

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

Mise en application du pinceau électrolytique, le Pleco

Annexes

du mémoire présenté par

Fontaine Célia

Pour l'obtention du
Master of Arts HES-SO en Conservation-restauration
Orientation objets scientifiques, techniques et horlogers

2013-2014

Le 21 juillet 2014

SOMMAIRE

Annexe 1 Toxicité du plomb et sécurité au travail	5
Annexe 2 Etude du diagramme d'équilibre Plomb-étain : description de la solidification des quatre types d'alliages.....	7
1. Alliage PbSn 0 à 1.9%	7
2. Alliage PbSn 1.9 à 19.1%	8
3. Alliage PbSn 19.1 à 61.9%.....	9
4. Alliage PbSn61.9	10
Annexe 3 Les traitements chimiques du plomb et de ses alliages	11
Annexe 4 Caractéristiques des premiers prototypes de pinceau électrolytique	12
Annexe 5 Fabrication des pièces du Pleco et paramètres des machines du FabLab Ping	14
1. Découpe Laser.....	14
2. Impression 3D	14
Annexe 6 Fournisseurs et prix des éléments constitutifs du Pleco	16
Annexe 7 Modification et optimisation du Pleco	17
Annexe 8 Protocole de réalisation des échantillons.....	19
1. Mise en œuvre générale	19
2. Mise en œuvre des échantillons de type 2 : Composites plomb fibres/textiles simulation de bulles toujours attachés à leurs lacs	19
3. Mise en œuvre des échantillons de type 3 : Eléments peints	21
3.1. Tests préliminaires	21
3.1.1. Objectif et principe	21
3.1.2. Protocole de réalisation des échantillons	22
3.1.3. Résultats.....	23
3.1.4. Conclusion.....	28
3.2. Protocole final.....	28
4. Nombre d'échantillons en fonction de chaque type et de chaque matériau	29
Annexe 9 Protocole de mise en œuvre de la corrosion accélérée	30
1. Objectifs	30
2. Définition des deux types de corrosion accélérées.....	30
3. Tests préliminaires	31
3.1. Préparation des échantillons.....	31
3.2. Mise en œuvre de la corrosion en présence de chêne	31
3.3. Mise en œuvre de la corrosion en présence d'acide acétique	32
3.4. Résultats	32

3.5. Conclusion.....	36
4. Corrosion des échantillons de types 1, 2 et 3.....	36
5. Vérification des paramètres de corrosion.....	36
Annexe 10 Vérification de l'étanchéité des bords pour la mise en œuvre de la corrosion accélérée	37
1. Objectif.....	37
2. Protocole.....	37
3. Résultats.....	37
4. Conclusion.....	38
Annexe 11 Caractérisation des produits de corrosion formés sur les échantillons corrodés en présence de chêne.....	39
1. Objectif.....	39
2. Méthodologie.....	39
3. Protocole.....	39
3.1. Analyses MEB-SDE	39
3.2. Analyses Raman.....	39
3.3. Analyses DRX	40
4. Résultats.....	40
4.1. Plomb	40
4.2. PbSn5	43
4.3. PbSn50	46
Annexe 12 Etude du comportement du plomb et de ses alliages dans le sulfate de sodium	49
1. Objectif.....	49
2. Rappel de la méthodologie.....	49
3. Résultats.....	50
3.1. Exemple complet de l'étude des produits de corrosion se formant sur le plomb	50
3.2. Résultats synthétiques des différents alliages	57
Annexe 13 Evaluations des erreurs de mesure lors de la réalisation des courbes voltammétriques ..	58
Annexe 14 Essais de réduction des produits de corrosion à l'interface métal-lacs au niveau des échantillons de type 2 simulant des bulles.....	59
1. Essai sur le PbSn5.....	59
2. Essai sur le PbSn50	59
Annexe 15 Essais de réduction des produits de corrosion sur les échantillons de types 3 simulant des plombs et alliages PbSn peints et lacunaires, cas de la peinture acrylique	60
1. Essai sur le plomb	60
2. Essai sur le PbSn50	60
Annexe 16 Test de détermination de l'influence du sulfate de sodium sur l'adhérence de la peinture à l'huile	61

1. Objectif	61
2. Protocole des tests	61
2.1. Test 1 : Influence de l'électrolyte	61
2.2. Test 2 : Influence du Pleco	62
2.3. Test 3 : Influence du traitement de réduction	62
3. Résultats	62
3.1. Test 1 : Influence de l'électrolyte	62
3.2. Test 2 : Influence du Pleco	64
3.3. Test 3 : Influence du traitement de réduction	65
4. Conclusion	65
Annexe 17 Traitement de conservation-restauration de la bulle de recommandation du pape Nicolas V adressée au Duc en faveur du Cardinal d'Estouteville	66
1. Responsable juridique	66
2. Description	67
3. Dimensions	67
4. Historique	67
5. Technique de fabrication	67
6. Décors	68
7. Marques et poinçons	68
8. Matériaux	69
9. Valeurs culturelles	69
10. Constat d'état et diagnostic	70
Annexe 18 Traitement de conservation-restauration d'un élément de câble armé Rattier-Menier	71
1. Responsable juridique	71
2. Description	71
3. Dimensions	72
4. Historique	72
5. Techniques de fabrication	73
6. Décors	73
7. Marques et poinçons	73
8. Matériaux	74
9. Valeurs culturelles	74
10. Constat d'état	75
11. Diagnostic	76
Annexe 19 Fournisseurs des produits utilisés	78
1. Fournisseurs des produits utilisés pour la fabrication du Pleco	78
2. Fournisseurs des produits utilisés pour la réalisation des échantillons	79

3. Fournisseur des produits utilisés pour les analyses, les essais de traitement et le traitement du câble Rattier-Menier	80
Annexe 20 Fiches de données de sécurité	81

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

ANNEXE 1 TOXICITE DU PLOMB ET SECURITE AU TRAVAIL

Le plomb est reconnu très tôt comme élément nocif pour l'Homme. Hippocrate décrit les coliques et la goutte saturnines au V^e siècle avant Jésus-Christ¹ ; Pline, au I^{er} siècle après J.C², en signale les dangers sous forme de vapeurs. Durant les périodes anciennes, cette intoxication peut être professionnelle, cas des mineurs ou des peintres, mais aussi dans le cadre privé par « *la consommation de vin édulcoré à l'acétate de plomb ou de l'emploi de cosmétiques à base de céruse*³ ». A partir de l'ère industrielle, l'emploi massif de plomb entraîne une augmentation importante du nombre de professionnels intoxiqués.

