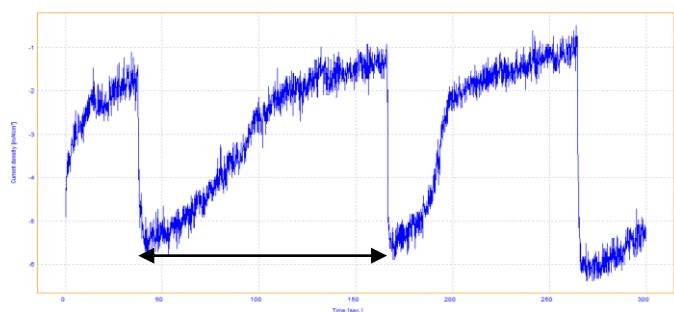
c.3 Influence du type et du niveau de ternissement sur la durée du nettoyage

En dehors du potentiel appliqué, il est important de savoir pendant combien de temps la réduction doit être menée. Pour cela, l'opérateur prend en main le Pleco et le positionne sur la surface à traiter (mode dynamique). Le potentiostat fonctionne

désormais en mode chrono-ampérométrique et on suit à potentiel constant l'évolution du courant de réduction en fonction du temps sur différentes zones de la plaque considérée comme le montre la figure 168. Le temps de réduction correspond au moment où l'intensité de réduction devient stable ($<-1\text{mA/cm}^2$). Il s'agit d'une moyenne déterminée sur plusieurs mesures.



a. Potentiel de -900mV/CV appliqué sur la plaque 33



b. Potentiel de -1500mV/CV appliqué sur la plaque 12

Fig. 168 : Suivi de l'évolution du temps de réduction à partir des tracés chrono-ampérométriques. Le temps de réduction est obtenu lorsque l'intensité de réduction se stabilise. Polarisation à -900mV/CV sur le visage du chef reliquaire (plaque 33) avec un temps de traitement de 10s (a) et polarisation à -1500mV/CV sur une des plaques du socle (n°12) avec un temps de traitement de 100-120s.

Au cours de nos essais, nous avons observé que l'amélioration du dégraissage de surface des plaques métalliques pouvait réduire ces temps de réduction. Ainsi lors du nettoyage de la plaque 8 du socle du chef reliquaire à -900mV/CV , nous avons pu ramener ce temps de 100-120s à 40s (Fig. 169).

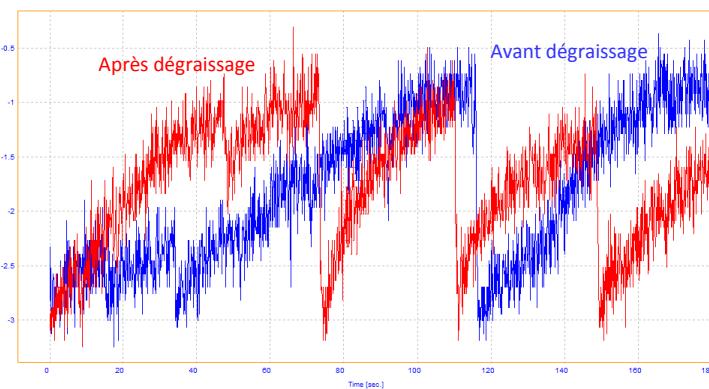


Fig. 169 : Effet du dégraissage de surface d'une plaque métallique (n°8) sur le temps de réduction lors des chrono-ampérométries à -900mV/CV .

De plus, on peut diminuer les temps de réduction en polarisant les plaques par étapes successives comme sur la plaque 29 (Fig. 170). En pré-réduisant la plaque à -900mV/CV (élimination d'AgCl), le temps de réduction d'Ag₂S à -1500mV/C. vitreux passe de 50 à 30s et les intensités de réduction sont diminuées de moitié au démarrage de la polarisation.

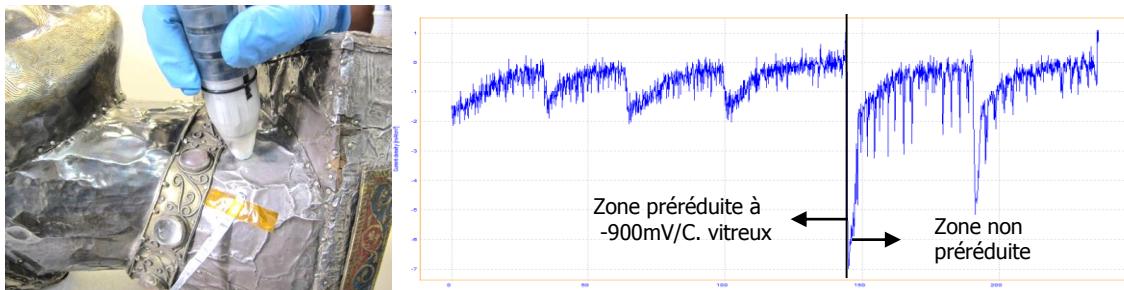


Fig. 170 : Effet d'une pré-réduction d'AgCl (-900mV/C. vitreux) appliquée à la plaque 29 du chef reliquaire de saint Maurice sur l'efficacité de la réduction d'Ag₂S (-1500mV/C. vitreux) lors du nettoyage d'un ternissement constitué à la fois d'AgCl et d'Ag₂S.

