

**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 (annexes)

Christian Degriigny

Avril 2014

Annexe 1


Traitement électrolytique par immersion d'éléments de pièces du trésor en argent et argent doré terni.

Deux pièces du trésor ont pu être entièrement traitées par immersion. Il s'agit de la statue votive de saint Maurice (XVI^e siècle) en argent et de la coupe dite de Charlemagne (XIII^e siècle) en argent doré. Les paramètres de traitement ont été déterminés pour chaque élément de chacune des pièces.

Nettoyage de la statue (équestre) votive de saint Maurice en argent terni

Rappel sur la composition des éléments de la statue votive de saint Maurice

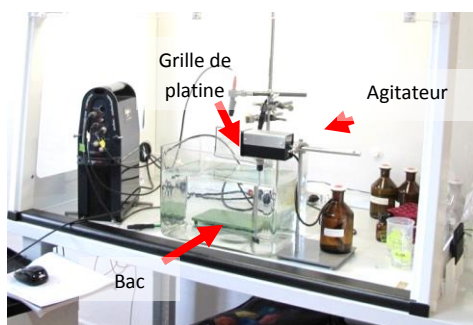
Le tableau suivant résume les résultats analytiques du tableau 2 du rapport. Certains questionnements sont apparus au cours de ce travail et sont rassemblés dans la 3^{ème} colonne du tableau.

| Objet | Bilan (% en masse) | Questionnements |
|--|--|--|
|  | Alliages Ag/Cu avec un peu d'Au et de Pb. Conc. en Cu de 1 à 8%. Alliages répartis en fonction de la nécessité ou non d'une bonne tenue mécanique. Sauf : caparaçon (4 plaques de composition différente : de 1,8 à 4,4% Cu) et pattes (la 2 ^{ème} patte indiquée par une flèche ci-contre a un pourcentage en Cu (5-6%) bien supérieur aux autres pattes (2,5 à 3,1%). A noter que la 2 ^{ème} patte a à peu près (sauf pour le Pb) la même composition que les plaques du corps inférieur du cheval (caché sur la figure ci-contre par le caparaçon). | La 2 ^{ème} patte a-t-elle été fabriquée en même temps que les plaques du corps inférieur du cheval ? Sinon, pourquoi une composition différente de celle des autres pattes ? Son fort % en Cu lui donne une meilleure dureté comme pour les plaques du corps inférieur du cheval. Le poids du cheval et du cavalier repose-t-il plus particulièrement sur ces différents éléments ? |

Statue votive de saint Maurice –XVI^e s.

Conditions du traitement électrolytique

Nettoyage par immersion de la statue votive de saint Maurice sur la base des paramètres électrolytiques déterminés par le test à la goutte (voir section III.1.b.2).



Montage pour le traitement des éléments de la statue votive de saint Maurice.

Conditions :

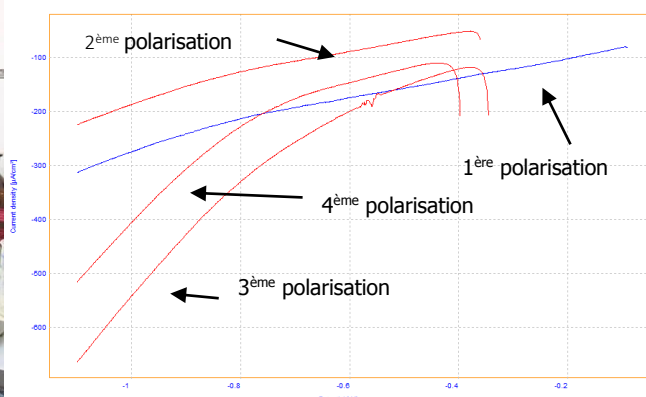
- Préparation de 1L d'électrolyte concentré (0,204g d'acétate de sodium, 11,25ml d'acide acétique 0,8% et 150g de nitrate de sodium).
- Immersion préalable de la pièce (préalablement dégraissée à l'éthanol) dans 14L d'eau déionisée.
- Positionnement des électrodes (grille de Pt / contre-électrode et ER) et branchement au potentiostat. L'ER n'est pas dans une rallonge : problèmes de diffusion de la solution au-travers du fritté sont insignifiants.
- Addition du litre d'électrolyte concentré dans les 14L d'eau déionisée.
- Agitation immédiate.

Traitement selon le protocole suivant : $E_{corr}=f(t)$, voltammétrie linéaire et chrono-ampérométrie au maximum du pic de réduction.

Nouvelles conditions imposées au potentiostat en raison de la taille de la pièce :

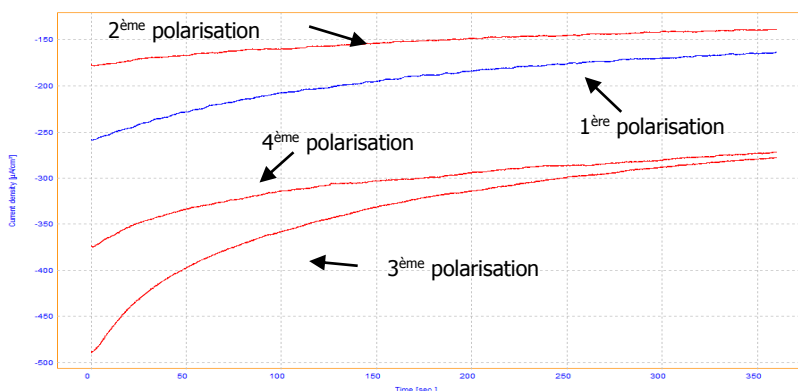
- **S_{pièce}** (dépend de l'élément)=1200cm² (caparaçon), 1000cm² (statue saint Maurice), 2000cm² (partie basse du corps du cheval + socle).
- **S_{CE}**=200cm².
- **Polarisation** : Voltammétrie linéaire de E_{corr} à -1500mV/Ag-AgCl (1^{ère} polarisation et -1100mV/Ag-AgCl ensuite). Max/Min Current=1000/-1000mA et Max/Min range = 2A. v_b = 10mV/s. Chronoampérométrie : Max/Min range : 2A. E_{corr} non étudié car pince croco et feuille d'aluminium immergées. Après chaque polarisation la position de l'élément traité ou celle de la CE est modifiée. Chaque chrono-ampérométrie est précédée d'une voltammétrie linéaire.

Traitement du caparaçon avant (1^{ère} série de polarisations cathodiques)

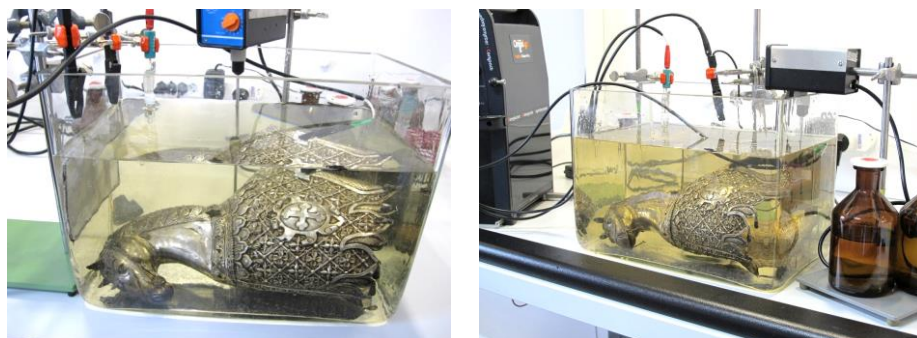


Montage pour le traitement du caparaçon avant de la statue votive de saint Maurice et tracés de voltammétries linéaires cathodiques en milieu NaNO₃ tamponné agité.

Afin de valider la valeur du potentiel de réduction obtenue localement (mode goutte, section III.1.b.2 du rapport), nous avons procédé à des tracés de voltammétries linéaires sur l'élément entièrement immergé. Aucun pic de réduction n'apparaît même si la réduction est effective (jaunissement de la solution et fort dégagement de vapeurs soufrées). Nous attribuons cette absence de pics à des problèmes de paramétrages au niveau du potentiostat qui nous ont empêchés de lire les tracés au-delà de -1100mV/Ag-AgCl (figure ci-dessus)). La réduction a néanmoins été menée à -1000mV/Ag-AgCl (sur la base des résultats de la section III.1.b.2. – figure ci-dessous).



Tracés de chrono-ampérométries à -1000mV/Ag-AgCl, chaque chrono-ampérométrie correspond à une position différente du caparaçon ou de la CE.

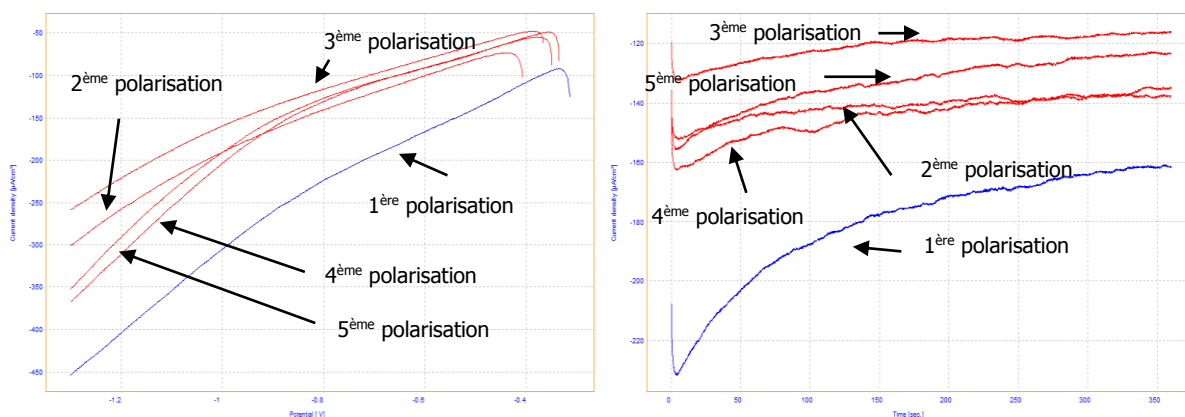


Coloration de la solution de traitement au cours des 2^{ème} (retournement de l'élément) et 3^{ème} (changement de position de la CE) polarisations (1^{ère} série de polarisations).

La solution de traitement se colorant fortement, nous avons entrepris une 2^{ème} série de polarisations cathodiques.

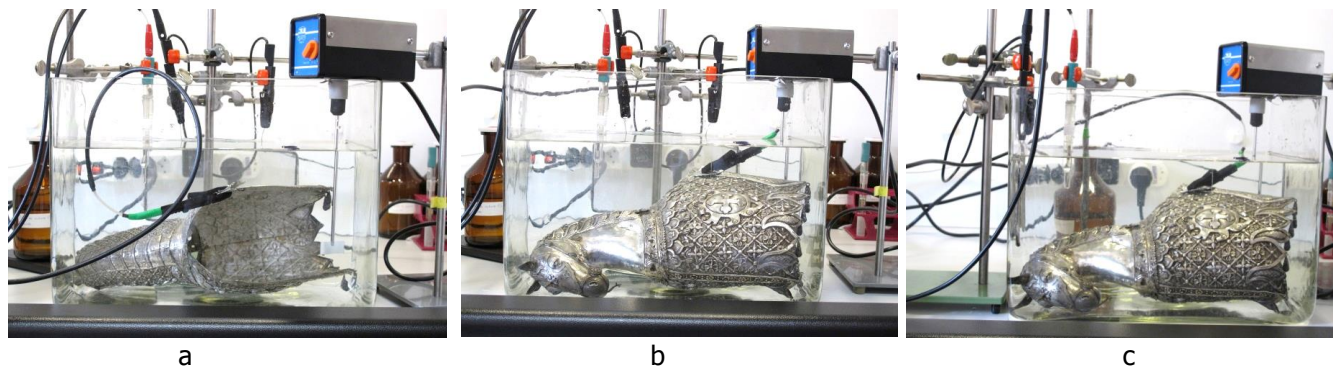
Traitement du caparaçon avant (2^{ème} série de polarisations cathodiques)

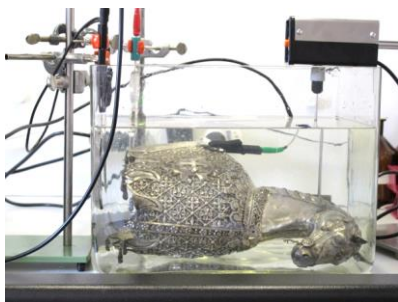
Mêmes conditions de polarisation que ci-dessus sauf voltammétries linéaires : de E_{corr} à -1300mV/Ag-AgCl. La solution de traitement a été renouvelée.



Tracés de voltammétries linéaires cathodiques et de chrono-ampérométries à -1000mV/Ag-AgCl du caparaçon avant de la statue votive de saint Maurice (2^{ème} série de polarisations).

A nouveau pas de pic de réduction (potentiels trop faibles ?) observé sur les tracés de voltammétries linéaires. On note sur les tracés de chrono-ampérométries la ré-augmentation de l'intensité de réduction due à l'exposition de zones peu exposées précédemment (bas du caparaçon et pendeloques : 4-5^{èmes} polarisations).





e



f

Légère coloration de la solution de traitement au cours des chrono-ampérométries successives à -1000mV/Ag-AgCl (a : 1^{ère} polarisation (Pt sur longueur bac), b : 2^{ème} polarisation (caparaçon retourné), c : 3^{ème} polarisation (Pt sur largeur bac), d : 4^{ème} polarisation (caparaçon retourné) et e : 5^{ème} polarisation (caparaçon retourné)).

Au terme de ces polarisations, l'élément avant du caparaçon a été rincé sous eau déionisée. Les salissures résiduelles ont été nettoyées avec un coton badigeon imbibé d'eau déionisée ou d'éthanol.

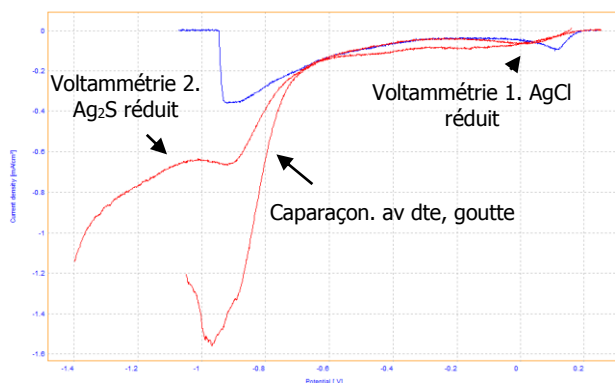


Nettoyage des salissures résiduelles, après polarisation cathodique et rinçage sous eau déionisée avec un chiffon non tissé (marque Chicopee - Chux®), au moyen de cotons badigeons.

Le caparaçon arrière a été traité de la même façon.

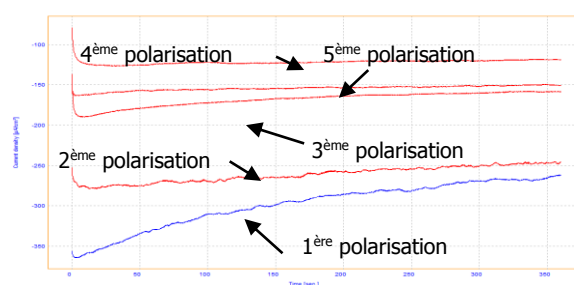
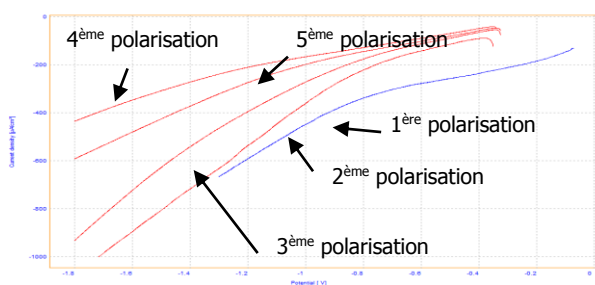
Traitement de la statue de saint Maurice (1^{ère} série de polarisations cathodiques)

Comme pour le caparaçon du cheval, nous avons démarré le nettoyage de la statue de saint Maurice par la définition des paramètres de traitement. Les conditions opératoires sont les mêmes que pour la détermination des paramètres de traitement en mode goutte des deux éléments du caparaçon sauf que la voltammétrie linéaire est menée jusqu'à -1400mV/Ag-AgCl . Deux voltammétries ont été conduites. Lors de la 1^{ère} on voit distinctement sur le tracé le pic de réduction $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}$. Celle-ci ayant été interrompue avant de faire apparaître le pic de réduction $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$, nous avons réalisé une 2^{ème} voltammétrie dont le tracé ne fait apparaître que ce second pic dont le maximum se situe au même potentiel (-1000mV/Ag-AgCl) que celui du pic de réduction $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$ sur le caparaçon (figure ci-dessous).



Montage pour la définition des paramètres de traitement sur la statue votive de saint Maurice et tracés comparatifs de voltammétries linéaires avec celles de l'élément avant du caparaçon du cheval.