Une étude réalisée en 2011 au sein du laboratoire Arc'Antique avait pour objectif de déterminer les risques associés au plomb au sein d'un atelier de conservation-restauration et de recherche, ainsi qu'au musée⁴. Le plomb peut être absorbé de deux manières : « *par les poumons, qui vont permettre le passage dans le sang des particules en suspension dans l'air [et] par la paroi gastro-intestinale qui va également permettre au plomb de passer dans le sang [...]. Après être passé dans le sang, le plomb peut se fixer dans les os ainsi que dans différents organes comme le foie, les reins et le cerveau*⁵ ». L'absorption est très faible par voie cutanée si la peau ne présente pas de blessure. Ce métal est donc plus particulièrement dangereux sous forme de vapeur et de petites particules pouvant être inhalées. Ses effets lors des expositions à court terme mais en forte concentration sont des coliques, le coma, des convulsions et peuvent conduire à la mort. Lors des expositions à long terme mais en faible concentration, il peut entraîner « *l'anémie et causer des dommages au cerveau, à l'appareil digestif, aux reins et au système nerveux*⁶ », cardiovasculaire et hématopoïétique* et sur la thyroïde⁷. En Suisse, il est classé parmi les substances RF3 : substances préoccupantes pour la fertilité ; RD1 : substances ayant des effets toxiques sur le développement de l'Homme et C3 : substance cancérigène. La valeur limite d'exposition est de 0.8 mg/m³ et la valeur moyenne d'exposition est de 0.1 mg/m³ pour les poussières inhalables⁸.

L'origine de l'exposition au plomb peut être :

- « *des travaux de restauration d'objets en plomb (micro sablage-sablage),*
- *des travaux découlant de la restauration d'objets en plomb (nettoyage de la cabine, maintenance des filtres du système de ventilation),*

¹ Garnier, 2005, p.68.

² BNF. Tous les savoirs du monde [en ligne].

³ Garnier, 2005, p.68.

⁴ Guilminot, Elodie (coord). *Prévention des risques associés au plomb en conservation-restauration : de l'atelier au musée*. Arc'Antique, Nantes, 2011 (non publié). Dans le cadre du Programme national de recherche sur la connaissance et la conservation des matériaux du patrimoine culturel (PNRCC).

⁵ Guilminot (coord), 2011 (non publié), p.6.

⁶ Selwyn, 2010, p.2.

⁷ INSERM, 1999, (le numéro de page n'est pas donné).

⁸ Muller, 2010 (non publié), p.14.

La valeur moyenne d'exposition correspond à la concentration à laquelle il n'y a pas de danger, pour une durée de travail de 42 heures par semaine soit 8 heures par jour. La valeur limite d'exposition est donnée pour une durée de travail de courte durée.

- *des travaux s'effectuant à proximité de la restauration d'objets en plomb,*
- *de l'effritement d'objets en plomb⁹ ».*

Les tests menés au Laboratoire Arc'Antique ont montré que les valeurs limites d'exposition peuvent être dépassées au cours d'une journée de travail. Si le restaurateur travaille ponctuellement à une activité touchant le plomb, soit 92 min de sablage, 91 min de microsablage ou 24 min de nettoyage, la valeur est dépassée dans les deux premiers cas. Si ces activités sont réalisées toute la journée, la valeur est systématiquement dépassée¹⁰ Il est donc important de se protéger en portant des gants et une blouse, éviter la dispersion des produits de corrosion, ne pas boire ou manger dans l'atelier et se laver les mains car même avec les gants une contamination est possible.

Son élimination est urinaire, fécale, mais se fait aussi au niveau des « *phanères, la sueur et les sécrétions bronchitiques* ¹¹ ». On compte vingt-sept à trente-six jours pour que la moitié du plomb présent dans l'organisme soit éliminée¹².

⁹ Guilminot (coord), 2011 (non publié), p.29.

¹⁰ Ibidem, p.19.

¹¹ Garnier, 2005, p.72.

¹² Selwyn, 2010, p.2.

ANNEXE 2 ETUDE DU DIAGRAMME D'EQUILIBRE PLOMB-ETAIN : DESCRIPTION DE LA SOLIDIFICATION DES QUATRE TYPES D'ALLIAGES

Cette étude porte sur la description de la solidification de quatre types d'alliages plomb-étain par l'intermédiaire du diagramme d'équilibre relatif à ces deux métaux. Les différentes étapes de solidification sont illustrées à l'aide de schémas.

1. Alliage PbSn 0 à 1.9%

Considérons l'alliage de composition C1. À une température supérieure à T1, le mélange consiste en un liquide de composition homogène (Fig.1). A T1, la solidification du mélange débute et les premiers cristaux de la phase α (solution solide d'étain dans le plomb) ont une composition égale à M1. Entre T1 et la température ambiante, l'alliage présente une seule phase α homogène.