Le temps de réduction a été défini sur l'ensemble des plaques aux trois potentiels prédéfinis précédemment, les mesures successives étant réalisées sur des surfaces pré-réduites (Tab. 12). L'opérateur dispose donc de toutes les données opératoires. Il reste alors à effectuer le nettoyage selon la stratégie retenue pour l'objet.

c.4. Stratégie d'intervention

Puisque l'objectif premier était un nettoyage de l'ensemble des plaques du chef reliquaire, on aurait pu proposer de traiter celles-ci à -1800mV/CV, ce potentiel permettant de réduire à la fois AgCl et Ag₂S. Cette approche efficace du point de vue de la rapidité de traitement avait plusieurs inconvénients :

- Un risque réel de fragilisation par l'hydrogène pour les plaques peu ternies (numéros en bleu de la 3^{ème} colonne du tableau 12) et dans une moindre mesure pour celles moyennement ternies (numéros en noir). La figure 167b montre pour les tracés bleu et noir que la réaction de décomposition de la solution en hydrogène induisant l'augmentation du courant de réduction au-delà de la réduction de Ag₂S en Ag est effective.
- Un risque de surnettoyage pour l'ensemble des plaques pouvant induire un effet esthétique indésirable.
- L'endommagement possible de l'électrode en carbone vitreux, a priori sensible aux polarisations de longues durées à des potentiels très négatifs.

Nous avons donc décidé de polariser les plaques du chef reliquaire en 3 étapes successives (-900, -1500 et -1800mV/CV) en respectant les paramètres du tableau 12. Ce protocole permet de nettoyer en premier les ternissements dus à la manipulation (-900 et -1500mV/CV) et de poursuivre par ceux dus aux vapeurs soufrées présentes dans l'atmosphère (-1500 et -1800mV/CV). Après chaque étape on apprécie l'efficacité du nettoyage obtenu et on décide ou non de procéder à l'étape suivante et donc, a priori, à un meilleur niveau de nettoyage. Les plaques ne devant pas toutes être traitées aux mêmes potentiels, nous avons procédé au nettoyage à -900mV/C. vitreux de celles d'un même côté, puis nous avons traité de la même façon les plaques des autres côtés. Les plaques à polariser à un potentiel plus négatif (-1500 et -1800mV/C. vitreux) n'ont été traitées que lors de 2^{ème} et 3^{ème} passages du Pleco.

Côté	Elément	Plaque	-900mV/CV AgCl→Ag (secondes)	-1500mV/CV AgCl/Ag2S→Ag (secondes)	-1800mV/CV Ag2S→Ag (secondes)
Face 	Plaque frontale	1	15-20		20
		13	30-45		25-30
		14	15-20	20	
		15		20-50	30-50
	Visage	33	10	15	
	Pieds	5	20		25
		8	40		30
Gauche 	Pieds	2		40	?
		3		100	?
		4	50	20	
		6	50		20
		7	40		30
	Buste	29	20	30	
		30	10	20	
		32	10	10	
Arrière 	Pieds	16	20	30	
		17	15	30	
		18	15	20	
		19	15-30	40	
	Buste	26	15	30-40	
		27	10-15		30-40
Droit 	Pieds	10	50	25	
		11	50		40-50
		12		120	25
		9		25	50
	Buste	34	30	20	
		35	10	25	
		38	15-20	20	
		39	20	50	
Plateforme socle 	Avant	20	20	50-75	
	Arrière	21		40	?
		22	40	50-75	
		23	20	?	
		24	20		40

Tab. 12 : Temps de traitement en fonction des potentiels appliqués pour chacune des plaques des différents côtés du chef reliquaire. Les n° et les couleurs de la 3^{ème} colonne sont ceux des zones étudiées de la figure 166. Les ? des colonnes 5 et 6 correspondent à des pics de réduction non définis.

Le tableau 12 montre que le temps nécessaire à la réduction complète d'AgCl ou d'Ag₂S n'est pas le même sur toutes les plaques. Plusieurs facteurs interviennent : l'épaisseur du ternissement, mais également le plus ou moins bon dégraissage de surface. Il n'est pas surprenant que les plaques indiquées en bleu (ternissement faible) donnent des temps de réduction courts, alors que les plaques en noir et surtout en rose (fort ternissement) engendrent des temps plus longs, illustrés sur certaines plaques par un décalage important du maximum du pic de réduction.

d. Le traitement en mode chrono-ampérométrique

d.1. Conditions opératoires

Afin de travailler dans les conditions réelles de l'atelier de restauration de l'abbaye, le potentiostat (appareillage de recherche très sensible) a été remplacé par un générateur de tension/courant équipé du système de contrôle du potentiel développé par le FabLab de Neuchâtel (voir section III.4.b), et permettant de vérifier que les conditions de traitement sont optimales.