Les conditions de la polarisation cathodique établies, nous avons traité la statue par immersion. Nous avons une nouvelle fois tenté de réaliser sur l'ensemble de la surface de la statue des voltammétries linéaires (de E_{corr} à $-1300\text{mV}/\text{Ag-AgCl}$ pour la 1^{ère} polarisation et à $-1800\text{mV}/\text{Ag-AgCl}$ pour les suivantes) afin de valider la valeur de potentiel de réduction à appliquer, sans succès (figure de gauche ci-dessous). Les chrono-ampérométries, précédées de voltammétries linéaires, sont toutes menées à $-1000\text{mV}/\text{Ag-AgCl}$. Elles correspondent à des changements de positions de la statue ou de la CE (figure de droite ci-dessous).



Tracés de voltammétries linéaires et de chrono-ampérométries à $-1000\text{mV}/\text{Ag-AgCl}$ de la statue de saint Maurice (1^{ère} série de polarisations).

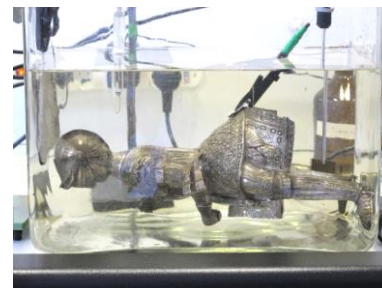
A noter que même à des potentiels de $-1800\text{mV}/\text{ref}$, aucun pic de réduction n'a pu être mis en évidence sur les tracés des voltammétries linéaires. 5^{ème} polarisation : nouvelles zones exposées face à la grille de Pt → ré-augmentation des densités de courant. Même remarque pour les chrono-ampérométries : le tracé de la 5^{ème} polarisation donne des densités de courant plus fortes. Essais suivis d'un rinçage sous eau déionisée avec chiffon non tissé (marque Chicopee - Chux®) et nettoyage de surface au coton badigeon.



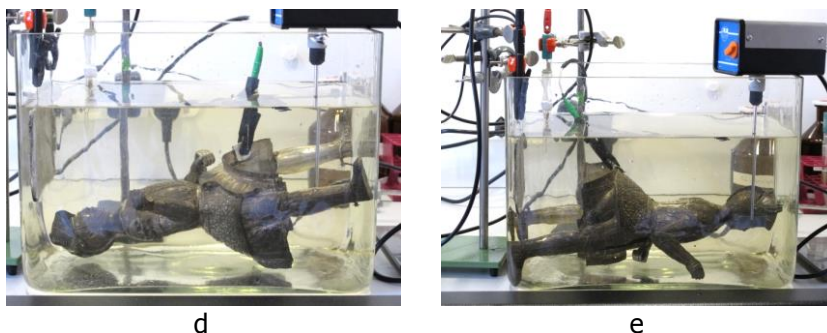
a



b



c



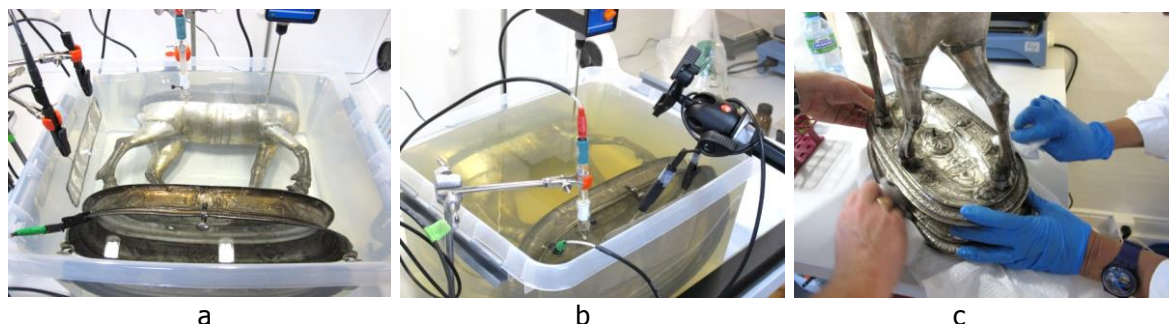
Légère coloration de la solution de traitement au cours des chrono-ampérométries successives à -1000mV/Ag-AgCl (a : 1^{ère} polarisation (Pt sur longueur bac), b : 2^{ème} polarisation (statue retournée), c : 3^{ème} polarisation (Pt sur largeur bac), d : 4^{ème} polarisation (statue retournée) et e : 5^{ème} polarisation (statue retournée)).

Une deuxième série de polarisations cathodiques a été menée sur la statue de saint Maurice afin de parfaire le nettoyage. Des résultats très proches des précédents ont été obtenus. Le nettoyage s'est achevé par un rinçage sous eau déionisée avec un chiffon non tissé (marque Chicopee - Chux®) suivi d'un nettoyage au coton badigeon pour éliminer les salissures résiduelles.

Traitement de la partie basse du corps du cheval + socle

Sur la base des voltammétries obtenues, les chrono-ampérométries ont été menées à -1200mV/Ag-AgCl . Ce potentiel peut paraître élevé pour certains éléments mais permet le nettoyage de l'ensemble de la pièce.

Les clichés ci-dessous montrent quelques-unes des étapes du traitement. Une nouvelle fois plusieurs polarisations successives ont été nécessaires. Le métal nettoyé, celui-ci a été rincé sous eau déionisée et la surface nettoyée de ses salissures résiduelles avec des cotons badigeons.



Aperçu des étapes de traitement : démarrage (a/), en cours, la solution se colorant (b/) et nettoyage des salissures résiduelles après le rinçage de surface (c/).

Nettoyage de la coupe dite de Charlemagne en argent doré terni

Rappel sur la composition des éléments de la coupe dite de Charlemagne

Le tableau suivant résume les résultats analytiques obtenus sur l'ensemble des éléments de la coupe.

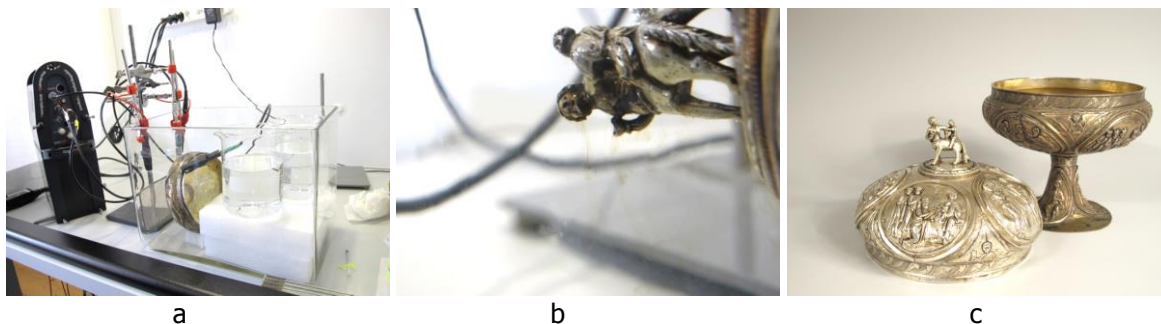
| Objet | Bilan (% en masse) |
|---|---|
|  <p>Couvercle</p> <p>Coupe</p> <p>Pied</p> <p>Coupe dite de Charlemagne – XIIIe s.</p> | <p>Alliages Ag/Cu dorés avec un peu d'Au et de Pb. Comblement d'une lacune du pied avec un laiton argenté puis doré. Les résultats d'analyse ne peuvent qu'être comparés (on ne peut travailler que sur des rapports de % du fait de la présence sur une épaisseur variable d'Au en surface). A noter des conc. en Cu plus importantes au niveau du centaure, de la plaque int. de la coupe et du collet de fermeture du couvercle (rapport Cu/Ag > 1,4 10⁻² %, par rapport à 1,3 10⁻² max % en moyenne sur les autres éléments) ainsi que de la plaque ext. du couvercle (RCu/Ag 2,3 10⁻² %). La plaque int. du pied a le % Cu le plus élevé (RCu/Ag 2,8 10⁻² %).</p> |

Conditions du traitement électrolytique

La surface du couvercle est de 550cm². Le volume de NaNO₃ tamponné utilisé est de 15L. Il a été renouvelé deux fois et la position du couvercle est modifiée à plusieurs reprises. La CE en platine (200cm²) est positionnée face à la surface extérieure du couvercle. Des béciers remplis d'eau sont placés dans le bac pour réduire le volume de la solution de traitement (figure de gauche ci-dessous).

Chrono-ampérométries cathodiques

Sur la base des voltammétries linéaires obtenues, les chrono-ampérométries sont menées à -1000mV/Ag-AgCl. Des coulures sombres se détachent de la surface du couvercle lors des premières chrono-ampérométries cathodiques (figure du centre ci-dessous). Au terme du traitement et après rinçage sous eau déionisée avec un chiffon non tissé (marque Chicopee - Chux®) et nettoyage de surface au coton badigeon, le couvercle apparaît blanc pâle (figure de droite ci-dessous).

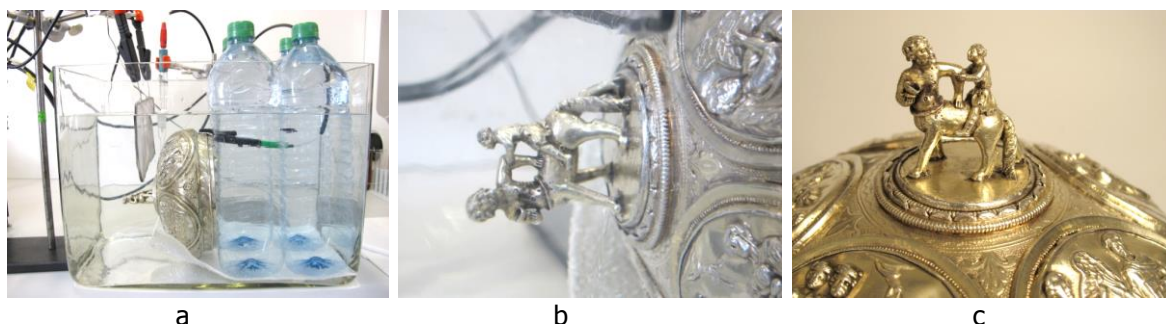


Mise en place du traitement cathodique du couvercle de la coupe (a), apparition de coulures sombres qui se détachent de la surface du métal au cours de la polarisation cathodique (b) et aspect de surface du couvercle au terme des chrono-ampérométries cathodiques (c).

Suite à cette première série de chrono-ampérométries cathodiques, deux autres séries de polarisations cathodiques ont été menées pour parfaire le nettoyage de surface. Le rinçage a dû être repris car on a remarqué que de la solution avait pénétré sous les médaillons.

Chrono-ampérométries anodiques

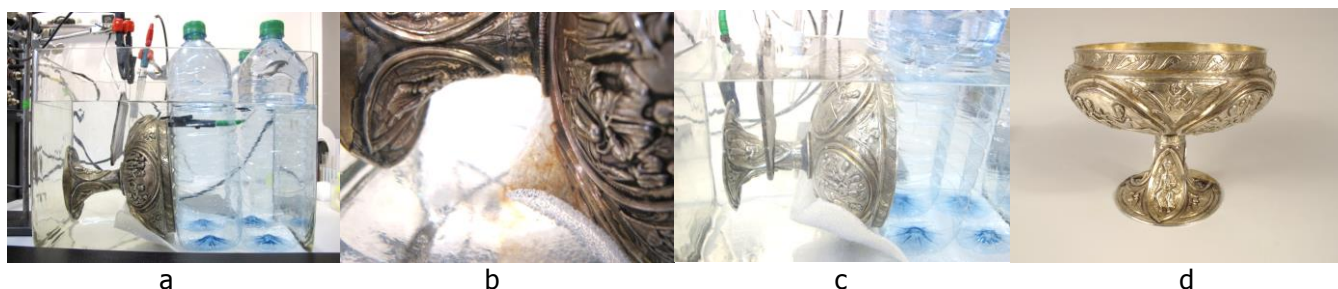
Toujours sur la base des voltammétries linéaires obtenues, les chrono-ampérométries anodiques ont été menées entre 200 et 275mV/Ag-AgCl. C'est à 275mV/Ag-AgCl que l'oxydation semble la plus efficace et que l'apparence dorée de la surface est retrouvée (figures ci-dessous).



Mise en place du traitement anodique du couvercle de la coupe (a), le centaure en cours de polarisation anodique (b) et aspect de surface du couvercle au terme des chrono-ampérométries anodiques (c).

Traitement de la partie basse de la coupe dite de Charlemagne

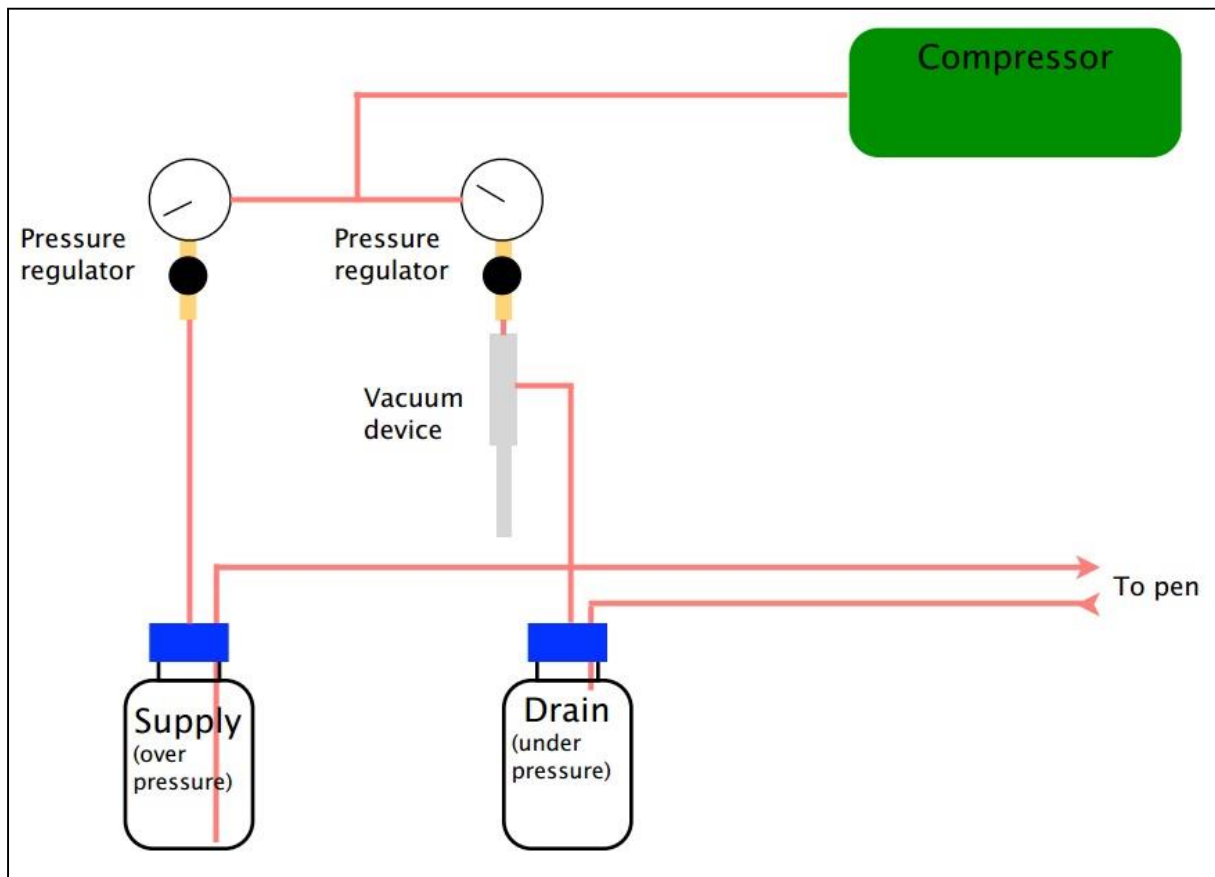
Les traitements cathodiques (3 séries de plusieurs chrono-ampérométries) et anodiques (1 série de 4 chrono-ampérométries) sont menés selon la même procédure que pour le couvercle. Les clichés ci-dessous montrent quelques étapes du traitement.



Mise en place du traitement cathodique de la partie basse de la coupe dite de Charlemagne (a), coulures brunes se détachant de la surface du métal polarisé cathodiquement (b), polarisation anodique (c) et aspect de surface de la coupe au terme des chrono-ampérométries anodiques (d).

