

Master-Thesis in Conservation-Restoration :

Traitement électrolytique localisé des produits de corrosion du plomb et des alliages plomb-étain

Mise en application du pinceau électrolytique, le Pleco

Présenté par : **Célia Fontaine**
Master of Arts HES-SO en Conservation-restauration
Orientation : Objets scientifiques, techniques et horlogers

Mentor : Romain Jeanneret, Assistant de recherche, Ra&D HE-Arc CR, Neuchâtel
Resp.de stage : Dr. Elodie Guilminot, Ingénieure de recherche, Laboratoire Arc'antique, Nantes
Réalisation : semestre de printemps 2014

INTRODUCTION ET PROBLÉMATIQUE

Conservés dans un environnement contenant des vapeurs d'acide organique, les objets en plomb et alliages plomb-étain peuvent développer une corrosion active se manifestant par la formation de produits de corrosion blancs et pulvérulents, de type carbonate. Des traitements électrolytiques de réduction en immersion permettant la consolidation du métal réduit et la préservation du profil des produits de corrosion ont été développés. Bien que ces derniers aient fait leur preuve, ils présentent certaines limites. Les objets composites indissociables ne peuvent être immergés sans risque de dégradation des autres matériaux. Un projet de recherche a néanmoins rendu possible le traitement de réduction localisé sans immersion. Mené durant deux ans, le projet "Saint-Maurice" dirigé par Christian Degryny (Ra&D, HE-Arc CR) a permis le développement d'un pinceau électrolytique, le Pleco. Conçu originellement pour traiter le ternissement de l'argent, le Pleco a été éprouvé pour réduire localement les produits de corrosion du plomb et des alliages plomb-étain.

La recherche s'est axée autour de deux problématiques de traitement:

- l'interface métal/lacs (éléments de textile) des bulles attachées à des parchemins. Un protocole par immersion avait été mis au point au laboratoire Arc'Antique (Nantes) mais ne donnait pas entière satisfaction car des zones de lacs non protégées apparaissaient au cours du traitement et étaient susceptibles d'être dégradées par l'électrolyte
- les objets peints présentant des lacunes au niveau desquelles se sont développés des produits de corrosion.

ECHANTILLONS

Afin de mener notre étude, trois types d'échantillons ont été fabriqués. Les paramètres de traitement ont été déterminés en utilisant de simples coupons. D'autres échantillons plus représentatifs d'objets patrimoniaux simulaient des bulles attachées à des lacs en soie teintée et des objets peints avec un revêtement (apprêt + peinture glycérophtalique et peinture à l'huile) lacunaires. Ces échantillons ont été corrodés artificiellement en présence de vapeurs

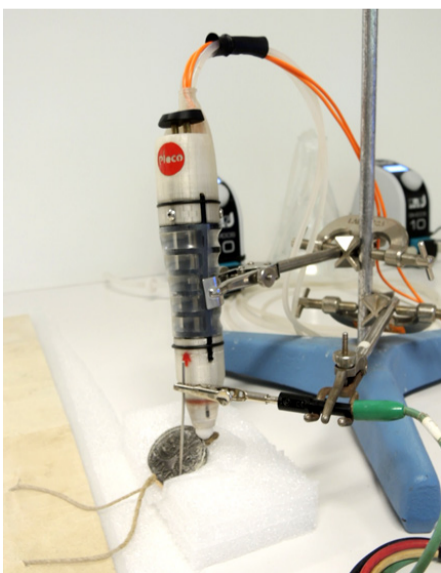


Fig. 1: Pleco en cours d'utilisation lors de la réduction des produits de corrosion au niveau de l'interface métal/lacs de la bulle du Pape Nicolas V, conservée aux Archives départementales de Loire Atlantique, Nantes.

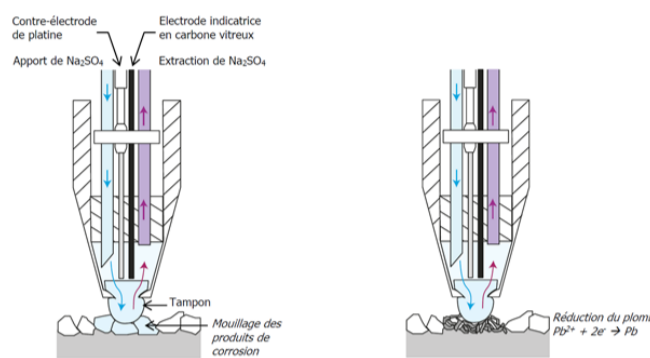


Fig. 2: Vue en coupe du principe de fonctionnement du Pleco : création de la cellule électrolytique (à gauche) et réduction des produits de corrosion (droite)

d'acide acétique et de copeaux de chênes.