La figure 171 ci-dessous montre la réponse du système de contrôle lors d'une polarisation en mode chrono-ampérométrique à -900mV/C. vitreux . Le potentiel appliqué ne devant pas dépasser -900mV/C. vitreux , nous imposons comme potentiel min. et max. au système les valeurs de -700 et -900mV/C. vitreux . Lorsque le potentiel appliqué à l'objet atteint -700mV/C. vitreux , la LED, initialement bleue, prend une couleur verte indiquant des conditions de traitement optimales. La couleur rouge apparaît lorsque le potentiel appliqué dépasse -900mV/C. vitreux . L'état d'oxydation des plaques étant hétérogène, il est nécessaire de rester attentif à l'affichage numérique du système de contrôle afin de vérifier que le potentiel imposé n'est pas dépassé. Lorsque le regard de l'opérateur se trouve à portée du système de contrôle du potentiel, cette lecture est aisée. L'éloignement de l'opérateur par rapport au système de contrôle rend pertinente l'emploi de la LED qui joue le rôle d'alarme.

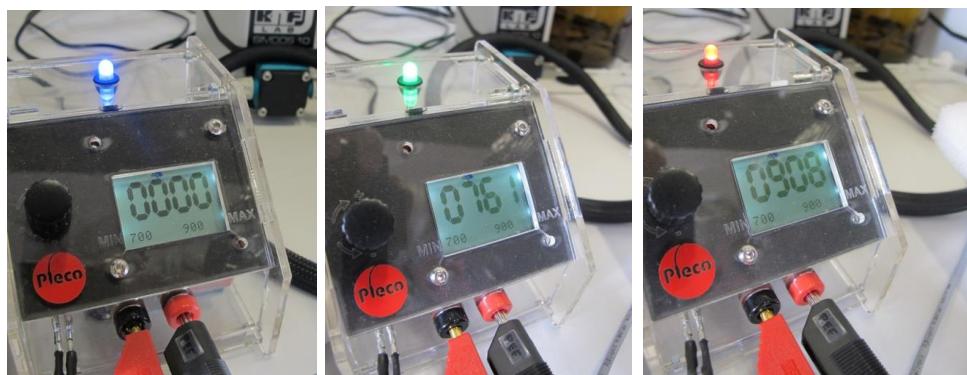


Fig. 171 : Suivi de la polarisation de la surface traitée par la couleur de la LED du système de contrôle du potentiel. Noter que l'affichage numérique donne des valeurs positives. En fait il s'agit de valeurs négatives. Ce problème d'inversion a été résolu depuis.



Fig. 172 : Déclenchement de la LED de la cloche du pinceau.

Le volume de l'objet à traiter ne permet pas toujours d'avoir un accès visuel au système de contrôle du potentiel. Aussi la cloche du pinceau électrolytique est équipée d'une autre LED, la lumière devenant rouge pour chaque valeur du potentiel sortant du domaine min/max imposé au système de contrôle du potentiel (Fig. 172). Dans la pratique, il s'est avéré que le déclenchement continu de la LED représente une gêne pour l'opérateur plutôt qu'une aide technique au traitement. Aussi la mise en fonction de la LED a été limitée aux seuls potentiels dépassant le potentiel max. imposé au système de contrôle.

Le montage utilisé pour la polarisation chrono-ampérométrique est représenté sur la figure 173. On distingue à la gauche du chef reliquaire de saint Candide le générateur de tension/courant et le système de contrôle du potentiel. L'alimentation en solution est visible à l'arrière de l'objet.



Fig. 173 : Traitement en mode chrono-ampérométrique du chef reliquaire de saint Candide à l'aide du Pleco. A gauche le générateur de tension/courant et le système de contrôle du potentiel. A droite le Pleco et à l'arrière-plan le système des pompes et le réservoir de solution.

d.2. Déroulement des traitements

La réduction du ternissement n'étant pas un phénomène instantané (voir Tab. 12), le Pleco est maintenu en place durant le traitement. Aussi les chrono-ampérométries ont été menées en déplaçant le pinceau de zones en zones comme l'indique la figure 174. Cette opération évite par ailleurs l'arrachement possible du tampon par le relief des plaques ou les morceaux de métal se détachant des cassures.

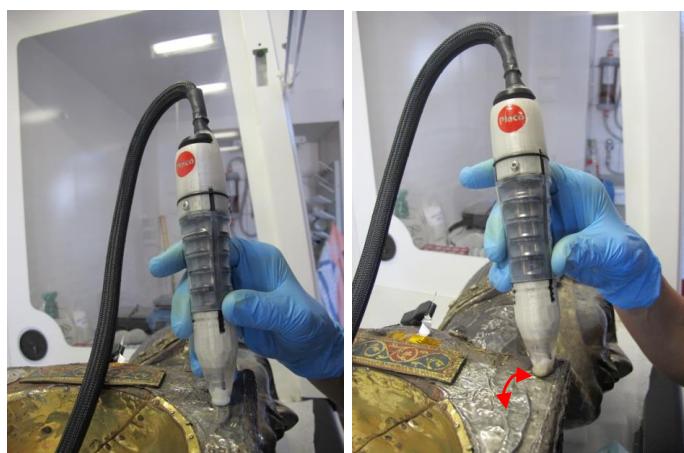


Fig. 174 : Mode de déplacement du pinceau à la surface des plaques métalliques.