Annexe 2

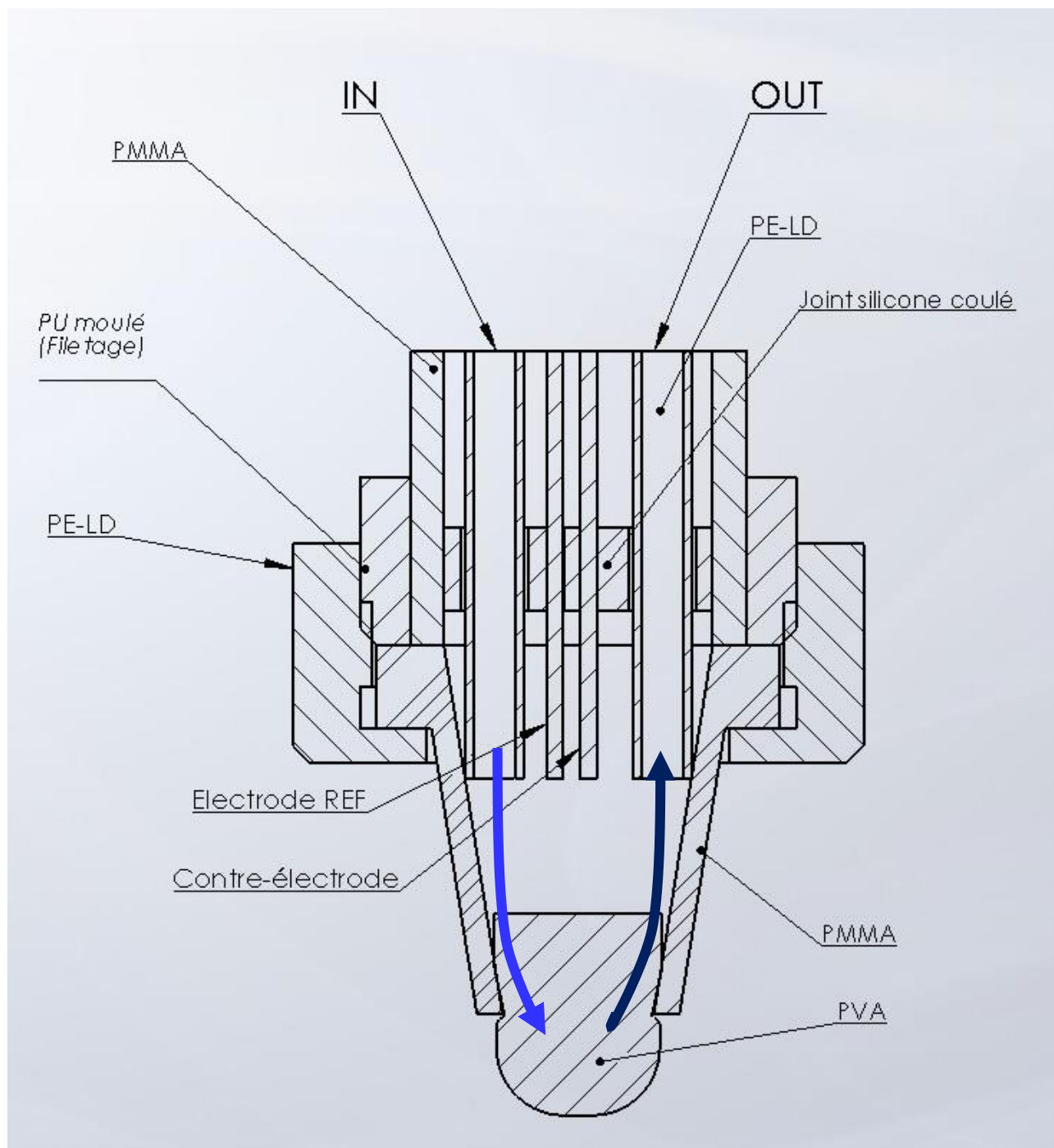
Principe de fonctionnement du pinceau développé par A. Pappot



Le principe de base pour que le l'électrolyte puisse circuler au travers du pinceau est de créer une surpression à l'amenée (supply) et une dépression à l'extraction (drain). Il existe un panel de méthode pour y arriver, la difficulté étant de créer un état d'équilibre qui permettra au pinceau de mouiller la surface sans que le liquide ne s'épanche. Arie Pappot utilise un compresseur d'air. Il répartit ensuite le gaz comprimé entre deux circuits : l'un pour l'amenée et l'autre pour l'extraction. Comme la pression de gaz est trop importante à la sortie du compresseur, deux régulateurs de pression sont utilisés pour faire varier la pression de gaz et par conséquent, la pression avec laquelle le liquide sera « poussé » ou « aspiré ». Pour l'amenée, l'air comprimé et régulé arrive dans un récipient étanche contenant le liquide d'apport et pousse celui-ci dans les tuyaux menant au pinceau. Pour l'extraction, une étape supplémentaire est nécessaire afin d'utiliser le gaz comprimé et créer une dépression. Pour cela, un tube venturi est relié par un tube au réservoir d'extraction. Plus la pression de gaz est importante, plus le tube venturi occasionne un effet de vide dans le récipient étanche d'extraction. De la sorte, le liquide parcourant le pinceau peut être drainé.

Annexe 3

Dessin en coupe de la cellule électrolytique



A noter que l'extrémité basse des tuyaux d'amenée et d'extraction de la solution est découpée en biseau pour éviter leur obstruction s'ils sont en contact avec le tampon.





Annexe 4

Circulation d'électrolyte dans le pinceau

Généralités

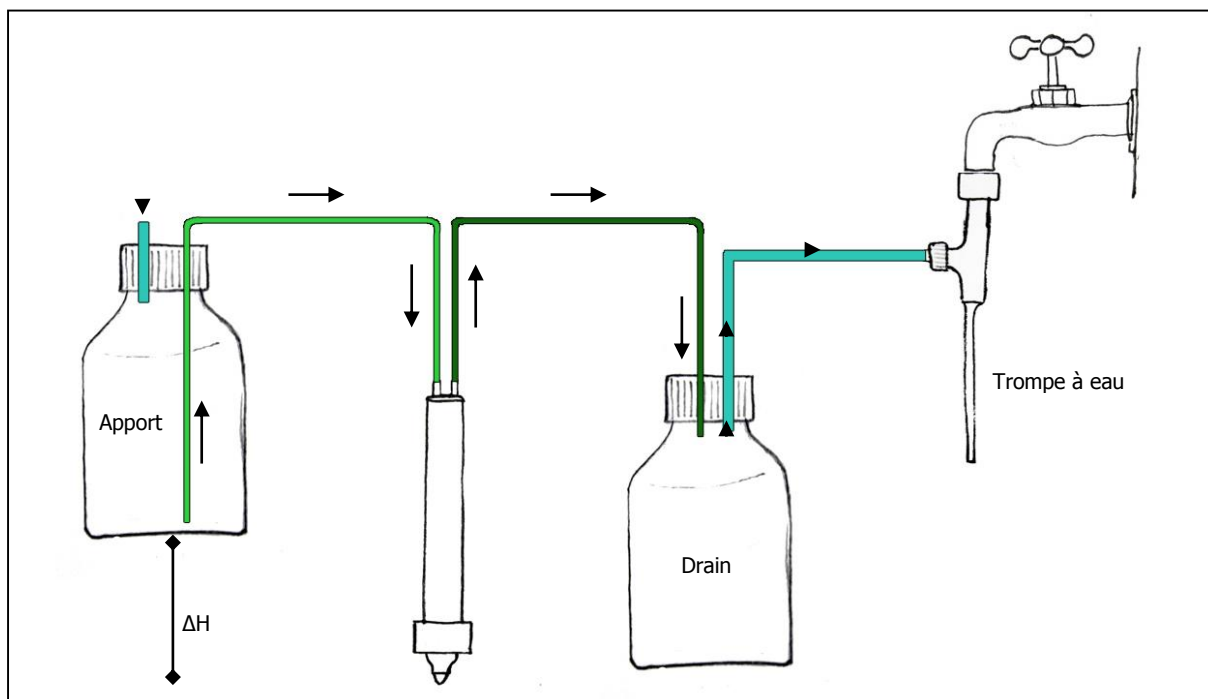
Le système de mise en circulation de l'électrolyte doit permettre à celui-ci de passer depuis le récipient d'amenée jusqu'à la cellule électrolytique et de là, être aspiré pour être évacué jusqu'au récipient d'extraction.

Après quelques essais et discussions, nous avons décidé de ne pas retenir la solution d'A. Pappot qui consiste en l'utilisation d'un compresseur bien trop puissant et bruyant pour l'utilisation visée. Le principe physique de différence de pression d'air entre les réservoirs d'amenée et d'extraction sera toutefois exploré. Deux principes de pompe à liquide ont également été testés. Les schémas de montage des différentes solutions proposées sont présentés dans cette annexe et sont légendés comme suit :

| | |
|---|----------------------------------|
|  | Tube véhiculant de l'électrolyte |
|  | Sens du flux d'électrolyte |
|  | Tube véhiculant du gaz |
|  | Sens du flux de gaz |

Légendes des croquis de montage pour la circulation de l'électrolyte

Circulation avec apport par delta H de solution et effet de vide par trompe à eau (circuit ouvert)



Circulation de la solution avec apport par delta H de solution et effet de vide par trompe à eau, circuit ouvert.

Le tableau suivant résume les conditions de l'essai et les conclusions obtenues.

| | |
|---------------------------|--|
| Type de circuit | Ouvert uniquement. |
| Force d'amenée | Le récipient d'amenée est placé plus haut que le reste du système ce qui permet à la solution de circuler par effet de pression (principe des vases communicants). |
| Force d'extraction | Le récipient d'extraction (drain) est en sous-pression ce qui permet d'aspirer la solution depuis la cellule électrolytique. Cette sous-pression est obtenue par une trompe à eau branchée sur un point d'eau. Avec le débit d'eau, et par un effet Venturi, cela crée un vide qui aspire le gaz du récipient d'extraction. |
| Réglage | En modifiant la hauteur du récipient d'apport on modifie le débit d'amenée. En modifiant le débit du point d'eau on modifie le débit d'extraction. |
| Remarque | Ce système est intéressant car il fonctionne avec des principes physiques simples et est de ce fait très peu coûteux (hors consommation d'eau). Il est possible de trouver un état d'équilibre pendant lequel la solution circule sans épanchement. En pratique, cela devient compliqué car à mesure que la solution circule et que le récipient d'amenée se vide la différence de hauteur est modifiée ce qui modifie l'équilibre vers l'extraction. De plus, dès que l'on prend le pinceau en main on modifie le ΔH ce qui rompt également l'état d'équilibre. |
| Conclusion | Ce système est trop sensible et instable. Il n'a pas été retenu. |

Conditions d'utilisation du système avec apport par ΔH de solution et effet de vide par trompe à eau, circuit ouvert et conclusions obtenues.

Circulation avec apport par ΔH de solution et pompe péristaltique (circuit ouvert)

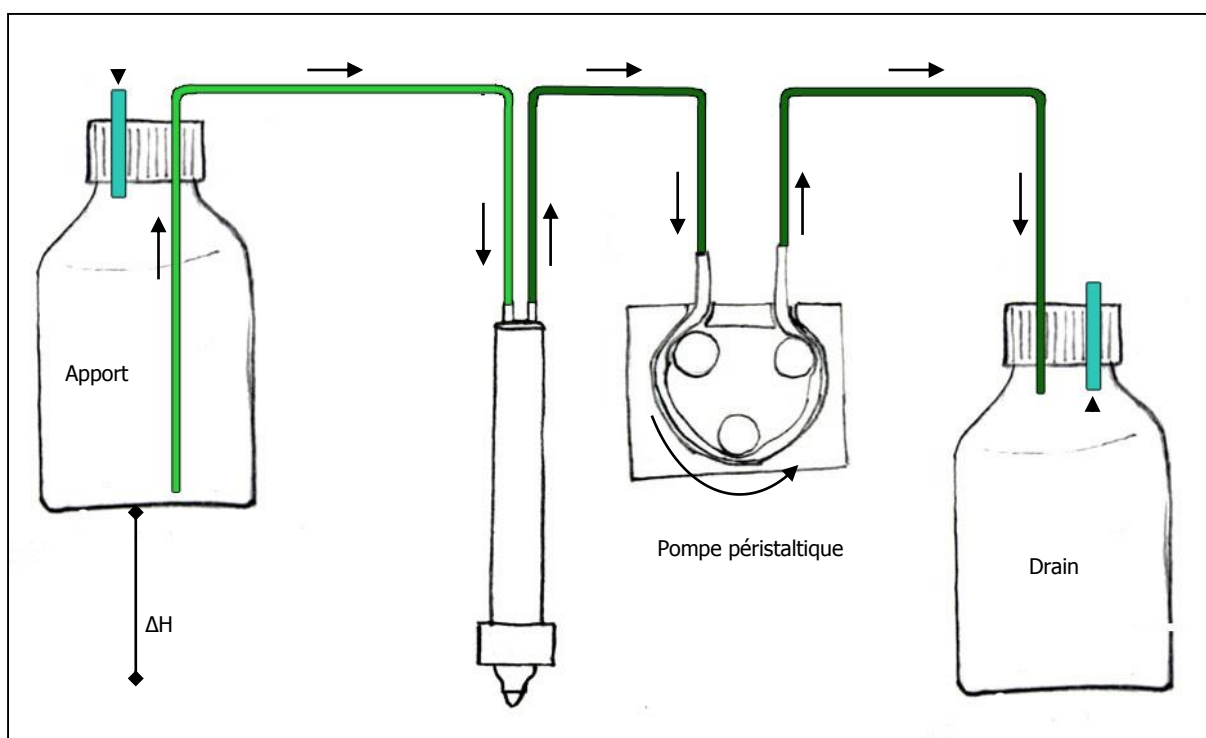
Ce type de pompe est constitué de plusieurs galets qui viennent mécaniquement pousser le liquide dans un tube flexible (figure de gauche ci-dessous). Ce système permet de faire circuler des quantités très précises de liquide de manière continue. Il est couramment utilisé dans le domaine médical. Le réglage du débit peut se faire en modifiant la vitesse de mise en rotation des galets ainsi que le diamètre du tube. Pour mener nos essais, un représentant de chez Sysmatec AG® est venu nous présenter leur appareillage et grâce à un prêt nous avons eu l'opportunité de mieux tester un modèle de pompe la PRECIFLOW® (figure de droite ci-dessous).



Pompe péristaltique avec système à galets.



Pompe péristaltique testée.



Circulation de la solution avec apport par delta H de solution et pompe péristaltique, circuit ouvert.

Le tableau suivant résume les conditions de l'essai et les conclusions obtenues.

| | |
|---------------------------|--|
| Type de circuit | Ouvert |
| Force d'amenée | Le récipient d'amenée est placé plus haut que le reste du système ce qui permet à la solution de circuler par effet de pression. |
| Force d'extraction | La solution est aspirée par la pompe péristaltique. |
| Réglage | En modifiant la hauteur du récipient d'apport on modifie le débit d'amenée. En modifiant la vitesse de rotation des galets, on modifie sensiblement la vitesse d'extraction. |
| Remarque | Le système d'amenée est fonctionnel, mais très sensible. Concernant la pompe péristaltique, elle fait circuler finement et de manière continue la solution. Le tube d'extraction se charge rapidement en bulles d'air qui proviennent de la cellule électrolytique. Celles-ci ne sont pas véhiculées par la pompe péristaltique. Il en résulte l'arrêt de la circulation de la solution, car les bulles bloquent celle-ci à l'entrée de la pompe. De plus il est compliqué d'amorcer le système. |
| Conclusion | Une pompe péristaltique en extraction n'est pas envisageable, de même que l'amenée par différence de hauteur, inadéquat pour une utilisation en main du pinceau. Ces deux systèmes ont été testés pour d'autres montages mais nous observons les mêmes problèmes. N'étant pas pertinents ces montages ont été abandonnés par la suite. |

Conditions d'utilisation du système avec apport par delta H de solution et pompe péristaltique, circuit ouvert et conclusions obtenues.

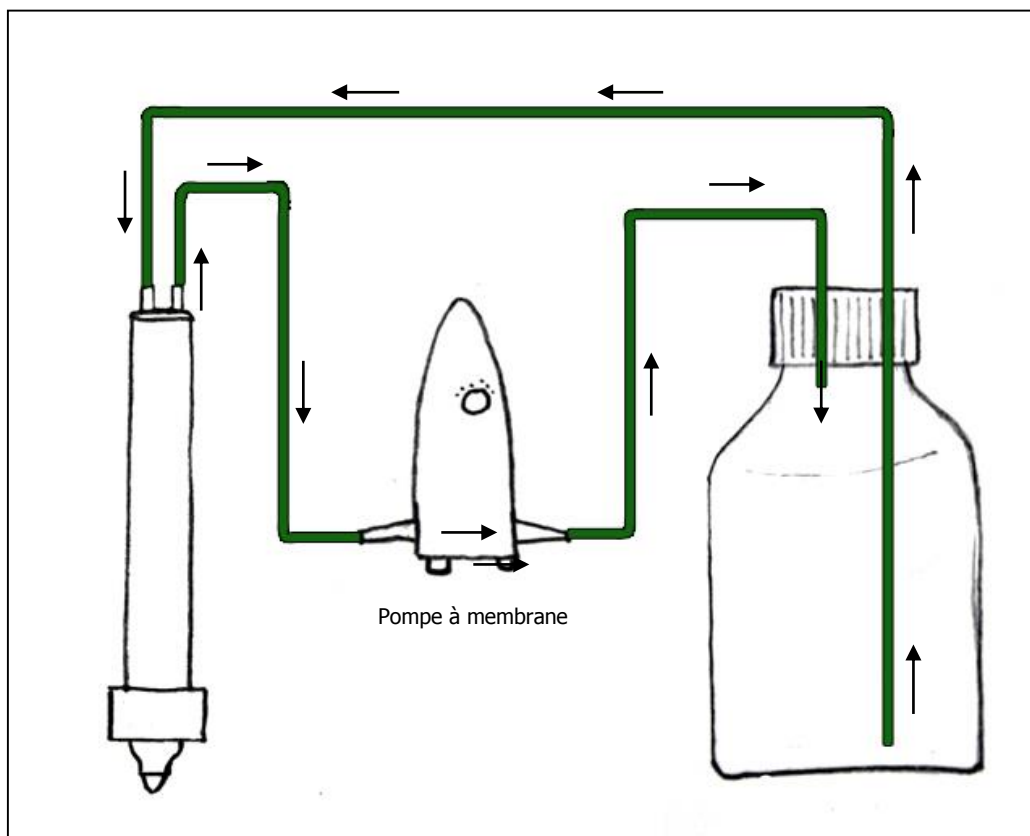
Circulation avec pompe(s) à membrane (circuit fermé)

Le couple bielle/excentrique est monté sur l'arbre moteur et implique à la membrane élastique un mouvement alternatif. Ce mouvement combiné avec les clapets d'aspiration et de refoulement provoque l'effet de pompage. La chambre de compression est séparée hermétiquement de la mécanique d'entraînement par la membrane. Ainsi les pompes véhiculent les fluides sans les polluer et sans modifier leur composition chimique.