MONTAGE ÉLECTROCHIMIQUE AVEC LE PLECO

Tout montage électrochimique comprend trois électrodes en contact avec une solution conductrice appelée électrolyte et nécessite un apport de courant. Au sein du Pleco sont logées l'électrode de référence en carbone vitreux CV (contrôle des réactions par mesure du potentiel entre elle et l'objet) et la contre-électrode de platine. Leur extrémité située dans l'embout de l'outil sont immergées dans l'électrolyte dont l'apport et l'extraction se fait par deux pompes à membranes. La solution passe au travers du tampon (mousse PVFM) et mouille les produits de corrosion de l'électrode de travail. Il se crée ainsi une cellule électrolytique (Fig.2). Les électrodes sont reliées aux bornes d'un potentiostat.

ÉTUDE VOLTAMMÉTRIQUE

Les paramètres de traitement de réduction des produits de corrosion ont été déterminés en réalisant une étude voltammétrique. On impose une diminution du potentiel de l'objet. La densité de courant varie alors en fonction de la tension et des pics de réduction sont alors mis en évidence. La valeur du potentiel de réduction des produits de corrosion, donné par rapport à l'électrode de référence, peut alors être indentifié. L'électrolyte choisi est du sulfate de sodium (0.1M).

ÉTUDE CHRONOAMPÉROMÉTRIQUE

Une fois le potentiel de réduction des produits de corrosion identifié, cette tension est imposée à l'objet faisant ainsi varier la densité de courant de l'objet. L'apport d'électrons permet la réduction des produits de corrosion.

RÉSULTATS

Paramètres de traitement

Les produits de corrosion du plomb, type carbonate, sont réduits à partir de $E = -1.1V/CV$. La réaction est la plus rapide à $E = -1.5V/CV$. Dans le cas des alliages plomb-étain, on constate la formation d'un second pic au potentiel $E = -1.9V/CV$. Ce dernier correspond à la réduction des oxydes d'étain SnO_2 qui se situent en dessous des produits de corrosion du plomb. Se réduisant à un potentiel plus négatif que les carbonates, ils pourront être conservés. En effet, ils sont stables et s'ils sont réduits, les carbonates qui le sont également, n'ont plus de points d'accroches et se détachent de la surface.

Essais de traitement sur les simulations et cas pratique Les produits de corrosion situés au niveau de l'interface métal/lacs ont pu être réduits au potentiel de $-1.5V/CV$ sans que le textile, préalablement protégé par du cyclododécane, ne soit altéré. Le tampon du Pleco a été taillé en pointe de façon à se placer au plus près de l'interface. Compte tenu des bons résultats obtenus, le protocole de traitement a été appliqué à une bulle en plomb du Pape Nicolas V datant du XV^e siècle et conservée aux Archives départementales de Loire-Atlantique (Nantes) (Fig.3).

Concernant le traitement des simulations d'objets peints, les produits de corrosion sont réduits sans que le revêtement glycérophtalique ne semble altéré, contrairement à la peinture à l'huile. En effet, celle-ci se plisse sous l'effet du traitement de réduction et lors du séchage de l'électrolyte, elle se soulève et se détache de la surface. Ce phénomène peut être dû au fait que la peinture ne soit pas complètement sèche et à la présence de cobalt dans la peinture qui réagit lors de la réduction.

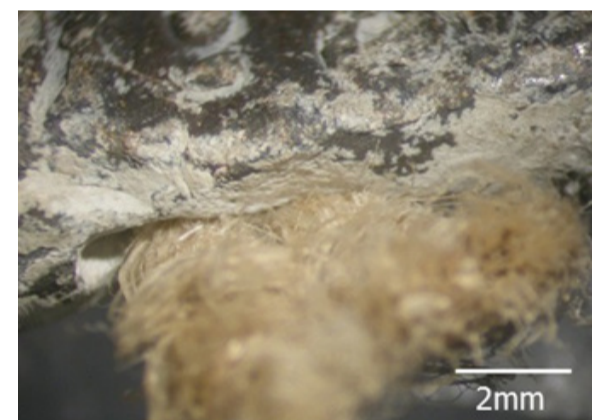


Fig. 3: Détail de l'interface métal/lacs de la bulle du Pape Nicolas V, conservée aux Archives départementales de Loire Atlantique, Nantes.

Conclusion

Le Pleco apparaît aujourd'hui comme un outil permettant la réduction localisée des produits de corrosion du plomb et des alliages plomb-étain. Ce type de traitement serait particulièrement approprié dans le cas de décors en relief dont la forme n'est maintenue que par les produits de corrosion. Les réduire permettrait de conserver leur profil.

Il semble plus particulièrement adapté au traitement de surface d'aire réduite, comme nous avons pu le voir avec la réduction des produits de corrosion des bulles attachées à des lacs ou pour intervenir après traitement de réduction en immersion sur des zones non réduites.

Enfin, il s'agit d'un outil dont l'apprentissage et la maîtrise sont aisées et rapides. Son avantage demeure également qu'il peut être fabriqué par les conservateurs-restaurateurs eux-mêmes.