Comme on l'a vu précédemment, la mise en contact électrique des plaques se fait avec un ruban d'aluminium fixé par un scotch. Lorsque le ternissement est épais, ce scotch peut arracher localement la couche de corrosion déjà réduite (Fig. 175). Il faut donc veiller à ne fixer le morceau de scotch que dans des zones faiblement ternies où l'argent réduit est adhérent à la surface métallique.



Fig. 175 : Arrachement local de l'argent réduit par le scotch de fixation du ruban d'aluminium utilisé pour la mise en contact électrique des plaques métalliques.

Le Pleco a été conçu pour éviter toute infiltration de l'électrolyte entre les plaques fixées les unes au-dessus des autres à l'aide de clous. L'épanchement de solution restant un risque potentiel, nous avons pris soin d'appliquer le même ruban adhésif que celui utilisé pour fixer le ruban d'aluminium sur toutes les zones de superposition des plaques (Fig. 176).

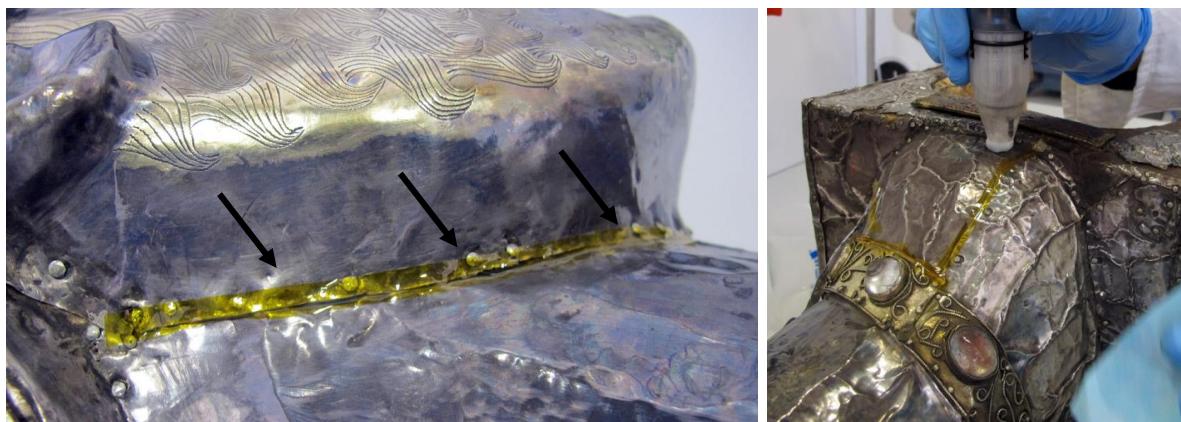


Fig. 176 : Application d'un ruban adhésif au niveau des zones de superposition des plaques.

L'utilisation pratique du Pleco montre que lors du maintien en place du tampon une partie de l'électrolyte s'épanche du fait de la légère pression appliquée. Aussi l'opérateur se munit d'un papier absorbant neutre lui permettant par ailleurs d'éliminer les résidus des produits de ternissement réduits. Plusieurs matériaux absorbants neutres ont été testés (Chicopee Chux®, Chicopee Ecoline® ou Chicopee Ko-Ton®, Fig. 177a). Le Chicopee Ecoline® a finalement été retenu (Fig. 177b).



Fig. 177 : Matériaux absorbants testés pour contenir tout épanchement de solution à la surface des plaques et utilisation pratique du papier Chicopee Ecoline® avec le Pleco.

Le matériau du tampon (mousse microporeuse) s'adapte particulièrement au nettoyage de reliefs comme le montrent les figures 178 et 179. En pressant légèrement le tampon, celui-ci s'écrase sur la surface ce qui permet d'atteindre l'ensemble du relief. Un coton badigeon appliqué suite à la réduction permet d'éliminer les résidus des produits de ternissement réduits.

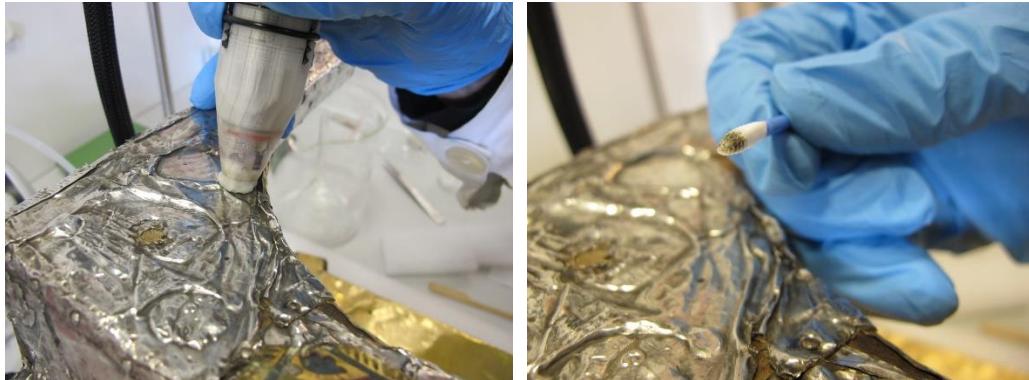


Fig. 178 : Application du Pleco sur une plaque à relief et nettoyage des résidus des produits de ternissement réduits avec un coton badigeon.