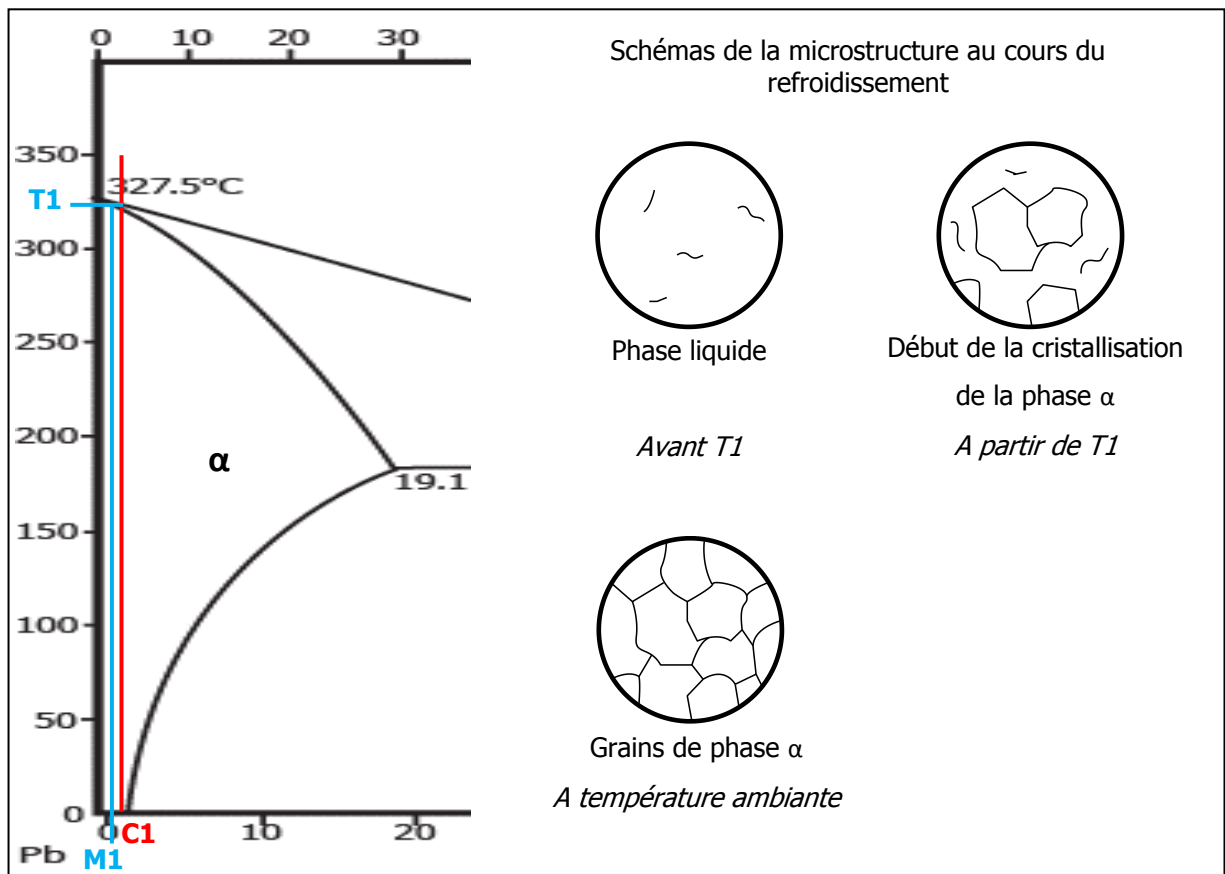


Figure 1 : Diagramme de phase de l'alliage PbSn présentant les différentes étapes de solidification d'un alliage contenant entre 0 et 1.9% d'étain, accompagné des schémas de microstructures de l'alliage au cours du refroidissement

2. Alliage PbSn 1.9 à 19.1%

Considérons l'alliage de composition C2 (Fig.2). À une température supérieure à T1, le mélange consiste en un liquide de composition homogène. A T1, la solidification du mélange débute et les premiers cristaux de la phase α ont une composition égale à M1. Entre T1 et T2, la solidification se poursuit. La composition des cristaux, qui augmentent en volume, suit la courbe du solidus (en orange), et donc le pourcentage de plomb diminue du cœur des cristaux à l'extérieur de ceux-ci, tandis que celle du liquide suit le liquidus et donc son pourcentage en étain augmente. A T2, le mélange est solidifié. Entre T2 et T3, l'alliage présente une seule phase α homogène. T3 correspond à la température limite de la solubilité de l'étain dans le plomb pour l'alliage de concentration C1. De ce fait, en dessous de T3, on note l'apparition d'une nouvelle phase β riche en étain (solution solide du plomb dans l'étain), au sein de la phase α , au niveau des joints de dendrites ou de grains.

Précisons qu'un alliage SnPb avec un pourcentage de plomb compris entre 0 et 2.5% aura un comportement similaire. Les phases seront cependant différentes.

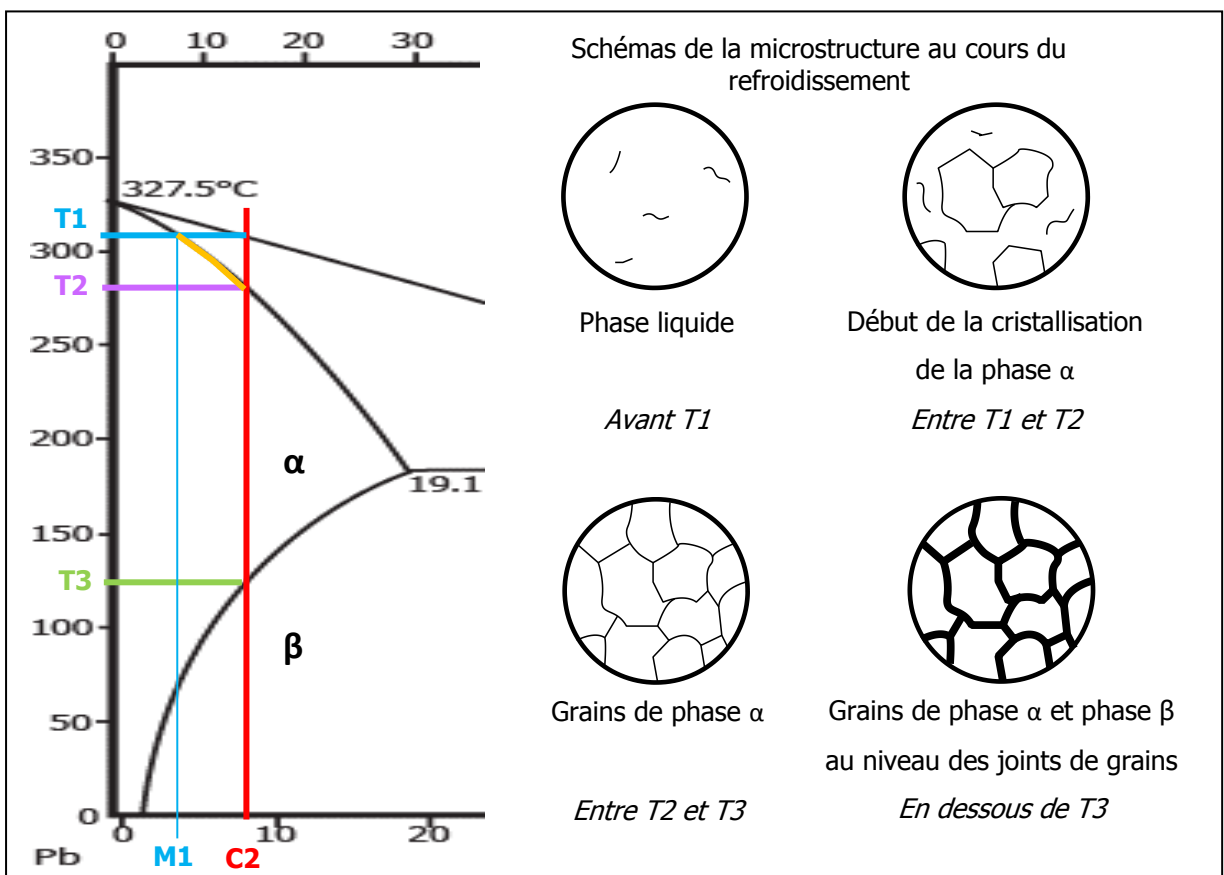


Figure 2 : Diagramme de phase de l'alliage PbSn présentant les différentes étapes de solidification d'un alliage contenant entre 1.9 et 19.1% d'étain, accompagné des schémas de microstructures de l'alliage au cours du refroidissement