Pompe à membrane SIMDOS 10 de chez KNF.

Circuit avec une seule pompe à membrane (en extraction)



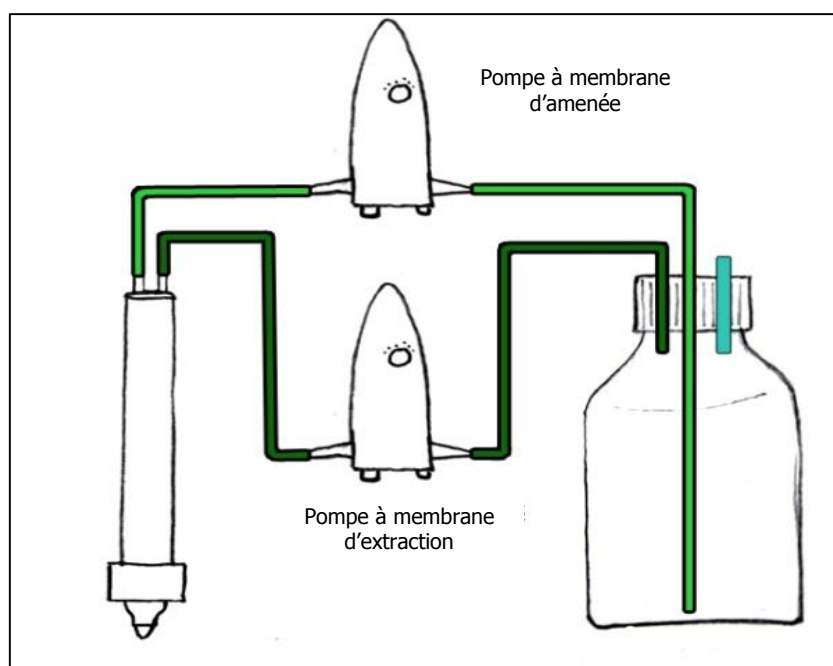
Circulation de la solution avec une seule pompe à membrane, circuit fermé.

Le tableau suivant résume les conditions de l'essai et les conclusions obtenues.

| | |
|---------------------------|---|
| Type de circuit | Fermé |
| Force d'amenée | La solution est poussée par la surpression de gaz dans le réservoir clos de solution. En effet, à mesure que la pompe en extraction amène de la solution et de l'air dans le réservoir clos, celui-ci passe en surpression et cela force la solution à circuler par le tube d'amenée. |
| Force d'extraction | La solution est aspirée par la pompe à membrane |
| Réglage | En modifiant le flux de la pompe à membrane (0 à 100mL/min) |
| Remarque | Le montage fermé permet théoriquement d'avoir un flux d'amenée et d'extraction équivalent. Dans la pratique, de l'air passe au travers du circuit d'extraction et s'accumule dans le réservoir. Celui-ci étant clos, on observe une augmentation constante de la pression de gaz dans le réservoir. Cela augmente le flux d'amenée d'électrolyte et crée un épanchement de solution au travers du tampon. Il est donc nécessaire de libérer cette pression régulièrement en dévissant le bouchon du réservoir. La pompe à membrane permet de faire circuler autant les gaz que l'air ce qui est primordial pour notre usage. De plus, une fonctionnalité d'amorçage est prévue ce qui permet de facilement remplir le circuit de liquide. |
| Conclusion | La pompe à membrane donne entière satisfaction mais le circuit fermé n'est pas idéal de par l'accumulation d'air dans le réservoir ce qui modifie l'équilibre. |

Conditions de l'utilisation du système avec une seule pompe à membrane, circuit fermé et conclusions obtenues.

Circuit ouvert ou fermé avec deux pompes à membrane



Circulation de la solution avec deux pompes à membrane, circuit fermé.

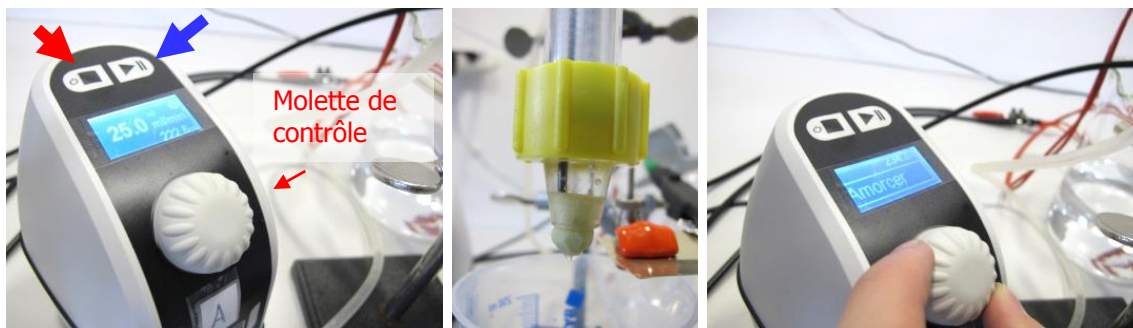
Le tableau suivant résume les conditions de l'essai et les conclusions obtenues.

| | |
|---------------------------|--|
| Type de circuit | Ouvert ou fermé |
| Force d'amenée | La solution est véhiculée par une pompe à membrane |
| Force d'extraction | La solution est véhiculée par une pompe à membrane |
| Réglage | En modifiant le flux des pompes à membrane (0 à 100mL/min). Il est possible de brancher une commande à pédale sur la pompe d'extraction afin de faire varier son débit. Cela permet d'assécher temporairement le tampon et la surface dans le cas où la solution s'épancherait. |
| Remarque | Ce circuit, qu'il soit ouvert ou fermé, est intéressant car il est possible de régler l'amenée et l'extraction de manière indépendante et précise, sans être influencé par des pressions de gaz ou des différences de hauteur. Cela permet de manipuler le pinceau sans risquer d'épanchement. L'amorçage de tout le système se fait rapidement de même que le rinçage du circuit. |
| Conclusion | Le couplage de deux pompes à membranes indépendantes est très satisfaisant et c'est ce montage qui a été retenu pour le pinceau électrolytique. |

Conditions d'utilisation du système avec deux pompes à membrane, circuit ouvert ou fermé et conclusions obtenues.

Annexe 5

Fonctionnement des pompes à membrane



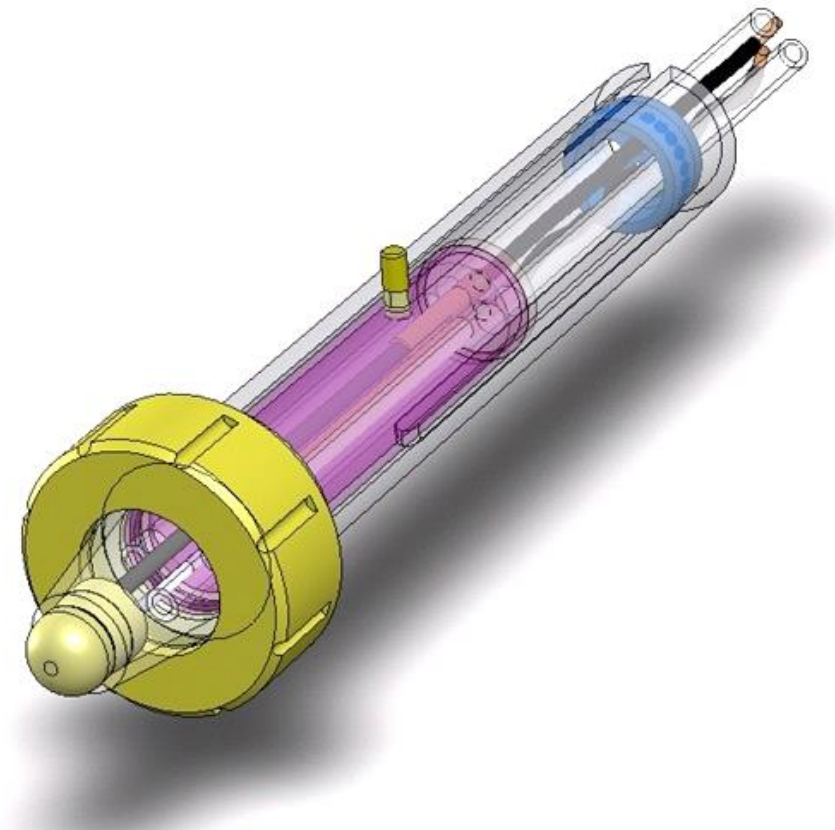
- Allumer les pompes à membrane en maintenant une pression sur la touche « mise sous tension » pendant 2-3 secondes (cliché de gauche ci-dessus, flèche rouge). Lors de la mise en route, pré régler le débit de la pompe d'amenée à 15mL/min et la pompe d'extraction à 30mL/min en utilisant la molette de contrôle. En tournant celle-ci on peut parcourir le menu et par pression on sélectionne (valeur encadrée) le paramètre à modifier. Ensuite, en tournant à nouveau la molette on modifie le paramètre ou la valeur, puis on valide la modification par une pression sur la molette.
- Placer un b cher de récupération sous le pinceau en raison du risque d'épanchement de la solution lors de l'amorçage des pompes (cliché ci-dessus). Pour cette étape, il faut présélectionner le champ « Amorcer » avec la molette (cliché ci-dessus) et maintenir une pression sur la molette pour remplir les tuyaux. Le système est amorcé lorsque le tube d'extraction relâche l'électrolyte dans le réservoir.
- Une fois le système amorcé, il convient de régler l'équilibre aménée/extraction pour que l'électrolyte imbibe suffisamment le tampon tout en évitant l'épanchement. L' tat d'équilibre est atteint lorsque l'électrolyte « pulse » dans le tampon sans couler.

Pour enclencher les pompes il faut appuyer sur le bouton « démarrer » (cliché de gauche ci-dessus, flèche bleue). En fonction de l'humidification du tampon (trop sec, stable ou épanchement), il faut adapter les valeurs de débits des deux pompes afin d'atteindre un état stable. Pour s'assurer que l'état d'équilibre est atteint, il est conseillé de venir appuyer avec une plaquette métallique ou avec le doigt pour s'assurer qu'en mode dynamique de nettoyage le liquide ne s'épanche pas.

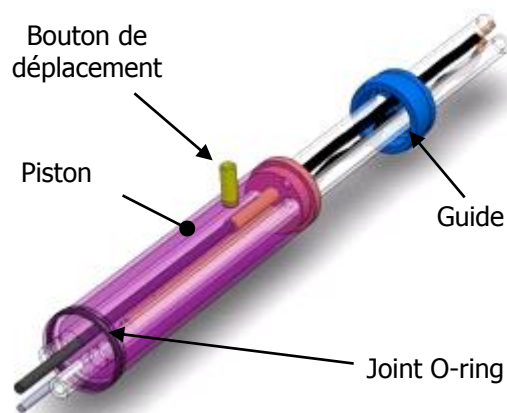
Annexe 6

Deuxième prototype de pinceau électrolytique

Pour ce deuxième prototype (figure ci-dessous), il a été décidé de conserver l'enveloppe et son système d'embout interchangeable. L'intérieur du pinceau électrolytique a été repensé. Il s'agit d'un piston étanche coulissant et contenant les électrodes et les tuyaux de circulation de l'électrolyte.



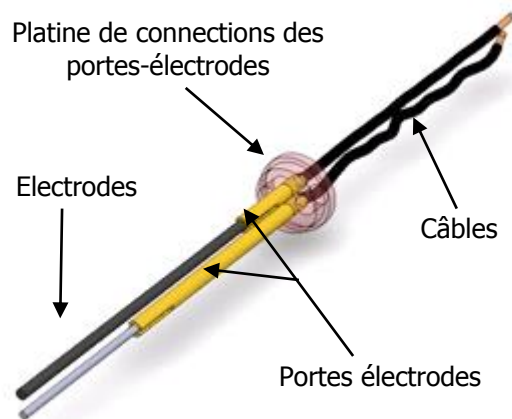
CAO du 2^{ème} prototype du pinceau.



CAO de l'intérieur du pinceau électrolytique.

Étanchéité

Le piston (en violet sur les figures ci-dessus) garantit l'étanchéité de la cellule électrolytique par un joint de type O-ring, placé à son extrémité. Ce piston assure également le rôle de « cage à électrodes » permettant de les protéger contre les risques de casse (figure ci-dessus). Pour assurer l'étanchéité des trous de passage de chaque électrode au travers du piston, une gaine en silicone (\varnothing_{int} : 1mm , \varnothing_{ext} : 3mm) de 5mm de longueur est insérée autour des électrodes et fait office de joint. À la sortie du piston, les câbles et les tuyaux de circulation de l'électrolyte, sont maintenus en position par un guide en PE (en bleu sur les figures ci-dessus). Ce piston se déplace sur toute la longueur de la fente de l'enveloppe avec le bouton de déplacement accessible depuis l'extérieur de l'enveloppe.



CAO de la fixation des électrodes et de leur connectique.

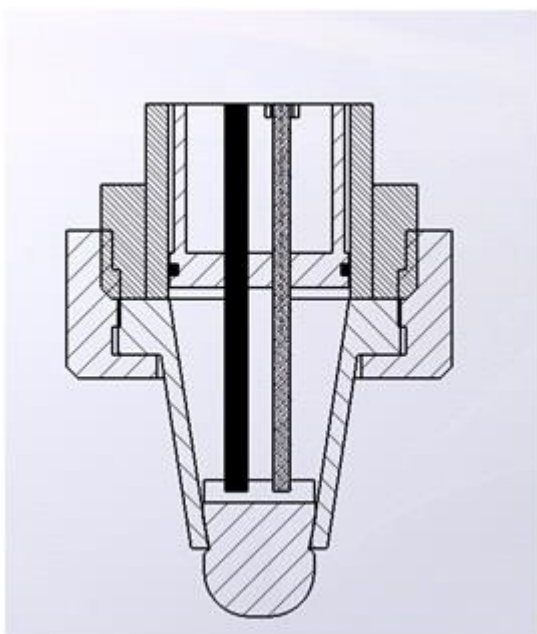
Support d'électrode et contact électrique

Les électrodes sont insérées dans un trou aménagé à l'intérieur de deux tiges en laiton jouant le rôle de portes-électrodes (en jaune sur la figure ci-dessus). Pour faciliter l'insertion des électrodes, une fente est pratiquée afin de bénéficier de l'élasticité du métal. À l'autre extrémité, les portes-électrodes sont filetés et vissés dans une platine en Plexiglas® (rose clair sur la figure ci-dessus). Celle-ci vient s'emboîter en haut du corps du piston. Pour assurer le contact électrique, les câbles sont chassés dans un perçage des portes-électrodes. Comme ces derniers sont filetés, on peut aisément modifier la hauteur des électrodes de manière indépendante.