Fig. 179 : Opérations de nettoyage d'un visage de la plaque frontale du chef reliquaire de saint Candide avec le Pleco. Aperçu avant le nettoyage (a), application du Pleco (b) et aspect de surface après élimination des résidus des produits de ternissement réduits avec un coton badigeon (c).



Fig. 180 : Utilisation du Pleco sur les plaques arrières du chef reliquaire.

La gaine contenant les tuyaux de circulation de l'électrolyte et les câbles électriques est suffisamment flexible pour permettre d'utiliser le Pleco dans toutes les positions, même horizontale. Il faut néanmoins veiller à ce que les électrodes de la cellule électrolytique restent immergées. Aussi on peut préférer déplacer l'objet à traiter (chef reliquaire placé verticalement, Fig. 180) plutôt que le pinceau afin de maintenir ce dernier en position verticale ou oblique.

d.3. Entretien des tampons

Du fait du fort ternissement de certaines plaques, la surface du tampon se noircit assez rapidement durant les polarisations. Son rinçage par compressions manuelles (3 à 4 fois de suite) sans démontage du pinceau permet d'éliminer la salissure de surface (Fig. 181).

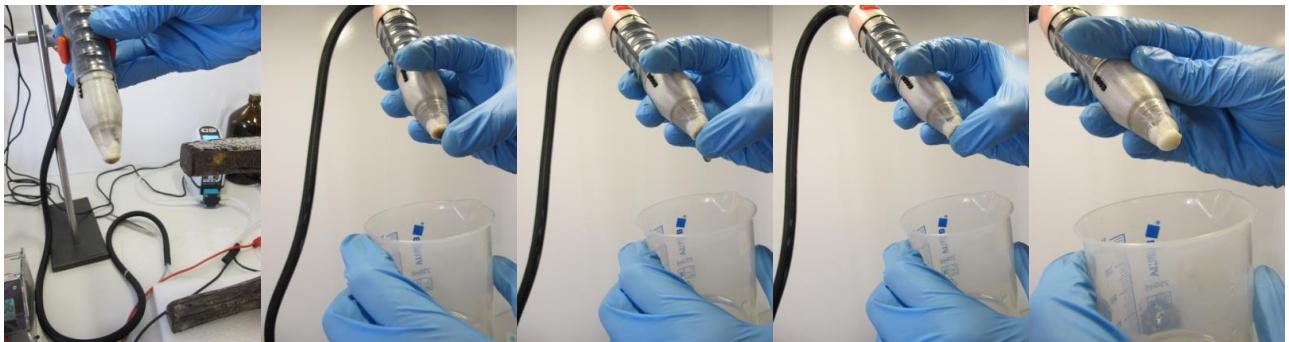


Fig. 181 : Protocole de nettoyage de la surface du tampon par compressions successives.

Une autre technique de rinçage a été mise au point par la suite. Elle consiste à presser le tampon contre l'extrémité du tube d'un entonnoir en verre renversé et positionné au fond d'un bêcher (Fig. 182). Cette technique a l'avantage de permettre un rinçage plus régulier sans sollicitation des deux mains de l'opérateur.



Fig. 182 : Rinçage du tampon par pression contre le tube d'un entonnoir en verre renversé et placé dans un bêcher.

Lorsque les rinçages répétés ne permettent plus de revenir à un aspect clair de la surface du tampon il est nécessaire de changer celui-ci. Comme le montre la figure 183a, le tampon est extrait manuellement et un nouveau est repositionné entre les dents de l'embout à l'aide de brucelles (Fig. 183b). Des tampons de formes variées peuvent même être utilisés (Fig. 183c).

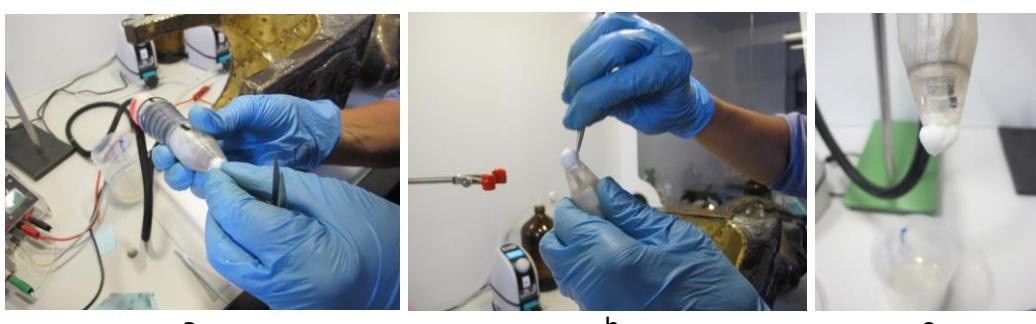


Fig. 183 : Elimination d'un tampon usagé, repositionnement d'un nouveau tampon et tampon coupé de travers afin de permettre le nettoyage en profondeur de reliefs en creux.