3. Alliage PbSn 19.1 à 61.9%

Considérons l'alliage de composition C3 (Fig.3). À une température supérieure à T1, le mélange consiste en un liquide de composition homogène. A T1, la solidification du mélange débute et les premiers cristaux de la phase α ont une composition égale à M1. Entre T1 et T2, la solidification se poursuit. La composition du solide suit la courbe du solidus (en orange), et donc le pourcentage de plomb diminue et arrive à une valeur égale à 80.9%, tandis que celle du liquide suit le liquidus (en vert) et donc son pourcentage en étain augmente et arrive à la composition de l'eutectique égale à 61.9% d'étain. A T2, le liquide se solidifie. En dessous de T2, l'alliage consiste en une phase α proeutectique riche en plomb (80.9%) M2 et une seconde de composition eutectique $\alpha+\beta$ (38.1% de plomb) M3.

Un alliage PbSn entre 61.9 et 97.5% d'étain présentera une phase proeutectique contenant 97.5% d'étain et une phase eutectique.

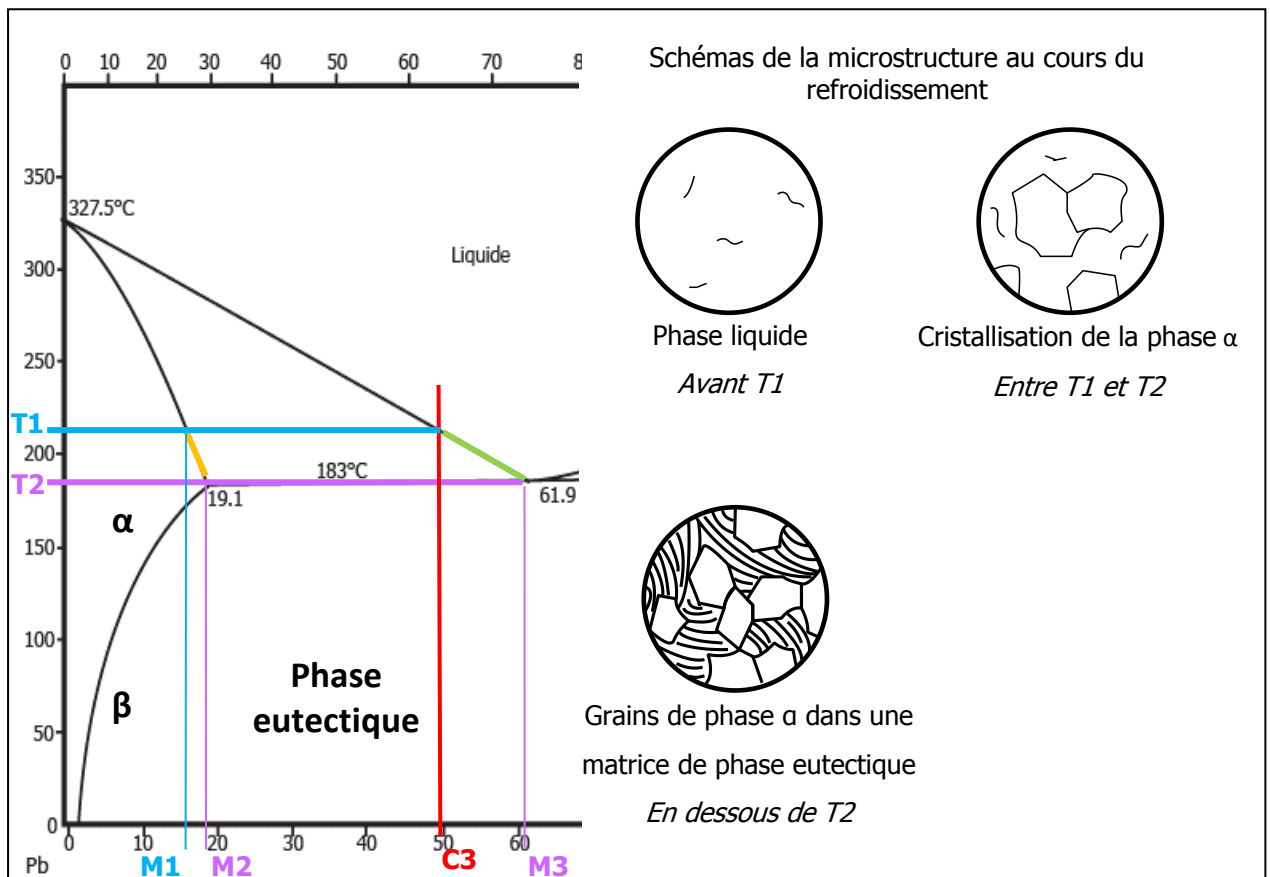


Figure 3 : Diagramme de phase de l'alliage PbSn présentant les étapes de solidification d'un alliage contenant entre 19.1 et 61.9%, accompagné des schémas de microstructures de l'alliage au cours du refroidissement

4. Alliage PbSn61.9

Considérons l'alliage de composition eutectique C4 PbSn61.9.1 (Fig.4). Au-dessus de la température T_e , le mélange est un liquide de composition homogène. À T_e , il se solidifie en un solide présentant les deux phases $\alpha + \beta$, de composition similaire à l'initiale. Cet alliage consiste une structure lamellaire uniquement.