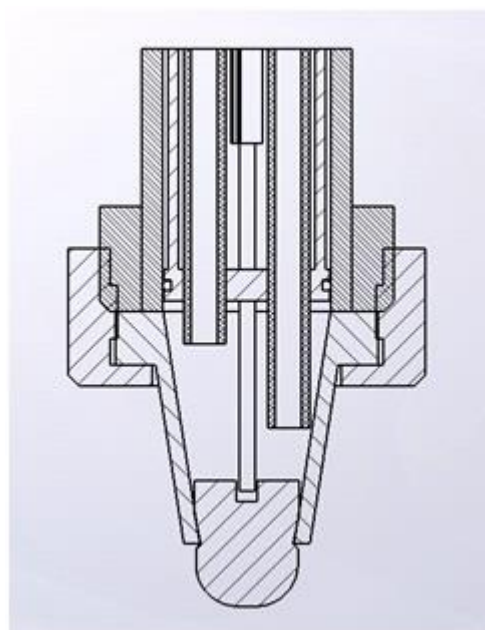
Cellule électrolytique

Les composants de la cellule électrolytique n'ont pas été modifiés. Le système de serrage bague fileté/embout subsiste. Ce prototype a été l'occasion de tester plus précisément le comportement électrolytique du pinceau en fonction de la position des électrodes et des dimensions du tampon. Plus le tampon est petit et plus les électrodes sont situées proches de la surface à traiter, plus les tracés électrolytiques se rapprochent de ceux attendus (pics de réduction du ternissement de l'argent vers -1000mV/Ag-AgCl). La pollution de la solution de traitement au cours de la réduction semble également mieux évacuée par la solution si les électrodes ne sont pas en

contact avec le tampon¹. La solution adoptée jusqu'à maintenant consiste à pratiquer une saignée sur le haut du tampon pour rapprocher les électrodes sans qu'il y ait contact direct (figure de gauche ci-dessous). Les électrodes peuvent être positionnées presque à fleur du tampon, afin d'empêcher celles-ci de rayer la surface de l'objet. La diminution de la taille du tampon a pour résultat de favoriser l'épanchement de la solution. La différence de flux entre les deux pompes nécessaires pour contenir le liquide dans la cellule est de 80mL/min (10mL/min pour l'amenée et 90ml/min pour l'extraction). Pour ce qui est du positionnement des tuyaux, il faut situer l'extraction plus haut que l'amenée (figure de droite ci-dessous), de sorte que la cellule se remplisse de solution et que les électrodes soient bien immergées. L'extrémité des tuyaux conserve leur biseau orienté vers le centre de la cellule électrolytique.



Vue en coupe pour le positionnement des électrodes dans la cellule électrolytique (sans les tuyaux de circulation de l'électrolyte).



Vue en coupe (90°) pour le positionnement des tuyaux de circulation d'électrolyte dans la cellule électrolytique.

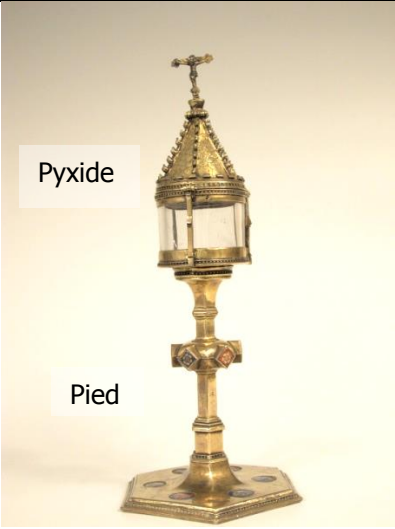
¹ En effet, le tampon apparaît brunâtre aux endroits de contact avec la contre électrode. Si celle-ci n'est pas en contact, la coloration est nettement moins marquée.

Annexe 7

Nettoyage électrolytique de la monstrance de sainte Apollonie

Analyse des éléments de la monstrance

Les analyses par fluorescence X qui suivent ont été menées préalablement aux essais de nettoyage conduits par immersion (pyxide) ou avec le pinceau (pied).

| Objet | Bilan (% en masse) |
|---|---|
|  <p data-bbox="256 1093 794 1120">Monstrance de sainte Apollonie – XIII-XIVe s.</p> | <p>Alliages Ag/Cu doré avec un peu d'Au et de Pb. Le pied et la pyxide peuvent être désolidarisées. Les résultats d'analyse ne peuvent qu'être comparés (on ne peut travailler que sur des rapports de % du fait de la présence en surface d'Au en épaisseur variable). La concentration en Cu des éléments du pied et de la pyxide ne peut être différenciée. On note toutefois que les plaques ou éléments devant avoir une meilleure tenue mécanique sont plus riches en Cu : plaque intérieure de la base du pied, montant et charnière intérieurs de la pyxide (rapport Cu/Ag environ $2,5 - 3 \cdot 10^{-2}\%$, par rapport à $1 - 2 \cdot 10^{-2}\%$ en moyenne). On note également que la plaque extérieure de la base du pied est celle ayant le % en Cu le plus faible.</p> |

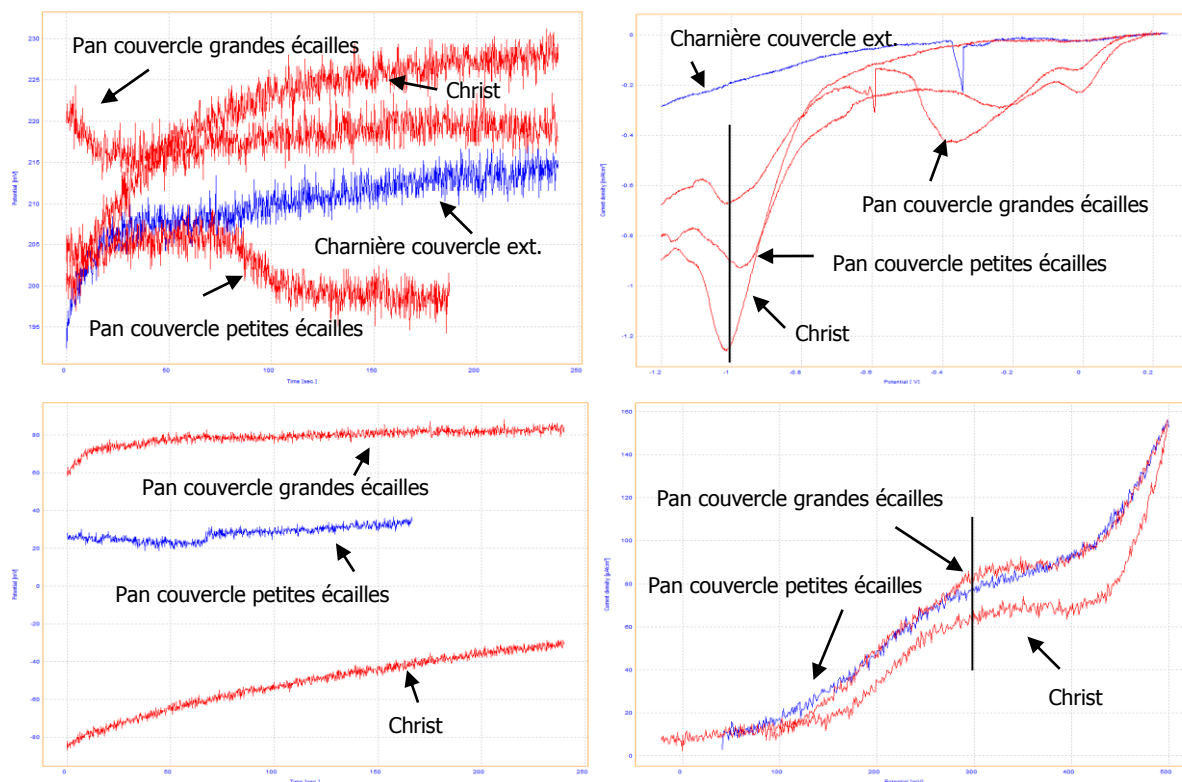
Définition des paramètres de traitement de la pyxide

Les conditions opératoires (mesures en mode goutte) sont les mêmes que pour la coupe dite de Charlemagne (voir section III.1.b.3), la voltammétrie linéaire cathodique étant portée jusqu'à -1200mV/Ag-AgCl . Quatre éléments ont été étudiés : un pan du couvercle avec de petites écailles, un autre avec de grandes écailles, la charnière du couvercle extérieur et le Christ (clichés ci-dessous).



Définition des paramètres de traitement sur 4 éléments distincts du couvercle de la pyxide.

L'ensemble des tracés $E_{\text{corr}}=f(t)$ sont effectués avant les voltammétries pour qu'ils ne soient pas perturbés par les polarisations cathodiques. A part pour la charnière du couvercle, les autres éléments présentent un ternissement dû à la manipulation (AgCl – max. pic de réduction autour de 0V/Ag-AgCl) et à la pollution de l'atmosphère (Ag_2S – max. pic de réduction autour de -1000mV/Ag-AgCl). L'Ag réduit s'oxyde autour de 300mV/Ag-AgCl . Ces résultats sont identiques à ceux obtenus avec la coupe.



Tracés $E_{corr}=f(t)$ et de voltammétries linéaires cathodiques (en haut) et anodiques (en bas) menés sur 4 éléments du couvercle de la pyxide de la monstrance de sainte Apollonie, mode goutte, solution : NaNO_3 tamponné, ER-Ag-AgCl dans sa rallonge, CE : fil de platine.

Suite à ces essais nous prévoyons de nettoyer la partie supérieure de la monstrance en deux étapes : une chrono-ampérométrie cathodique à $-1000\text{mV}/\text{Ag-AgCl}$, suivie après le renouvellement de la solution de traitement d'une chrono-ampérométrie anodique à $300\text{mV}/\text{Ag-AgCl}$.

Traitement par immersion de la pyxide

Lors de la chrono-ampérométrie cathodique avec un générateur de courant et un multimètre pour appliquer le potentiel désiré, on note la formation de coulures brunes dans le bac de traitement (figure de gauche ci-dessous). La solution se colore progressivement et un dégagement soufré est très rapidement détecté. Trois changements de solution sont réalisés pour parfaire la réduction. La surface métallique prend un aspect argenté.

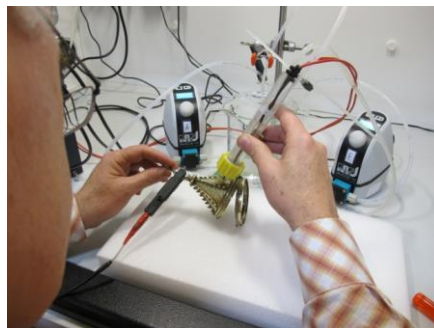


Chrono-ampérométrie cathodique à $-1000\text{mV}/\text{Ag-AgCl}$ des éléments de la pyxide par immersion et rendu final après polarisation anodique.

L'utilisation du générateur de tension rend la chrono-ampérométrie cathodique plus flexible. On peut modifier la position de la pièce à tout moment pour s'assurer que l'ensemble de la surface métallique est nettoyé (figure du centre ci-dessus). En final les pièces sont rincées sous eau déionisée, séchées et photographiées. Pour la chrono-ampérométrie anodique les contacts électriques sont inversés (la pyxide est reliée au pôle + du générateur et la grille en platine au pôle -) et la solution renouvelée. Le potentiel imposé est de 300mV/Ag-AgCl. Une nouvelle fois les différents éléments de la pyxide sont changés de position plusieurs fois et la solution est renouvelée à 2 occasions. Cette dernière reste incolore durant cette étape. Suite à cette polarisation, les éléments de la pyxide retrouvent un aspect doré (figure de droite ci-dessus).

Tentative d'élimination d'une tache résiduelle sur le couvercle de la pyxide avec le pinceau

Une tache résiduelle est apparue sur un des pans du couvercle de la pyxide suite au nettoyage par immersion (figure de gauche ci-dessous). Ce reternissement localisé résulte d'un contact avec une solution concentrée en espèces soufrées. Il s'agit essentiellement de coulures provenant de zones exiguës ou d'interstices dont la concentration en soufre n'a pu être atténuée. On tente ici de l'éliminer à l'aide du pinceau, les deux pompes fonctionnant en circuit fermé et en mode contrôlé (25mL/min. et 35mL/min.). Les paramètres de traitement sont les mêmes que pour l'immersion : chrono-ampérométrie cathodique à -1050mV/C. vitreux suivie d'une chrono-ampérométrie anodique à 225mV/C. vitreux. Malgré plusieurs polarisations successives (figure de droite ci-dessous), la tache n'a pas pu être éliminée.



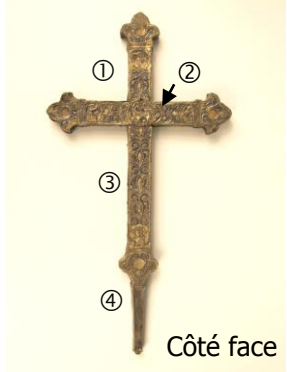
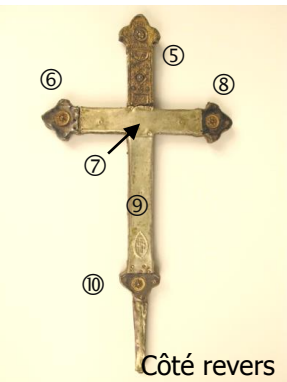
Tache résiduelle sur l'un des pans du couvercle de la pyxide (a) et nettoyage électrolytique avec le pinceau.

Annexe 8

Nettoyage électrolytique de la croix reliquaire de la Vraie croix

Analyse des éléments de la croix reliquaire de la Vraie croix

Les analyses par fluorescence X qui suivent ont été menées préalablement aux essais de nettoyage conduits uniquement avec le pinceau du fait que la croix est constituée de plaques métalliques sur une âme en bois.

| Objet | Bilan (% en masse) |
|---|--|
|  <p>Côté face</p> | <p>Alliages Ag/Cu en partie dorés avec un peu d'Au et de Pb sur âme de bois. Sur les plaques du côté face, seuls quelques décors sont dorés. Leur concentration en Cu est assez proche (1,5-1,8%). La plaque entourant le pied, non dorée, est plus riche en Cu (3.7%) certainement pour une meilleure tenue mécanique. Au revers, la plaque du bras supérieur est de composition proche de celles du côté face. Les trois plaques des fleurs de lys ont la même composition (4,3-4,6%Cu). L'absence de Pb est remarquable (éléments médiévaux ?). Les 2 plaques du centre ont un fort % en Cu (8,5-9%) et en Au (2%). Ne s'agirait-il pas de plaques initialement dorées et retraitées ? Deux des 3 médaillons en alliage Ag/Cu doré, cloutés sur les plaques de fleurs de lys ont une concentration en Cu de l'ordre de 3% mais ne contiennent pas de Pb (éléments médiévaux ?), le troisième est plus riche en Cu (9%) et contient du Pb.</p> |
|  <p>Côté revers</p> | |

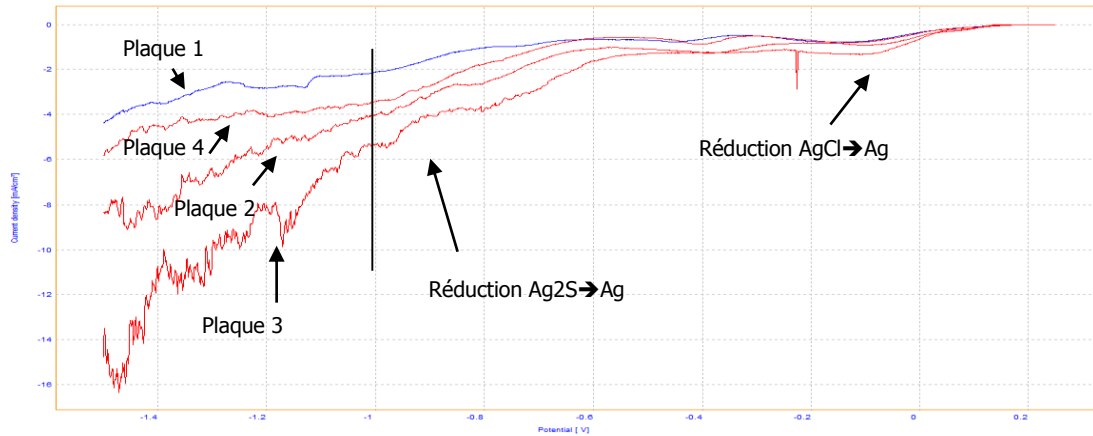
Croix reliquaire de la Vraie croix – XIII^e s. Les plaques sont indiquées par des numéros.

Définition des paramètres de la réduction électrolytique en mode goutte

Dans un premier temps, les conditions de traitement sont définies sur les plaques 1 à 4 (côté face) en mode goutte (clichés ci-dessous).



Définition des paramètres de traitements en mode goutte sur les plaques 1 à 4 de la croix reliquaire de la Vraie croix. Les contacts sont assurés avec une feuille d'aluminium insérée entre les plaques.



Tracés de voltammétries linéaires cathodiques sur les tôles de la face de la croix reliquaire de la Vraie croix, mode goutte.

Si les pics de réduction $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}$ apparaissent aux potentiels classiques pour les quatre plaques du côté face de la croix (autour de 0-200mV/Ag-AgCl, ceux relatifs à la réduction $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$ sont mal définis (figure ci-dessus). Peut-être est-ce dû au relief de surface ?

Annexe 9

Conditions de l'analyse par fluorescence X des tampons du pinceau

Les tampons sont placés dans la fente d'un bloc de mousse en polyéthylène (PE) qui sert de blanc pour l'analyse (cliché de gauche ci-dessous). Avant l'analyse, on positionne à l'aide de la caméra intégrée à l'analyseur la fenêtre de celui-ci sur la surface de l'extrémité du tampon exposée aux surfaces ternies nettoyées (cliché de droite ci-dessous).



a



b

Mise en place des tampons pour l'analyse par fluorescence X (a) et positionnement de la fenêtre de l'analyseur sur l'extrémité ternie des tampons (b).

L'acquisition du spectre est menée en mode « General Metals » et le temps d'acquisition est de 60s (filtres : 20L/20h/20l²).