d.4. Aspect de surface du chef reliquaire

La polarisation des différentes plaques du chef reliquaire à -900, -1500 et -1800mV/C. vitreux a permis d'atteindre des niveaux de nettoyage de plus en plus importants. La figure 184 montre l'évolution des surfaces des plaques sur les quatre côtés du chef reliquaire au cours de ces différentes opérations. On montre également sur la face du chef reliquaire l'aspect final obtenu.





Figure 184 : Aspect de surface des plaques des 4 côtés du chef reliquaire au cours de son nettoyage électrolytique à différents potentiels.

d.5. Améliorations à apporter

Le nettoyage localisé avec le Pleco demande une attention particulière. L'opérateur doit à la fois appliquer le pinceau sur la surface de la pièce, adapter les paramètres du traitement et garder un œil sur le système de contrôle du potentiel (Fig. 185a). Comme on l'a indiqué précédemment, ce travail multitâche n'est pas toujours possible lorsque le volume de l'objet à traiter est important et que l'opérateur est éloigné du système de contrôle du potentiel (Fig. 185b et 186). Dans ces cas de figure il faudrait prévoir un système de contrôle du potentiel déplaçable et accessible à l'oeil.



Figure 185 : Modification de la tension de cellule au niveau du générateur de tension/courant afin d'appliquer un potentiel cathodique optimal (LED verte) (a) et nettoyage « aveugle » (b). Le non déclenchement de la LED de la cloche (couleur rouge) ne signifie pas que le potentiel appliqué est optimal. Il peut être inférieur au domaine optimal, la LED du système de contrôle étant bleue.



Fig. 186 : Application des paramètres de traitement pour le nettoyage des cheveux du chef reliquaire (a), contrôle visuel du potentiel appliqué (b) et déplacement du pinceau sans contrôle visuel du potentiel appliqué (c).

Les différents éléments du Pleco ont été conçus pour être étanches. Il peut s'avérer que la tête du piston ne le soit pas parfaitement (bords ou orifices de passage des tuyaux de circulation de l'électrolyte ou des électrodes). Dans ce cas on peut renforcer cette étanchéité à l'aide de plastiline appliquée sur l'ensemble de la surface de la tête (Fig. 187).

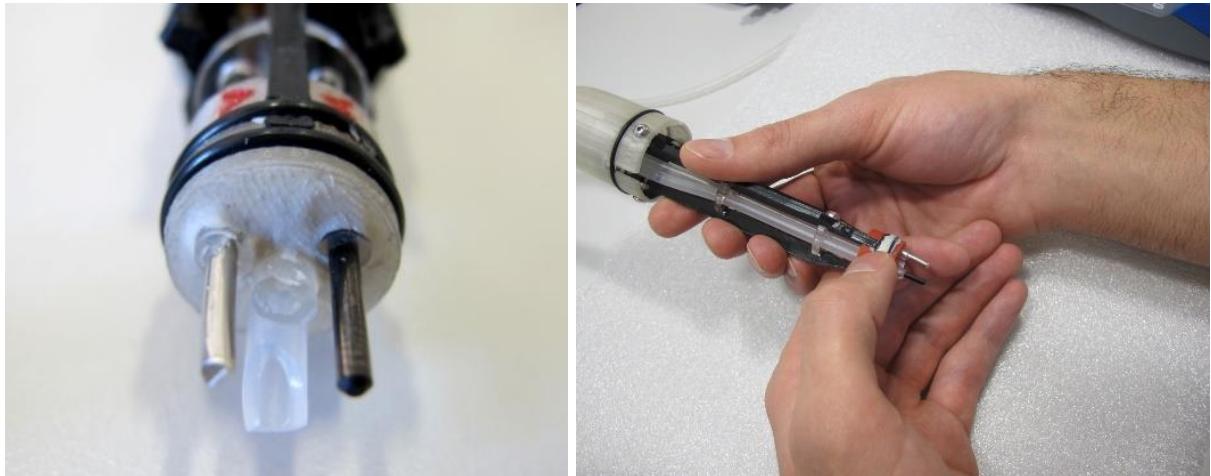


Fig. 187 : Application de plastiline au niveau de la tête du piston pour renforcer l'étanchéité du pinceau.

Au terme de ce travail sur le chef reliquaire de saint Candide, il apparaît que le Pleco remplit parfaitement la tâche qui lui incombe. Même si l'outil est perfectible, il nous a permis de nettoyer de manière efficace l'ensemble des plaques de cet objet composite sans risque pour l'âme en bois à laquelle elles sont fixées.