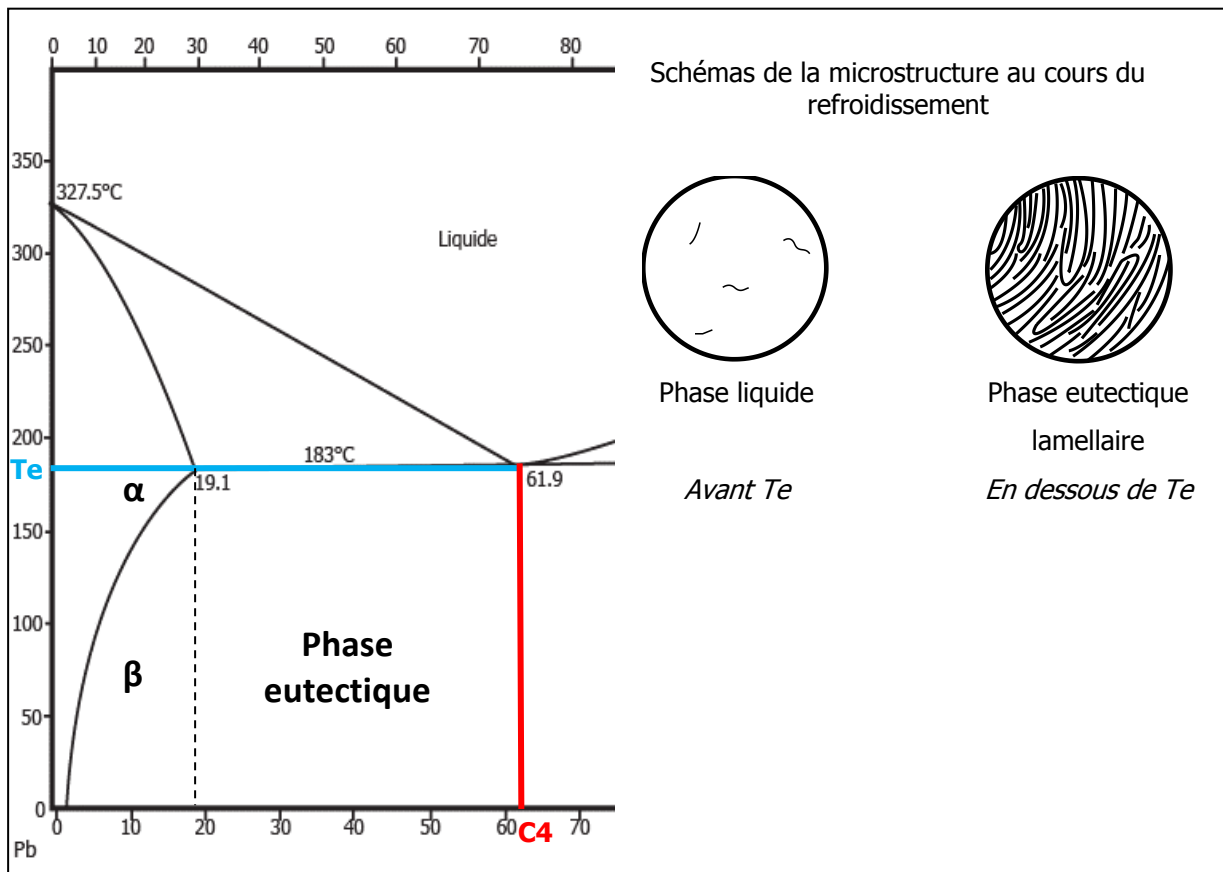


Figure 4 : Diagramme de phase de l'alliage PbSn présentant les étapes de solidification de l'alliage eutectique, accompagné des schémas de microstructures de l'alliage au cours du refroidissement

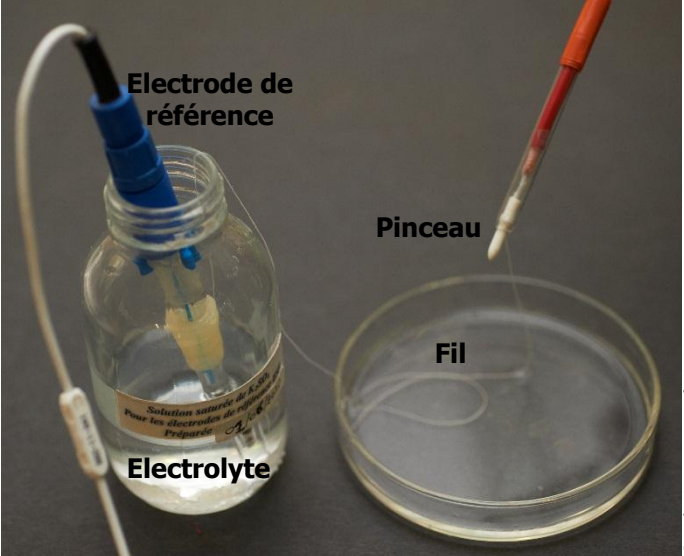

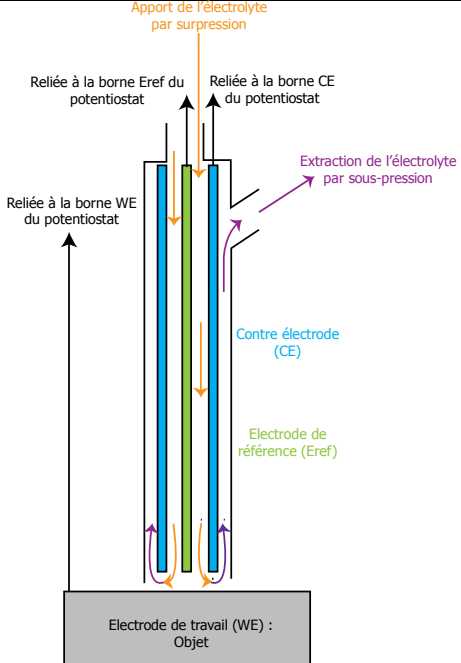
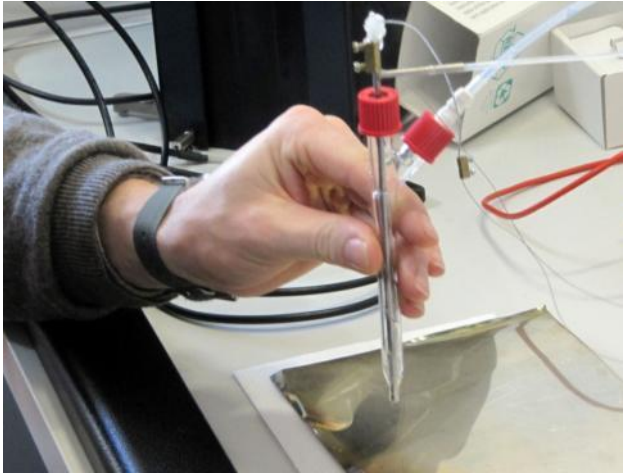
ANNEXE 3 LES TRAITEMENTS CHIMIQUES DU PLOMB ET DE SES ALLIAGES

Des traitements chimiques ont pu être employés pour éliminer les produits de corrosion du plomb et des alliages PbSn, du type carbonates. Le tableau qui suit récapitule les différents agents chimiques qui ont été utilisés pour le traitement. Il est tiré de Costa, Virginia et Urban, Françoise. « Lead and its alloys : metallurgy, deterioration and conservation ». In : *Reviews in conservation*. Volume 6. IIC, Londres, 2005, p.55.