² L: Low, H: high et l: light

Annexe 10

Tests comparatifs entre différentes mousses microporeuses et matériaux équivalents potentiellement utilisables pour réaliser les tampons du pinceau : mélamine formaldéhyde, polyuréthane, polyester, polyéther, pré-polymère

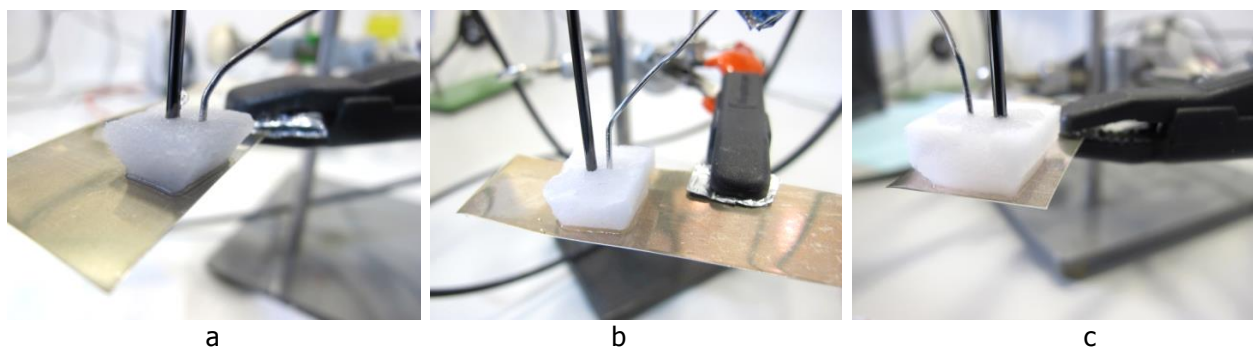
Mousses MF – Basotect®

Le tableau ci-dessous présente la modification des pH des solutions de rinçage pour les trois matériaux testés. On note de légères diminutions du pH pour le Basotect® G. A l'opposé, le pH de l'eau déionisée croît lors du rinçage à froid du Basotect® V3012, ceci de manière assez significative. Il croît plus légèrement durant le rinçage à l'eau chaude. Aucun changement de pH n'est constaté par contre lors du rinçage du Basotect® W.

| pH | Basotect® G | Basotect® V3012 | Basotect® W |
|--|----------------|--------------------|----------------|
| Eau déionisée froide | 6.5 | 6.0 | 5.8 |
| Après 1 heure de trempage en eau froide et essorages sous pression du tampon | 6.3 | 7.4 | 5.9 |
| Eau déionisée froide | 6.9 | 6.0 | 5.4 |
| Même eau déionisée chaude (50°C) | 6.9 | 6.0 | 5.4 |
| Après 1 heure de trempage en eau chaude et essorages sous pression du tampon | 6.0 | 6.7 | 5.4 |

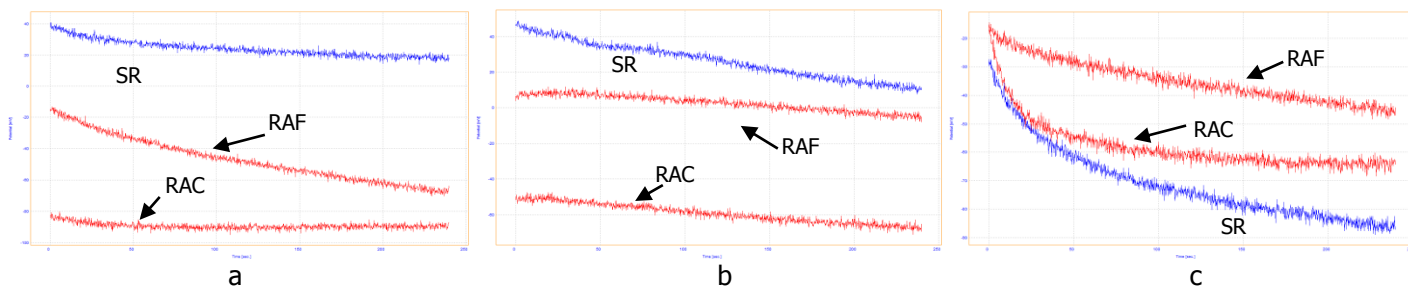
Modification du pH des solutions de rinçage des tampons MF – Basotect®.

Les clichés ci-dessous montrent les essais électrochimiques en cours pour les trois matériaux considérés.

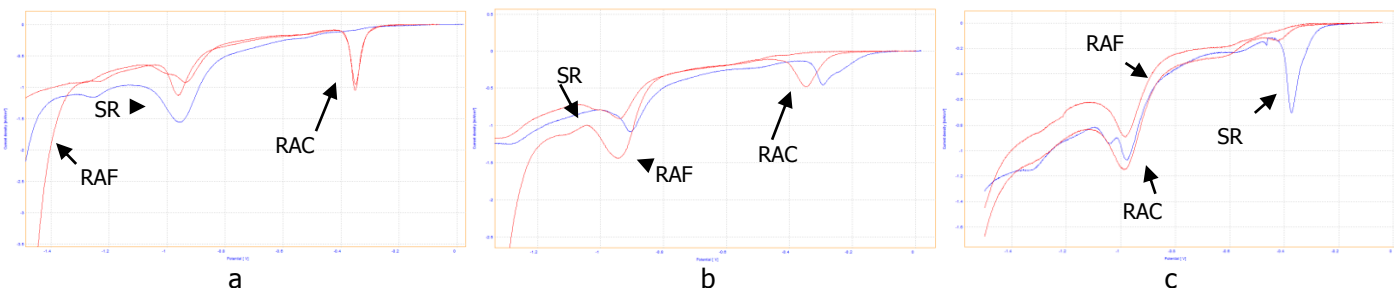


Aperçu des essais électrochimiques en cours sur les plaquettes MAHG en présence des mousses Basotect: Basotect® G (a), Basotect® V3012 (b) et Basotect® W (c).

Le comportement électrochimique et électrolytique des plaquettes en Ag terni en présence des 3 tampons pour chaque matériau testé étant sensiblement le même, nous ne donnons dans les figures ci-dessous que les résultats pour un seul tampon présentant différents niveaux de rinçage.



Influence de la préparation des tampons Basotect G (a), V3012 (b) et W (c) sur les tracés $E_{corr}=f(t)$, SR : sans rinçage, RAF : rinçage à froid et RAC : rinçage à chaud.



Influence de la préparation des tampons Basotect G (a), V3012 (b) et W (c) sur les tracés de voltammétries linéaires cathodiques, SR : sans rinçage, RAF : rinçage à froid et RAC : rinçage à chaud.

Si le rinçage successif à l'eau froide puis l'eau chaude des tampons Basotect G et V3012 conduit à la diminution des valeurs de E_{corr} vs temps, l'effet inverse est observé avec les tampons Basotect W alors que dans ce cas le pH de l'eau déionisée reste inchangé. Les potentiels mesurés sont plus négatifs que ceux obtenus avec la méthode à la goutte (environ 100mV de moins, en tenant compte de l'écart entre les électrodes Ag-AgCl et en C. vitreux). Le pic de réduction à -1000mV/C. vitreux tend à s'amoinrir au cours du rinçage pour les deux premiers tampons. L'effet est moindre avec le tampon Basotect W. Il semble donc que les rinçages successifs modifient les matériaux Basotect G et V3012 et moins le Basotect W. Il est enfin à noter qu'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). Aucune pollution n'a pu être détectée par analyse en fluorescence X.

Mousses polyester, polyéther et pré-polymère de Foampartner®

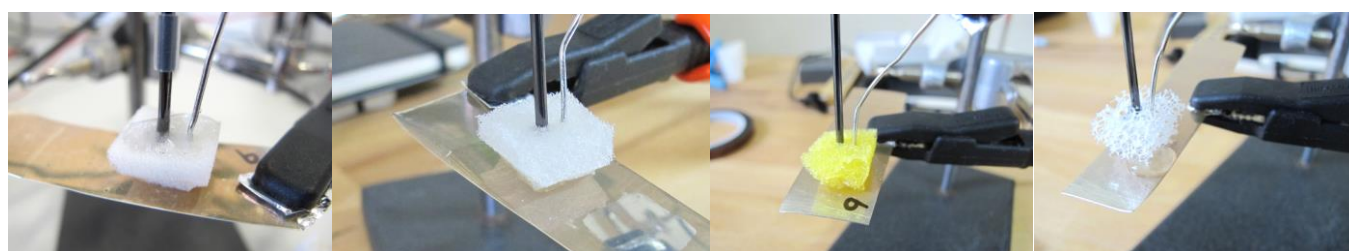
Le tableau ci-dessous nous montre que lors du rinçage dans l'eau froide, le pH des mousses polyéther (T25 et TCL40100) et polyester (R80) décroissent sensiblement. Le pH de la mousse pré-polymère (V65) reste stable.

| pH | R80 Polyester | V65 Pré-polymère | T25 Polyéther | TCL40100 Polyéther |
|--|------------------|---------------------|------------------|-----------------------|
| Eau déionisée froide | 6.7 | 6.8 | 6.8 | 6.4 |
| Après 1 heure trempage eau froide et essorages sous pression du tampon | 5.7 | 6.8 | 5.8 | 5.4 |
| Eau déionisée froide | 6.7 | 6.7 | 6.7 | 6.7 |
| Même eau déionisée chaude (50°C) | 6.8 | 6.8 | 6.8 | 6.8 |
| Après 1 heure trempage eau chaude et essorages sous pression du tampon | 5.5 | 6.3 | 5.5 | 5.8 |

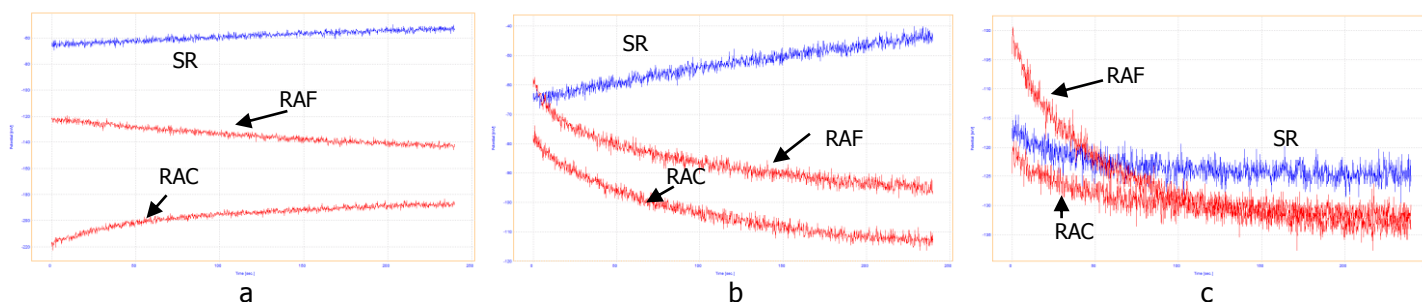
Modification du pH des solutions de rinçage des tampons polyester, polyéther et pré-polymère de Foampartner®.

On n'observe pas d'opacification de la solution de rinçage. Le pH diminue à nouveau lors du rinçage à chaud de 6.8 à 5.5, sauf à nouveau pour la mousse pré-polymère (V65). Contrairement aux mousses PVA et PVMF, nous n'observons pas de durcissement des mousses suite à leur séchage.

Les clichés ci-dessous montrent les essais électrochimiques en cours pour l'un des tampons des 4 mousses testées. Comme dans le cas des mousses MF, le comportement électrochimique des plaquettes en Ag terni en présence des 3 tampons pour chaque matériau étant sensiblement le même, nous ne donnons dans les figures ci-dessous que les résultats pour un seul tampon présentant différents niveaux de rinçage. Les résultats pour la mousse TCL40100 ne sont pas présentés car ils sont inexploitable du fait de la grande porosité du matériau favorisant l'épanchement (cliché d ci-dessous).

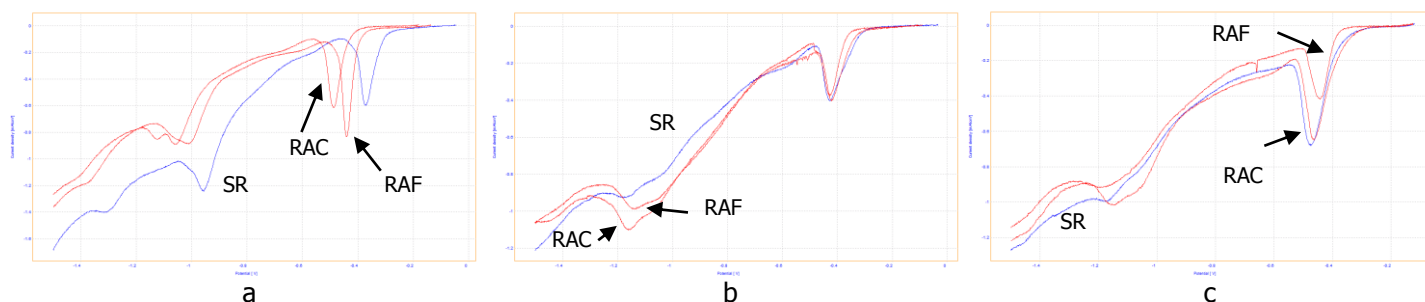


a b c d
Aperçu des polarisations cathodiques en cours sur les plaquettes MAHG en présence des mousses R80 (polyester) (a), V65 (pré-polymère) (b), T25 (polyéther) (c) et TCL40100 (polyéther) (d).



a b c
Influence de la préparation des tampons R80-polyester (a), V65-prépolymère (b) et T25-polyéther (c) sur les tracés $E_{corr}=f(t)$, SR : sans rinçage, RAF : rinçage à froid et RAC : rinçage à chaud.

Les potentiels de corrosion après rinçage pour les mousses R80, V65 et T25 sont soit plus négatifs ou sensiblement identiques aux potentiels avant rinçage. Ils tendent à décroître et les potentiels mesurés sont 150mV plus négatifs que ceux obtenus avec la méthode à la goutte, en tenant compte de l'écart entre les électrodes Ag-AgCl et en C. vitreux.



a b c
Influence de la préparation des tampons R80-polyester (a), V65-pré-polymère (b) et T25-polyéther (c) sur les tracés de voltammétries linéaires cathodiques, SR : sans rinçage, RAF : rinçage à froid et RAC : rinçage à chaud.

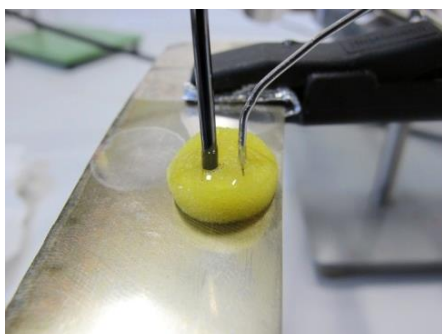
Les tracés de voltammétries cathodiques restent inchangés. Il est à noter que le pic $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$ est assez mal défini pour les matériaux pré-polymère et polyéther.

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 pré-polymère 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.

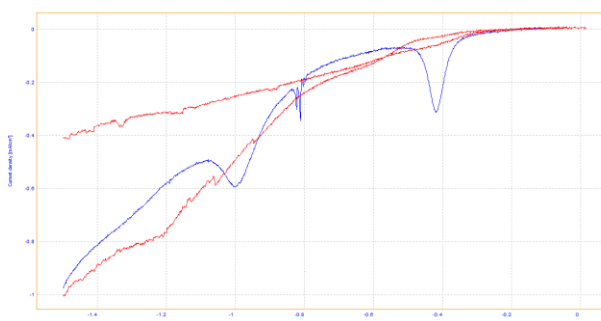
Mousse polyuréthane avec mémoire de forme (PUmf)

Aucune mesure de pH n'a été effectuée lors de l'immersion de cette mousse dans l'eau déionisée car on s'est très vite aperçu que celle-ci n'absorbe que très peu de solution. Elle flotte en surface. Les pores de ce matériau semblent fermés et de ce fait cette mousse ne se prête pas, a priori, à l'utilisation qu'on souhaite en faire comme réservoir à solution de traitement.

La réalisation des tests électrochimiques et électrolytiques a posé quelques difficultés : malgré les incisions dans le tampon, les électrodes ER et CE s'insèrent difficilement dans celui-ci (figure de gauche ci-dessous). Lorsqu'on ajoute à la seringue un surplus de NaNO_3 tamponné afin de saturer complètement le tampon, il apparaît qu'on est obligé de percer le tampon à plusieurs reprises avec la seringue pour bien imbibé le tampon en son centre.



a



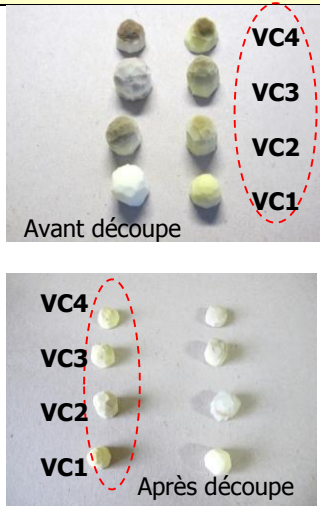
b

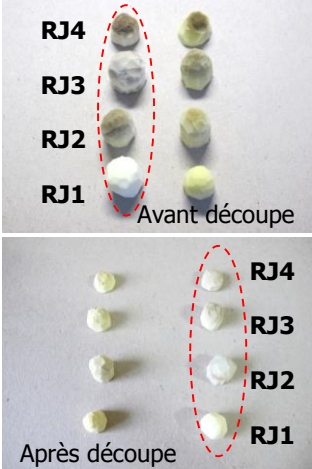

Aperçu d'une polarisation cathodique en cours sur une plaquette MAHG en présence d'un tampon en PUmf (a) et tracés de voltammétries linéaires cathodiques (en rouge) comparés à celui obtenu avec la mousse PVA ADW (en bleu) (b).