Conclusion

Le projet Saint-Maurice visait à développer un outil électrolytique permettant de nettoyer localement le ternissement des parties métalliques base argent d'objets patrimoniaux composites renfermant des parties en bois indissociables. En effet, ces objets ne peuvent être nettoyés électrolytiquement par immersion totale, un traitement aujourd'hui parfaitement maîtrisé.

Des pinceaux électrolytiques improvisés avaient déjà été testés par le passé mais ils engendraient de nombreux effets secondaires : nouvelles tâches formées, épanchement de la solution et difficulté de contrôler les paramètres de traitement.

La grande innovation du prototype développé dans le cadre du projet Saint-Maurice est l'apport continu d'électrolyte à la surface du métal à nettoyer, sans risque d'épanchement. La cellule électrolytique se trouvant à la base du pinceau a par ailleurs été optimisée et permet de définir des paramètres de traitement sûrs et adaptés au type et au niveau de ternissement rencontré.

Afin de s'assurer de la validité des paramètres de traitement appliqués nous avons dû réaliser des essais préliminaires avec la méthode à la goutte, les mesures électrochimique et électrolytique étant menées avec une électrode de référence Ag-AgCl placée dans une rallonge, une tige de platine et une goutte d'électrolyte positionnée sur la surface à nettoyer.

La construction du pinceau s'est faite en parallèle et en plusieurs étapes. Nous avons tout d'abord cherché à résoudre le problème de la circulation de l'électrolyte. Pour cela nous avons créé un pinceau muni à son extrémité d'une cellule électrolytique alimentée de manière forcée par des pompes à membrane. Ce pinceau rudimentaire a bénéficié de nombreuses améliorations afin d'augmenter l'étanchéité de la cellule électrolytique et optimiser la manipulation des électrodes (électrode de référence en carbone vitreux et contre-électrode en platine) insérées dans le pinceau. Le matériau tampon oblitérant la cellule électrolytique a fait l'objet d'une recherche approfondie afin que les paramètres de traitement définis avec la méthode à la goutte soient respectés au mieux. De tous les matériaux testés le polyvinyl formal-PVFM en mousse microporeuse a donné les meilleurs résultats.

La collaboration avec le laboratoire EDANA de la HE-Arc Ingénierie nous a permis d'aller plus loin dans notre démarche et d'inclure des aspects rarement abordés dans une recherche appliquée de ce type comme l'ergonomie d'ensemble. La philosophie même de construction du pinceau a évolué et notre volonté d'en faire un outil peu coûteux et open source, devant être optimisé par les utilisateurs eux-mêmes, nous a amené à nous rapprocher du FabLab de Neuchâtel mettant à disposition des utilisateurs et à faible coût des outils d'impression 3D et de découpe laser. L'emploi de ces technologies nous a conduits à développer un pinceau d'un nouveau genre qu'on a dénommé le Pleco.

Le Pleco construit, nous avons validé son emploi pour le nettoyage localisé de l'argent terni au travers du traitement du chef reliquaire de saint Candide, l'une des pièces maîtresses du trésor de l'abbaye de Saint-Maurice. Cet objet composite répondait en tout point à la problématique posée et nous a permis de vérifier toute la pertinence de la démarche mise en place. Si la méthode à la goutte a été utilisée pour déterminer le type et le niveau du ternissement des éléments métalliques, le Pleco a validé ces premiers résultats et a permis de déterminer les paramètres de traitement utilisés par la suite pour nettoyer les plaques d'argent terni en mode chrono-ampérométrique.

Au final, le Pleco remplit toutes les fonctions nécessaires à l'évaluation du type et du niveau de ternissement, à la détermination des paramètres du nettoyage électrolytique et à la réalisation du traitement conduit de manière localisé.

Comme toujours l'outil est perfectible. Même si notre volonté initiale de réaliser un outil peu coûteux a été respecté, le système des pompes à membrane, l'emploi d'électrodes en carbone vitreux et en platine, augmentent le prix de revient de l'ensemble de manière sensible. De plus certaines questions techniques doivent être approfondies comme la réelle stabilité de l'électrode (de référence) en carbone vitreux au cours des traitements, la nature des réactions électrochimiques créées en présence du tampon en PVFM et la manière dont elles influent sur la composition de l'électrolyte, en particulier au sein de la cellule électrolytique. Des résultats contradictoires ont été observés sur ces questions au cours du projet, qu'on pourrait attribuer à la constante évolution du pinceau. La conception du Pleco étant aboutie, il serait important de revenir sur ces questions afin de mieux contrôler les réactions développées dans la cellule électrolytique.

Notre souhait est que comme outil open source le Pleco bénéficie d'améliorations apportées par ses futurs utilisateurs, qu'ils soient ou non du domaine de la conservation-restauration. La collecte de ces diverses contributions fera que chacun pourra profiter de ces nouvelles évolutions et utilisera au mieux le Pleco quel que soit le domaine concerné.