Agents réactifs	Effets observés
Acide nitrique	Dissolution des carbonates
Acide acétique	Dissolution des carbonates et du calcaire
Acide sulfurique	Dissolution des carbonates
Acide chlorhydrique	Dissolution des carbonates
Acétate d'ammonium	Dissolution des oxydes
Hydroxyde d'ammonium	Dissolution des produits de corrosion
Résine échangeuse d'ions	Conversion des carbonates en composés solubles
Hydroxyde de sodium (+ glycérol)	Dissolution des carbonates
Carbonate de sodium (+ glycérol)	Lente dissolution des carbonates
Tartatre de sodium et de potassium (+hydroxyde ou carbonate de sodium)	Lente dissolution des carbonates
EDTA	Dissolution des carbonates
Citrate d'ammonium	Dissolution des carbonates

ANNEXE 4 CARACTÉRISTIQUES DES PREMIERS PROTOTYPES DE PINCEAU ÉLECTROLYTIQUE

Pinceau électrolytique développé par	Utilisation	Composant	Renouvellement de l'électrolyte	Limites	Schéma du montage	Photographie
Guilminot, E Rossetti, L <i>Laboratoire Arc'Antique (Nantes) 2007</i>	Réduction des carbonates de plomb	<p><i>Electrode de référence :</i> Fil de platine intégré dans le pinceau</p> <p><i>Contre-électrode :</i> Fil de platine</p> <p><i>Embout :</i> Gel d'agar-agar</p>	Aucun renouvellement Le gel d'agar-agar est périodiquement humidifié à l'eau distillé par l'intermédiaire d'un capillaire	Gel qui sèche trop rapidement		
Wolfe, J Bouchard, M Degrigny, C <i>Getty Conservation Institute (Los Angeles) 2008</i>	Réduction du ternissement de pièces en argent doré creuses datant du XVIIe siècle et attribuées à Johann Ludwig Biller	<p><i>Electrode de référence :</i> Electrode Ag/AgCl externe au pinceau (dans le bécher d'électrolyte)</p> <p><i>Contre-électrode :</i> Fil de platine</p> <p><i>Embout :</i> Tampon de feutre</p>	Aucun renouvellement L'apport de la solution se fait par un fil de coton relié au tampon et trempant dans la solution	<ul style="list-style-type: none">• Réductions hétérogènes• Apparition de tâches causées par l'absence de renouvellement de la solution• Difficulté à maintenir le potentiel de réduction constant		

Pinceau électrolytique développé par	Utilisation	Composant	Renouvellement de l'électrolyte	Limites	Schéma du montage	Photographie
Guilminot, E Rossetti, L <i>Laboratoire Arc'Antique (Nantes) 2012</i>	Réduction des carbonates de plomb	<p><i>Electrode de référence :</i> Electrode Hg₂/H₂SO₄ externe au pinceau (dans le béccher d'électrolyte)</p> <p><i>Contre-électrode :</i> Fil de platine</p> <p><i>Embout :</i> Tampon de feutre</p>	Aucun renouvellement, l'apport de la solution se fait par un fil de coton relié au tampon et trempant dans la solution	Création de petites taches circulaires au niveau du plomb réduit	<p>Montage similaire à celui mis en œuvre au Getty Conservation Institute. Le fil de platine est simplement inséré dans un cylindre pour rigidifier le système et le fil est placé dans une boîte de pétrie remplie de solution entre le pinceau et le béccher d'électrolyte.</p>  <p>Montage mis en œuvre au Laboratoire Arc'Antique</p>	 <p>Traitement de réduction des carbonates de plomb à l'aide du pinceau électrolytique</p>
Pappot, A <i>Rijksmuseum Sophie Hoffman (Amsterdam) 2012</i>	Réduction du ternissement de l'argent	<p><i>Electrode de référence :</i> Tige de fibres de carbone intégré dans le pinceau</p> <p><i>Contre-électrode :</i> Tube d'acier inoxydable</p> <p><i>Embout :</i> Ouvert (absence de tampon)</p>	Renouvellement de l'électrolyte : l'apport et l'extraction se fait par une différence de pression produite par un compresseur entre le récipient d'apport de la solution (surpression) et celui d'extraction (sous-pression)	Difficulté de trouver un équilibre entre la surpression et la sous-pression permettant d'éviter l'épanchement de la solution		 <p>Pinceau électrolytique en cours d'utilisation sur une plaque en argent terni</p>

ANNEXE 5 FABRICATION DES PIÈCES DU PLECO ET PARAMÈTRES DES MACHINES DU FABLAB PING

Les différentes pièces du Pleco ont été fabriquées au FabLab Ping de Nantes. Les paramètres d'utilisation des machines, ainsi que les modifications sont indiqués ci-après. Les photos qui suivent illustrent les différentes techniques utilisées.