En comparant les tracés de voltammétries linéaires à celui obtenu avec la mousse PVA ADW non rincée (figure de droite ci-dessus, tracé en bleu), nous constatons que ceux-ci ne sont pas exploitables et montrent la difficulté de polariser la surface d'un matériau en présence de mousse PUmf qui 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. La figure de gauche ci-dessus montre toutefois que la réduction se fait bien à la surface du matériau. Suite à ces mauvais résultats, nous n'avons pas poursuivi au-delà cet essai avec la mousse PUmf.




Annexe 11

Analyse d'une sélection de tampons par Amandine Yerly (IC - EIAF)

| Essais | Matériaux | Objectifs | Résultats d'analyse FRX | Aspect de surface tampon(s) | Questions soulevées |
|--|---|--|--|---|--|
| Pas de procédure particulière de suivi des tampons : stockage des tampons au terme de multiples polarisations cathodiques et / ou anodiques | | | | | |
| 1 | PVA – usagé – couleur jaune. 23.01.2013 | <p>Essais préalables de nettoyage électrolytique avec 1^{er} prototype de pinceau : voltammétries et chrono-ampérométries cathodiques (-1200mV/C. vitreux et au-delà) et anodiques sur objets V. Chappuis + statue votive saint Maurice.</p> <p>VC1 : tampon propre de référence,</p> <p>VC2 et VC3 : tampons soumis à des voltammétries et chrono-ampérométries cathodiques,</p> <p>VC4 : tampons soumis à des voltammétries et chrono-ampérométries cathodiques et anodiques.</p> | <p>Analyse sans découpe</p> <p>VC1 : non pollution,</p> <p>VC2 et VC3 : pollution Ag,</p> <p>VC4 : pollutions Cu et Ag (moins forte pour Ag que pour VC2 et VC3).</p> <p>Analyse après découpe calotte sup. des tampons (seuls ces tampons sont actuellement disponibles)</p> <p>VC1 : non pollution,</p> <p>VC2 et VC3 : pollution Ag,</p> <p>VC4 : très faible pollution par Ag.</p> |  | <p>Pour ces essais où de multiples tracés successifs ont été réalisés, on note des pollutions des tampons par les éléments Ag et Cu, a priori moins fortes lors de la polarisation anodique. Les tampons sont pollués à cœur (même si la coloration de surface a disparu).</p> |

| | | | | | |
|--|---|---|--|--|---|
| 2 | PVA neuf « Eponge magique » - couleur jaune clair. 23.01.2013 | Essais préalables de nettoyage électrolytique avec 1 ^{er} prototype de pinceau : voltammétries et chrono- ampérométries cathodiques (-1400-1600mV/C. vitreux) et anodiques (600mV/C. vitreux) sur monstrance. RJ1 : tampon propre de référence RJ2 et RJ3 : tampons soumis à des voltammétries et chrono- ampérométries cathodiques RJ4 : tampons soumis à des voltammétries et chrono- ampérométries cathodiques et anodiques. | Analyse sans découpe RJ1 : non pollution, RJ2 et RJ3 : Cu, Se (?), légère pollution Ag, RJ4 : forte pollution Ag. Analyse après découpe calotte sup. des tampons (seuls ces tampons sont actuellement disponibles) RJ1 : non pollution, RJ2 et RJ3 : idem ci-dessus, RJ4 : plus forte pollution Ag. |  | Pour ces essais où de multiples tracés successifs ont été réalisés, on note des pollutions des tampons par les éléments Ag, Cu et Se(?) en cathodique et très forte en Ag en anodique. Les tampons sont très pollués à cœur (même si la coloration de surface a disparu). A noter que depuis ces manips, les tampons se sont recolorés en surface, en particulier RJ2. |
| Procédures de suivi des tampons | | | | | |
| 3 | PVA neuf « Eponge magique » - couleur jaune clair. 08.03.2013 | Voltammétrie linéaire jusqu'à -2500mV/C. vitreux sur les plaques 6, 8 et 10 et 5 de la croix reliquaire de la Vraie croix. Voltammétrie linéaire jusqu'à -1400mV/C. vitreux sur douille croix de Félix V + chrono-ampérométrie à -1400mV/C. vitreux. | Pas d'analyse. |  | Niveau de pollution ? |

| | | | | | |
|---|--|---|---|---|--|
| 4 | PVA neuf « Eponge magique » - couleur jaune claire. 13.02.2013 | Voltammétries linéaires et chrono- ampérométries anodiques à 600mV/C. vitreux sur les plaques 5 puis 1 à 4 de la croix reliquaie de la Vraie croix. | Le tampon est sali au point de contact de la CE en Pt. Forte pollution par Ag au point de contact. |  | Pollution limitée à l'intérieur du tampon ou pollution extérieure également ? |
| 5 | PVA neuf « Eponge magique » et tout autre mousse microporeuse testée. 23.01.2013 | Voltammétries linéaires cathodiques (suite à 2 rinçages successifs) sur plaquette Ag MAHG. | Le tampon reste propre du côté du métal nettoyé. Pas de pollution apparente. |  | Pas de pollution effective après 3 voltammétries linéaires ? |
| 6 | PVFM neuf « Clean room sponge» 28.03.2013 | Voltammétries linéaires cathodiques (suite à 2 rinçages successifs) sur plaquette Ag MAHG. | Le tampon reste propre du côté du métal nettoyé. Pas de pollution apparente. |  | Pas de pollution effective après 3 voltammétries linéaires ? |
| 7 | PVA neuf « Eponge magique » 28.03.2013 | Tampon nouvelle configuration : hauteur limitée max., rainure pour fixer les CE et ER. Voltammétrie linéaire cathodique suivie de chrono- ampérométries cathodiques à -1700mV/C. vitreux sur la 1/2 manche du bras reliquaie de saint Bernard. | Le tampon se colore (par rapport au tampon de gauche non utilisé sur la fig. ci- contre). L'analyse montre une légère pollution par Ag et Cu. |  | Pourquoi cette coloration verte ? |

| | | | | | |
|-----------|---|--|---|--|---|
| 8 | PVA neuf « Eponge magique » 29.03.2013 | Tampon nouvelle configuration : hauteur limitée max., rainure pour fixer les CE et ER. 2 ^{ème} chrono-ampérométries cathodiques à -1700mV/C. vitreux sur la même surface de la 1/2 manche du bras reliquaire de saint Bernard pour parfaire le nettoyage. | Le tampon se colore (par rapport au tampon de gauche non utilisé sur la fig. ci-contre et au tampon du milieu correspondant à l'essai 7). L'analyse ne permet pas de mettre en évidence une quelconque pollution. |  | A quoi correspond cette coloration verte s'il n'y a pas de pollution? |
| 9 | PVMF neuf « Clean room Sponge » 18.04.2013 | Tampon nouvelle configuration : hauteur limitée max., rainure pour fixer les CE et ER. Voltammétrie linéaire cathodique suivie de chrono-ampérométries cathodiques à -1800mV/C. vitreux sur la 2 ^{ème} 1/2 manche du bras reliquaire de saint Bernard. | Le tampon se colore (par rapport au tampon de droite non utilisé sur la fig. ci-contre). L'analyse montre une légère pollution par Ag et Cu. |  | Pourquoi cette coloration verte ? |
| 10 | PVMF neuf « Clean room Sponge » 19.04.2013 | Tampon nouvelle configuration : hauteur limitée max., rainure pour fixer les CE et ER. Voltammétrie linéaire cathodique suivie de chrono-ampérométries cathodiques à -1400-1600mV/C. vitreux sur la main du bras reliquaire de saint Bernard. | Le tampon se colore (par rapport au tampon de droite non utilisé sur la fig. ci-contre). L'analyse montre une légère pollution par Ag. |  | Pourquoi cette coloration verte ? |

Objets considérés :



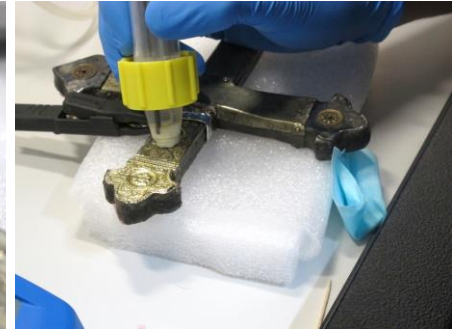
Essai 1



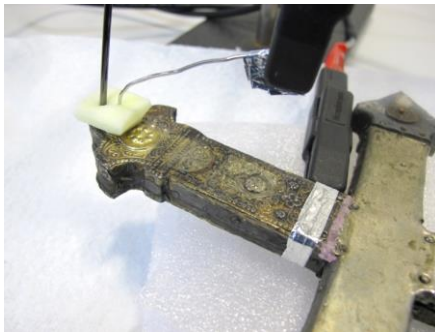
Essai 2



Essai 3



Essai 4



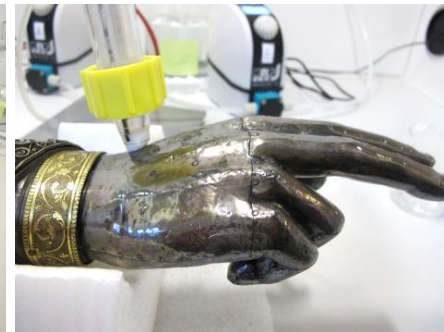
Essai 6



Essais 7 et 8



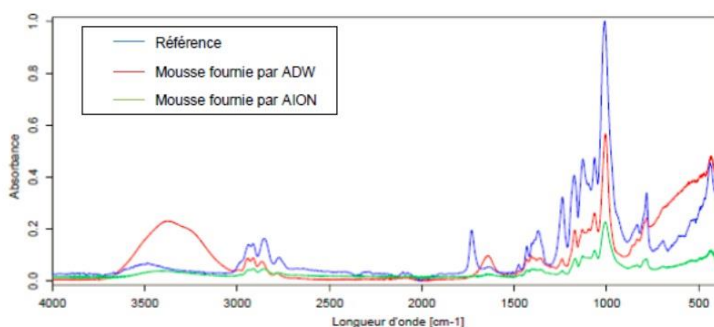
Essai 9



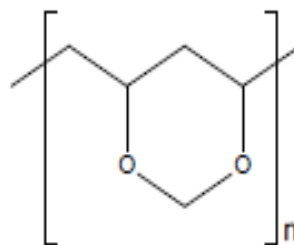
Essai 10

Annexe 12

Composition des échantillons en mousse microporeuse par spectroscopie IR à Transformée de Fourier (résultats du rapport Yerly 2013)



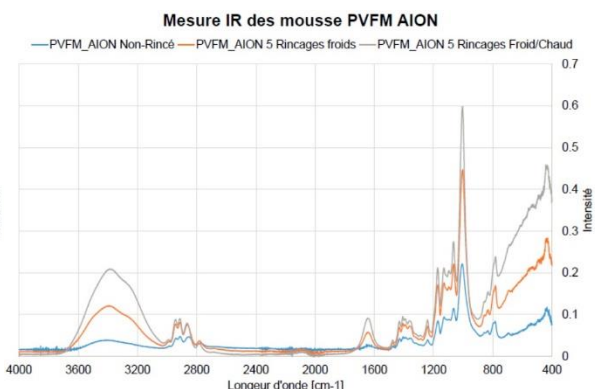
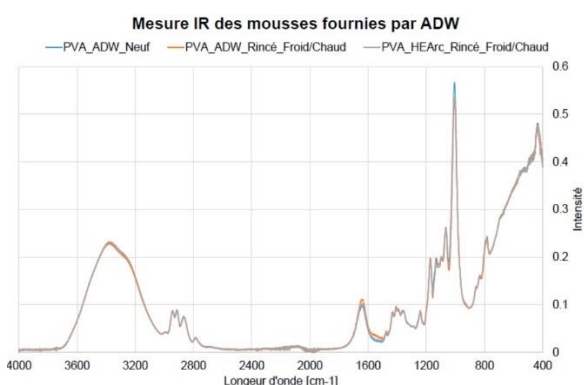
a



b

Spectres infra-rouges des mousses fournies par ADW® et par AION® ainsi que de la référence (polyvinyl formale) (a) et formulation du polyvinyl formale (b)

Comme l'indiquent les spectres ci-dessus, tous les tampons étudiés sont à base de polyvinyl formale (PVFM). Toutefois, un pic à $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ (groupe hydroxyde) augmente si l'échantillon a été rincé au préalable ce qui est effectivement le cas pour les mousses PVA ADW® analysées (voir spectres ci-dessous, à comparer à ceux du PVFM AION® non rincé et rincé).



Pour obtenir du PVFM, les fabricants traitent l'alcool polyvinylique (PVA) avec du formaldéhyde (Ashikaga 1969). Ceci permet ainsi de garder l'état solide des mousses lors de leur utilisation mais également d'augmenter la résistance aux acides et à la chaleur. Toutefois, le PVFM après avoir été modifié, contient encore du PVA. Les groupes hydroxyde de l'alcool peuvent être observés lorsque la mousse n'a pas encore été rincée entre $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ dans les analyses IR. Plus la concentration en PVA est importante, plus la mousse se dégrade rapidement (Zhang 2006). Ce phénomène de dégradation permet d'expliquer les variations de pic entre $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ et $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ entre la référence, la mousse fournie par ADW® et le tampon fourni par AION®. Les microorganismes responsables de la biodégradation des chaînes de PVA sécrètent une enzyme, l'oxydase, qui catalyse la réaction d'oxydation des longues chaînes de PVA. Par conséquent, des groupes β -dicétones se forment dont les carbonyles peuvent être observés entre 1600 et 1700 cm^{-1} ainsi que des structures méthyles impliquant la variation des pics entre $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ dans les spectres infra-rouges.

Il semblerait que les mousses fournies par ADW® aient une concentration plus importante en alcool polyvinylique que les mousses fournies par AION®. En effet, les échantillons utilisés fournis par ADW® présentent des moisissures plus rapidement. Néanmoins, les fournisseurs ne divulguent par leurs modes opératoires de fabrication des mousses. Il est par conséquent impossible de connaître les proportions de polyvinyl formel et d'alcool polyvinylique contenues dans les mousses.

Annexe 13

Etude de la stabilité de l'électrode au C. vitreux au cours de polarisations électrolytiques en mode immersion dans NaNO_3 tamponné

Conditions de l'essai :

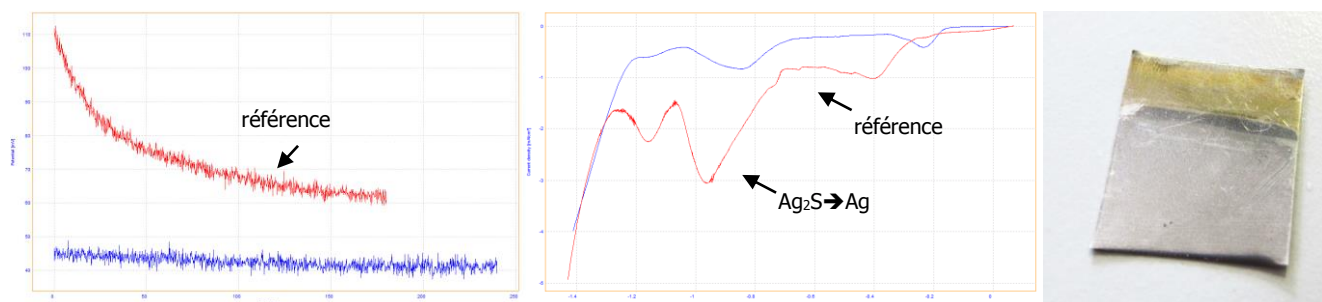
- **Electrode de travail** : coupon en Ag MAHG terni naturellement (10cm^2)
- **Contre-électrode** : plaque de platine (1cm^2), Radiometer®.
- **Electrodes de références** : C. vitreux ou Ag-AgCl (210mV/ENH). Ecart de potentiel entre les deux électrodes : environ 50mV .
- **Solution** : NaNO_3 , $\text{pH}=4.83$. La solution est agitée.
- **Polarisation** : $E_i=0$ Free (Ecorr) à -1500mV/Ag-AgCl ou C. vitreux, $v_b=10\text{mV/s}$. Max/Min range = 20mA . S Ag: environ 10cm^2 , Filtre de 100ms . Max/Min I range = $100/-100\text{mA}$.
- **Potentiel vérifié en parallèle** : vérification du potentiel du C. vitreux avec une électrode de référence Ag-AgCl et un multimètre METRIX.