Bibliographie

- Anheuser K. et Werner C.**, *Châsses-reliquaires et orfèvrerie médiévaux*, actes du colloque au Musée d'art et d'histoire, Genève, 12-15 septembre 2001, Archetype, Londres, (2006).
- Arc'Antique**, rapport interne, non publié, (2007).
- Arc'Antique**, rapport interne, non publié, (2012).
- Ashikaga T.**, Hirotoshi K. and Endoh T., *Process for preparing polyvinyl formal*, United States patent Office, 3,484,409, Japan, (1969), 1-8.
- Bouffard P.**, *Saint-Maurice d'Agaune, Trésor de l'Abbaye*, Les éditions de Bonvent, Genève, (1974).
- Chappuis V.**, *Réalisation d'embouts à matériau tampon d'un pinceau électrolytique utilisé pour le nettoyage localisé d'objets en argent terni*, mémoire de Bachelor en Conservation-restauration, HE-Arc CR, (2012).
- Costa V.**, The deterioration of silver alloys and some aspects of their conservation, *Reviews in Conservation*, (2001), 18-34.
- Costa V.**, Vergouyen N. et Van Bos M., Etude comparative des méthodes de nettoyage de l'argent: restauration de la Châsse de Saint Domitien, in *Châsses-reliquaires et orfèvrerie médiévaux*, actes du colloque au Musée d'art et d'histoire, Genève, 12-15 septembre 2001, Anheuser K. et Werner, C. (éds), Archetype, Londres, (2006), 35-38.
- Daniels V.**, Plasma reduction of silver tarnish on daguerreotypes, *Studies in Conservation* 26, (1981), 45-9.
- Degrigny C. et Jérôme M.**, Mise au point d'une procédure de traitement d'instruments de musique en laiton argenté sulfuré, *Science et Technologie de la Conservation et de la Restauration des œuvres d'art et du patrimoine*, 3, (1993), 60-65.
- Degrigny C. et Morel O.**, Traitement de restauration de quelques pièces de la collection des cuivres, *Science et Technologie de la Conservation et de la Restauration des œuvres d'art et du patrimoine*, 3, (1993), 67-73.
- Degrigny C.**, Wéry M., Vescoli V. et Blengino M., Altération et nettoyage de pièces en argent doré, *Studies in Conservation*, 41, (1996), 170-178.
- Degrigny C. et Lacoudre N.**, Les techniques électrolytiques, in *A la Recherche du Métal Perdu*, Roudet-Meyer, H. (éd), Errance, Paris, (1999).
- Degrigny C. et Witschard D.**, La Châsse des Enfants de Saint Sigismond de l'Abbaye de Saint-Maurice : traitements électrochimiques des reliefs en argent en cours de restauration, in *Châsses-reliquaires et orfèvrerie médiévaux*, actes du colloque au Musée d'art et d'histoire, Genève, 12-15 septembre 2001, Anheuser, K. et Werner, C. (eds), Archétype, Londres, (2006), 9-16.
- Degrigny C.**, Use of electrochemical techniques for the conservation of metal artefacts: a review, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14, 3 (2010), 353-361.
- Eggert G.**, Metallreduktion in Flüssigkeiten, in Heinrich, P., ed., *Metallrestaurierung - Beiträge zur Analyse, Konzeption und Technologie*, Callwey, München, (1994), 127-37.
- Graedel, T.E., Corrosion mechanism for silver exposed to the atmosphere, *Journal of the Electrochemical Society*, 139, (1992), 1963-70.
- MacLeod I.D. and North N.A.**, Conservation of corroded silver, *Studies in Conservation*, 24, (1979), 165-70.
- Schweizer F. et Witschard D.**, *La châsse des Enfants de Saint Sigismond, Un prestigieux reliquaire restauré*, Somogy, Paris, (2007).

- Selwyn** L.S. and **Costain** C.G., Evaluation of silver-cleaning products, *Journal of the IIC-Canadian Group*, 16, (1992), 3-16.
- Thurre** D., *L'atelier roman d'orfèvrerie de l'Abbaye de Saint-Maurice*, Editions Monographic SA, Sierre, (1992).
- Witschard** D., Conservation-restauration de la Grande Châsse de Sion, in *La Grande Châsse de Sion*, Anheuser K. and Werner C. (éds), Somogy, Paris, (2005), 117-176.
- Wolfe** J., Bouchard M. et Degrigny C., Testing for localized electrochemical cleaning of two 17th century gilt silver decorative objects, in *Metal 2010*, Interim meeting of the International Council of Museums - Committee for Conservation, Metal Working Group, October 11-15, 2010, Charleston, SC, USA, Mardikian, P., Chemello, C., Watters, C. and Hull, P. (éds), (2010).
- Yerly** A., *Analyse de tampons en PVFM d'un pinceau électrolytique après nettoyage de pièces d'orfèvrerie ternies du trésor de l'abbaye St-Maurice*, mémoire de Bachelor de l'Institut de Chimie de l'EIAF, (2013).
- Zhang** H.Z., et al., The negative biodegradation of poly(vinyl alcohol) modified by aldehydes. *Polymer Degradation and Stability*, 91(8), (2006), 1740-1746.