1. Découpe Laser

Les paramètres d'utilisation de la découpe laser Smoothigstech en fonction des matériaux sont résumés dans le tableau suivant :

Paramètres	PE	PMMA
<i>Focale</i>	2	2
<i>Vitesse</i>	800mm/s	1100 mm/s pour la découpe 1300 mm/s pour la gravure
<i>Puissance</i>	20% de la puissance maximale	20% de la puissance maximale

Photo 1 : Pièces en PMMA en cours de découpe

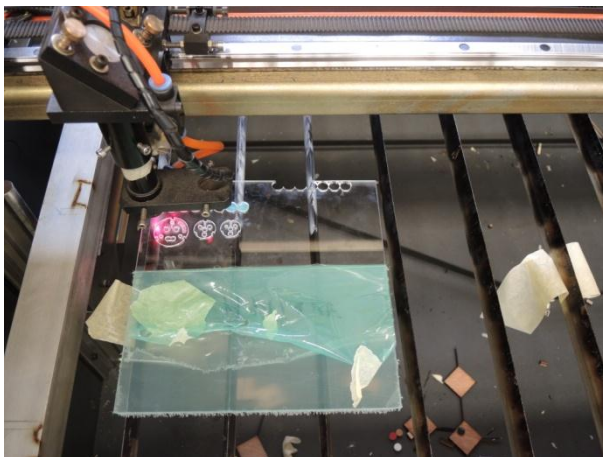
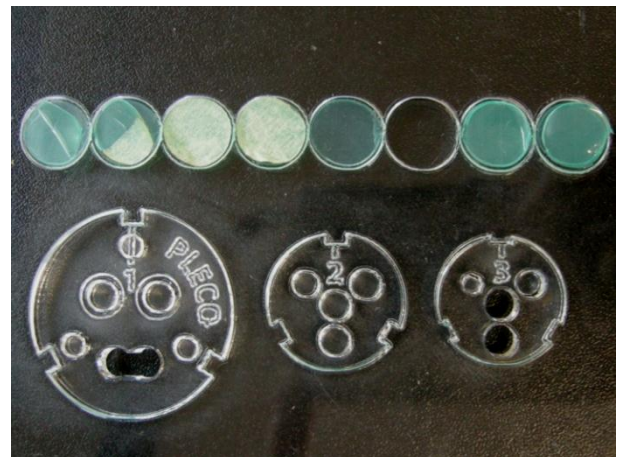


Photo 2 : Vue des pièces en PMMA après découpe



2. Impression 3D

Lors de la fabrication du bouton poussoir, la difficulté a été de définir l'orientation de la pièce pour l'impression. En effet, le fichier initial la présentait verticalement. Après un essai et un rendu non satisfaisant, il fut nécessaire de la mettre à l'horizontale, la pièce disposée en longueur selon l'axe x. Si le résultat est amélioré, il n'est pas encore optimal. Une rotation de 90° a été réalisée (pièce disposée selon l'axe y). Cette configuration assure les meilleurs résultats. Il serait utile pour les futurs utilisateurs des fichiers 3D d'indiquer la position des pièces. Les deux autres pièces ont également dû être repositionnées selon l'axe z pour les placer verticalement. Dans le cas du fichier de la cloche, celui-ci ne peut être lu par le logiciel Slic3r©. Un remaillage doit être effectué via le logiciel Meshlab (Filters/Remeshing, simplification and reconstruction/Quadratic Edge Collapse decimation).

Photo 3 : Bouton poussoir en cours d'impression

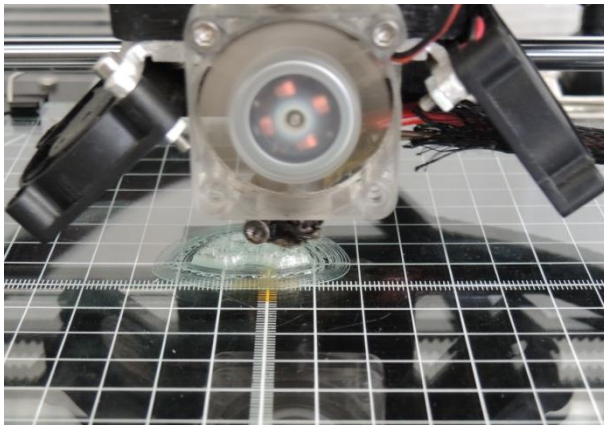
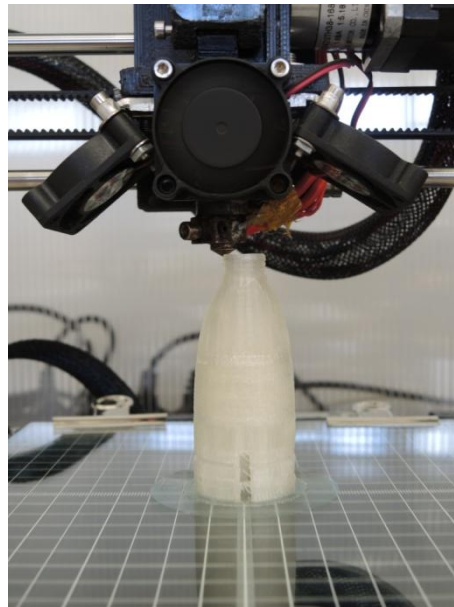