Montage électrolytique à 3 électrodes et ajout d'une électrode de référence Ag-AgCl supplémentaire montée en parallèle pour suivre l'évolution du carbone vitreux au cours des polarisations.

Nettoyage de l'Ag MAHG terni avec ER : Ag-AgCl (rappel)

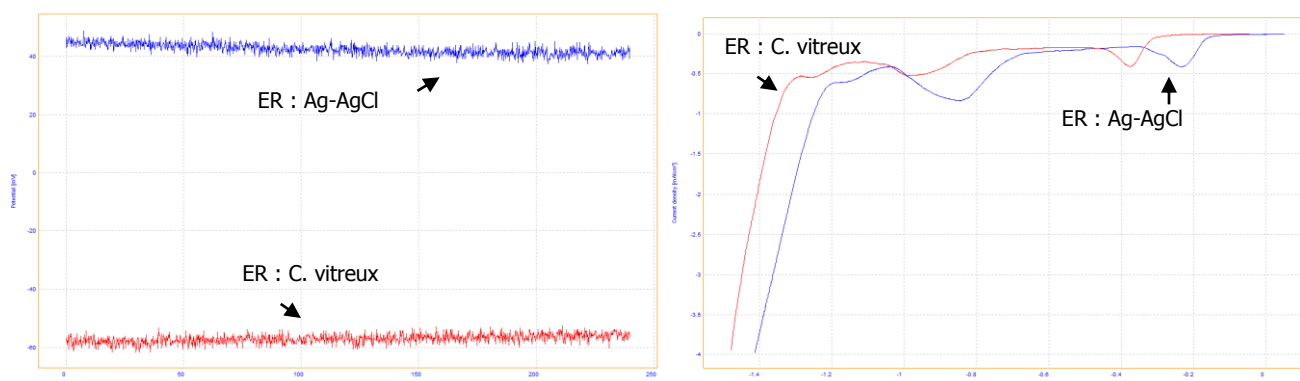
Des tracés Ecorr vs temps et en voltammétrie linéaire (tracés bleus) proches de ceux obtenus dans les mêmes conditions sur un même matériau de référence (tracés rouges) sont donnés sur les deux figures ci-dessous. Les pics de réduction $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$ sont les mêmes, seuls les pics intermédiaires sont différents d'un matériau à l'autre. La plaquette en Ag terni est bien nettoyée au terme de la polarisation cathodique (figure de droite ci-dessous).



Tracés Ecorr vs temps et voltammétries linéaires de coupons en Ag MAHG terni en milieu NaNO_3 tamponné. Les potentiels sont mesurés par rapport à Ag-AgCl. Coupon nettoyé électrolytique suite à la polarisation.

Nettoyage de l'Ag MAHG terni avec ER : C. vitreux

Les tracés en bleu ci-dessous sont ceux de l'essai précédent (avec l'électrode de référence Ag-AgCl). Les tracés rouges sont très proches (mêmes pics de réduction) mais montrent un décalage en potentiel à la fois pour Ecorr vs temps et la voltammétrie cathodique. Pour le tracé Ecorr vs time, il est dû à l'écart entre les deux électrodes de référence (50mV environ) et la différence de ternissement entre les deux coupons étudiés (40mV environ). Pour la voltammétrie linéaire, l'écart initial de 90mV est maintenu jusqu'au pic $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}$ où le ternissement disparaît, l'écart étant normalement réduit à 50mV environ. En fait il reste proche de 100mV, ce qui semble indiquer un léger décalage vers les potentiels plus négatifs qui pourrait être dû à l'instabilité de l'électrode en carbone vitreux.



Tracés Ecorr vs temps et voltammétries linéaires de coupons en Ag MAHG terni en milieu NaNO_3 tamponné. Les potentiels sont mesurés par rapport au carbone vitreux (en rouge). Pour rappel, tracés précédents en bleu.

Afin de préciser cette instabilité de l'électrode en carbone vitreux durant la polarisation, une électrode de référence Ag-AgCl a été montée en parallèle dans la cellule électrolytique et la différence de potentiel a été mesurée avec le multimètre METRIX durant un nouvel essai de polarisation cathodique sur un coupon MAHG. Le tableau ci-dessous indique quelques-unes des valeurs lues :

| Potentiel Ag/C. vitreux | Ecorr | -300 | -350 | -500 | -800 | -1000 | -1200 | -1300 | -1400 | -1500 |
|-------------------------|-------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| E_CV/Ag-AgCl | 83 | 82 | 73 | 80 | 93.2 | 90.5 | 84.5 | 74.4 | 29.2 | -34 |

Suivi du décalage en potentiel entre le carbone vitreux et une électrode Ag-AgCl au cours d'une voltammétrie linéaire sur coupon Ag MAHG terni en milieu NaNO_3 tamponné.

On constate que dès que l'intensité de réduction augmente (dès $-0,5\text{mA}/\text{cm}^2$) à $-350\text{mV}/\text{C. vitreux}$ et à $-1000\text{mV}/\text{C. vitreux}$, le potentiel de l'ER en C. vitreux est modifié (cases surbrillées en jaune), cette modification devenant plus importante au-delà de $-1400\text{mV}/\text{C. vitreux}$. A noter que le sens du décalage n'est pas clair.

Chrono-ampérométrie à $-700\text{mV}/\text{C. vitreux}$

Les nettoyages électrolytiques étant menés en mode chrono-ampérométrie, il est important de savoir si les décalages observés se confirment avec le temps de polarisation. Dans la suite nous étudions l'évolution de l'écart de potentiel C. vitreux / Ag-AgCl lorsque le potentiel cathodique décroît de -700 à $-2500\text{mV}/\text{C. vitreux}$.

Pour chaque essai, on change le coupon comme de solution de nettoyage.

| Secondes | 0 | 30 | 60 | 90 | 120 | Ecorr CV (mV/Ag-AgCl) stable après polarisations |
|----------|----------------------------|------|-------|------|------|--|
| Ec (mV) | Ecorr | | | | | |
| -700 | 56mV ³ / 85mV | 92 | 94.5 | 96.4 | 98 | 105 |
| -800 | 43mV ⁴ / 96.7mV | 96.8 | 101.4 | 103 | 104 | 106 |
| -900 | -10mV ⁵ /97 | 56 | 39.4 | 27,9 | 23.7 | 20↗70 |
| -1000 | 24mV ⁶ /110.2 | 33 | 9.2 | 0 | -4 | 0 |
| -1100 | 67mV ⁷ /99 | 77 | 61 | 52 | 45.8 | 50 |
| -1300 | 106 | 72 | 57.4 | 49 | 44 | 46 |
| -1500 | 99 | 51 | 48.9 | 61 | 65 | 125 |
| -1800 | -8 ⁸ | -76 | -94 | -96 | -98 | 30-80 |
| -2000 | -233 | -277 | -322 | -310 | -330 | 50 |
| -2500 | -80 | -155 | -168 | -160 | -160 | 60 |

Suivi du décalage en potentiel entre le carbone vitreux et une électrode Ag-AgCl au cours de voltammétries linéaires sur coupons Ag MAHG terni en milieu NaNO₃ tamponné.

Ces résultats montrent une certaine instabilité de l'électrode en C. vitreux au-delà de -800mV/C. vitreux. L'écart de valeur entre celle a priori appliquée sur l'objet (tracé) et celle effectivement mesurée (multimètre) est comprise entre 30 et 50mV, vers les potentiels positifs, avec des extrêmes à 100mV entre -800 et -1500mV/C. vitreux. Ainsi le métal se trouvera polarisé au max. entre -900 et -1600mV/C. vitreux. Cet écart reste minime et c'est pourquoi la réduction s'effectue aux potentiels attendus pour les surfaces faiblement ternies (argent doré, surface sans relief) où le potentiel du max. du pic de réduction est peu décalé vers les potentiels plus négatifs. Pour les matériaux à fort relief et recouverts d'épaisses couches de ternissement, on a noté avec le pinceau des pics de réduction compris entre -1800 et -2500mV/C. vitreux. Il se peut que ces déviations (200 à 400mV) soient en partie dues à l'instabilité de l'électrode au C. vitreux pour ces forts potentiels (voir tableau ci-dessus). Aussi, la réduction effective doit pouvoir se faire à des potentiels appliqués moindres : -1600-1700 à -2000mV/C. vitreux.

Il est à noter que des essais similaires réalisés entre deux électrodes de référence Ag-AgCl ont conduit également à des décalages. Ce résultat est inattendu et plus récemment on a observé qu'il pouvait être dû à des effets de champ électrique autour des électrodes. Aussi ces résultats doivent être considérés avec la plus grande prudence. Ils ne donnent que des tendances.

³ Cette valeur de potentiel apparaît au lancement de la polarisation cathodique (PC). Après 1-2sec, l'électrode reprend sa valeur de 85mV.

⁴ potentiel apparaît au lancement de la PC. Après 1-2sec, l'électrode reprend sa valeur de 97mV.

⁵ potentiel apparaît au lancement de la PC. Après 1-2sec, l'électrode reprend sa valeur de 97mV.

⁶ potentiel apparaît au lancement de la PC. Après 1-2sec, l'électrode reprend sa valeur de 110mV.

⁷ potentiel apparaît au lancement de la PC. Après 1-2sec, l'électrode reprend sa valeur de 99mV.

⁸ Juste avant le départ de la PA, le potentiel de l'électrode CV était de 99mV/Ag-AgCl

Annexe 14

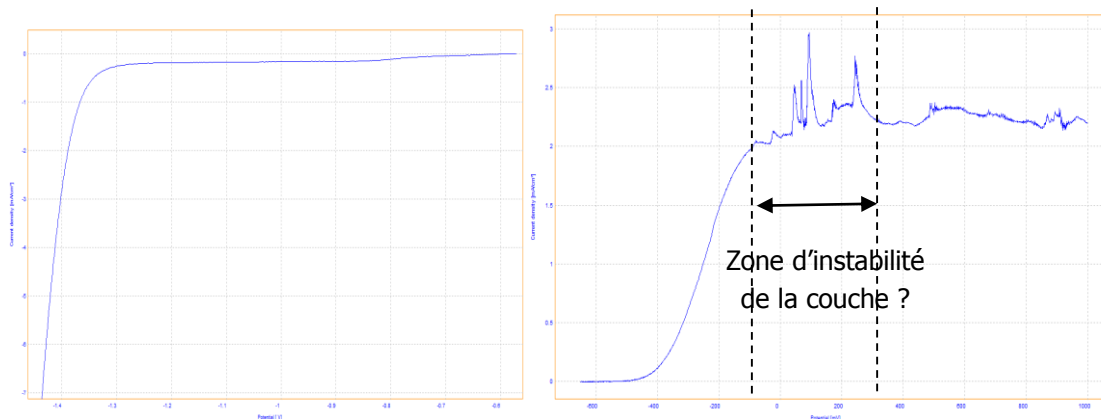
Utilisation d'une tige en tungstène oxydé comme électrode de référence

Des travaux menés par le laboratoire Arc'Antique (Nantes, FR) ont montré tout l'intérêt des électrodes de tungstène (W) recouvertes d'un film d'oxyde formé par chrono-ampérométrie anodique comme électrode de référence en milieu alcalin. Nous avons décidé de tester ces électrodes dans le cadre de ce projet mais en milieu neutre.

Arc'Antique nous a fourni un fil de W Goodfellow® de 0.5mm de diamètre que nous avons polarisé anodiquement en milieu KOH 1% (w/v) - pH= 13,1 - afin de former un film d'oxyde protecteur. L'électrode de référence est une Ag-AgCl et la contre-électrode est un fil de Pt (1mm de diamètre).

Trois tracés ont été réalisés :

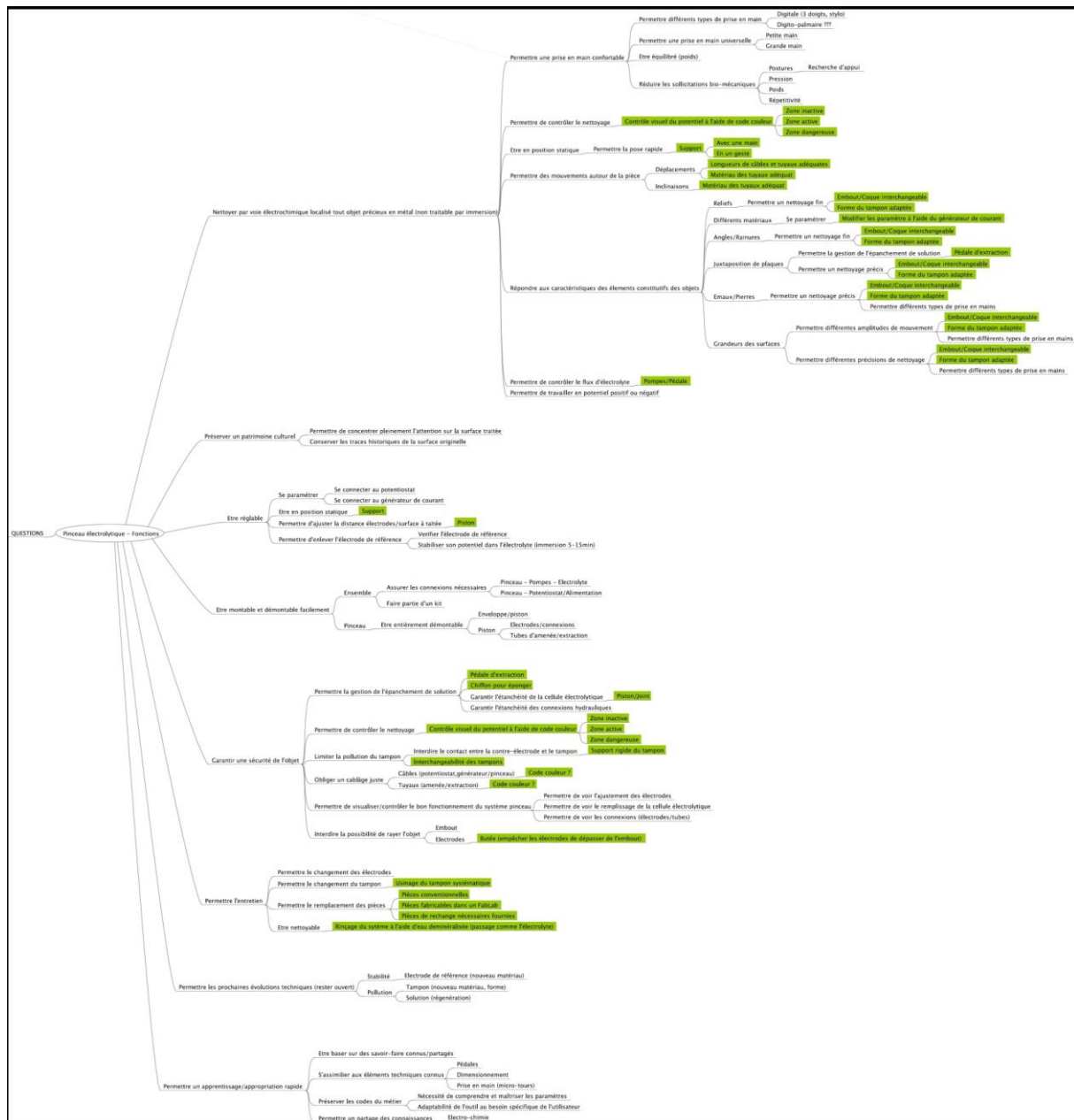
- Tracé Ecorr vs temps pour obtenir un potentiel stable après 5 minutes (-580mV/Ag-AgCl). Le matériau se passive très légèrement en milieu KOH.
- Voltammétrie linéaire cathodique en milieu KOH afin de nettoyer la surface du métal de tout film d'oxyde présent. Aucun pic cathodique n'est observé, à part le dégagement d'hydrogène (tracé de gauche ci-dessous). Les conditions de la polarisation sont : polarisation de Ecorr à -2V/Ag-AgCl, vitesse de balayage : 10mV/s, max current : 100/-100mA, max range : 20mA, filtre : 100mS.



- Voltammétrie linéaire anodique en milieu KOH afin de former la couche d'oxyde désirée (tracé de droite ci-dessus). Les paramètres de traitement ont dû être changés plusieurs fois pour éviter que la polarisation soit stoppée par les limites de l'appareillage. On a ainsi rapproché les électrodes et fait en sorte que l'électrode de travail et la contre-électrode aient la même longueur immergée. Les paramètres imposés à partir de l'appareillage sont : polarisation de Ecorr à 1000mV/Ag-AgCl, vitesse de balayage : 5mV/s, max current : 100/-100mA, max range : 200mA, filtre : auto. Le film semble être formé dès -100mV/Ag-AgCl. S'il paraît s'altérer entre -100 et 300mV/Ag-AgCl (fluctuations de l'intensité d'oxydation), il semble plus stable par la suite. Suite à l'essai la surface du métal oxydée paraît brillante (blanc acier).

Annexe 15

Arborescence fonctionnelle



Annexe 16