Photo 4 : Cloche en fin d'impression



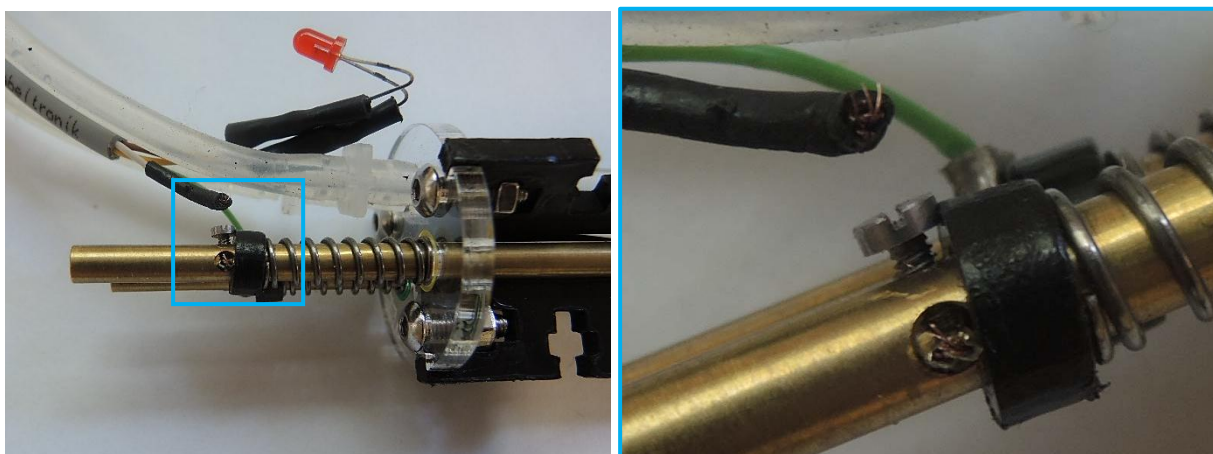
ANNEXE 6 FOURNISSEURS ET PRIX DES ÉLÉMENTS CONSTITUTIFS DU PLECO

Élément	Quantité	Suisse			France		
		Fournisseur	Référence	Prix_CHF	Fournisseur	Référence	Prix_CHF
Câbles de commande sans blindage 2x0.5 mm ø changé par des câbles 2x1mm ø	1.7m Suisse 1m France	Distilec	513461	1.52 le mètre 2.6 les 1.7m	Atlantique composants	non référencé	2.0 le mètre
Colliers d'épaulement pour arbres 2.3 BN 809	4 pièces	Kaufmann	3-00013369	0,2	Quincaillerie Nantaise	non référencé	0,2
Ecrou hexagonal M3 (5.5 x 2.4 mm)	8 pièces	Kaufmann	3-00007218	0,6	Quincaillerie Nantaise	non référencé	0,6
Embout de fil de cuivre sans isolation 0.34 mm ² /5 mm	6 pièces	Distilec	504239	1.85 100 pièces 0.11 les 6 pièces	Les extrémités des câbles sont brasées à l'étain		
Eponge Aion Clean Room Sponge D-3	1 pièce	HLD CLEAN CONSULT SA	non référencé	15	Sidji	non référencé	7,74
Fiche mâle ø 4 mm blanc	1 pièce	Distilec	104179	3,96	Mercateo	1295-454378	1,7
Fiche mâle ø 4 mm brun	1 pièce	Distilec	104177	3,96	Conrad	22 2633 27	3,9
Filtre FS 25T pour pompes à membranes	2	KNF Lab	non référencé	108 les 2	Batailler Labo	non référencé	156.8 les 2
Gaine thermorétractable 2:1 - PVDF transparent 38.1 mmx19.1 mmx1.2 m	0.1m	Distilec	506820	47.08 les 1.2m 3.92 les 0.1m	Raccordement électrique	non référencé	11.7 les 1.2m 0.95 les 0.1m
Gaine thermorétractable noir 19 mmx6 mmx1.2 m	0.05m	Distilec	500094	17.17 les 1.2 m 0.72 les 0.05m	Raccordement électrique	non référencé	6.3 les 1.2m 0.3 les 0.05m
Gaine thermorétractable noir 3 mmx1 mmx1.2 m	0.4m	Distilec	500090	6.84 les 1.2m 2.3 les 0.4m	Raccordement électrique	non référencé	0.95 les 1.2m 0.3 les 0.4m
Gaine thermorétractable noir 6 mmx2 mmx1.2 m	0.05m	Distilec	500091	8.47 les 1.2m 0.35 les 0.05m	Raccordement électrique	non référencé	1.8 les 1.2m 0.1 les 0.05m
Gaine tressée 7...12 mm noir	3m	Distilec	506418	3 le mètre 9 les 3 m	Mercateo	115F-506418	3.07 le mètre 9.21 les 3m
Mandrin	2 pièces	Caran d'Arche	non référencé	4 les 2	Caran d'Arche	non référencé	4 les 2
O-Ring NORMATEC NBR NT 70.11 OR 2050 DI 12.42 x 1.78 mm	1 pièce	Angst+Pfister	11.2003.0472	1,9	France joint	999.99999UN	2,1
O-Ring NORMATEC NBR NT 70.11 OR 2093 DI 23.52 x 1.78 mm	1 pièce	Angst+Pfister	11.2003.0486	1,9	France joint	999.99999UN	2,1
O-Ring NORMATEC NBR NT 70.11 OR 2118 DI 29.87 x 1.78 mm	1 pièce	Angst+Pfister	11.2003.0494	1,9	France joint	999.99999UN	2,1
O-Ring NORMATEC NBR NT 70.11 ORM 0150-15 DI 15.00 x 1.50 mm	1 pièce	Angst+Pfister	11.2003.0158	2	France joint	999.99999UN	2,1
PLA (cylindre flexible)	3 m	Ultimaker	Compris dans le prix de la location de l'imprimante		Compris dans le prix de la location de l'imprimante		
Plaque APSOplast HD-PE. noir Epaisseur: 3 ±0.12 mm	0.1x0.2 m	Angst+Pfister	01.2210.0030	1	Platic44	non référencé	1,8
Plaque APSOplast PMMA-XT. transparent Epaisseur: 3 ±0.15 mm	0.07x0.03 m	Angst+Pfister	01.2410.4030	0,1	Platic44	non référencé	0,7
Pompes doseuses à membranes Sindos 10KTS KNFLab	2	KNF Lab	non référencé	2264.4 les 2	Batailler Labo	non référencé	2231.2 les 2
Raccord réducteur de mini-flexibles Rotilabo	4 pièces	Carl Roth	CT43.1	9 les 4 pièces	Carl Roth	CT43.1	7.4 les 4 pièces
Raccord tubulaire mini Rotilabo	4 pièces	Carl Roth	CT34.1	8 les 4 pièces	Carl Roth	CT34.1	6.6 les 4 pièces
Résine B9R-1-Red	5cm ³	non communiqué	Compris dans le prix de la location de l'imprimante		Fournit par la Ra&D de la HE-Arc		
Ressort de compression	2 pièces	Ressort du Léman	C02100220690M	14 les 2	Novaressort	0.55*5.4*17.5	24 les 2
Tige de carbone vitreux 2x76mm	1	Metrohm Suisse	6.1247.000	220	Metrohm France	61248040	366

ANNEXE 7 MODIFICATION ET OPTIMISATION DU PLECO

Au cours de l'utilisation du Pleco, nous avons dû modifier et optimiser certaines parties de l'outil.

Les câbles électriques de la connectique ont dû être changés. Une première réparation avait été entreprise car celui de l'électrode de référence a été sectionné au niveau du porte-électrode, sous la cloche du Pleco (Photo1). De plus, la vis maintenant le connecteur du câble à l'intérieur du porte-électrode ne joue plus son rôle. Le filetage du porte-électrode s'est probablement détérioré et ne permet plus de bloquer la vis dans son logement. Le problème a été résolu en plaçant un nouveau connecteur, puis une fois dans son logement, la tête de la vis le maintenant en place a été brasée à l'étain (Photo2).



Photos 1 : Vue du câble de l'électrode de référence sectionné

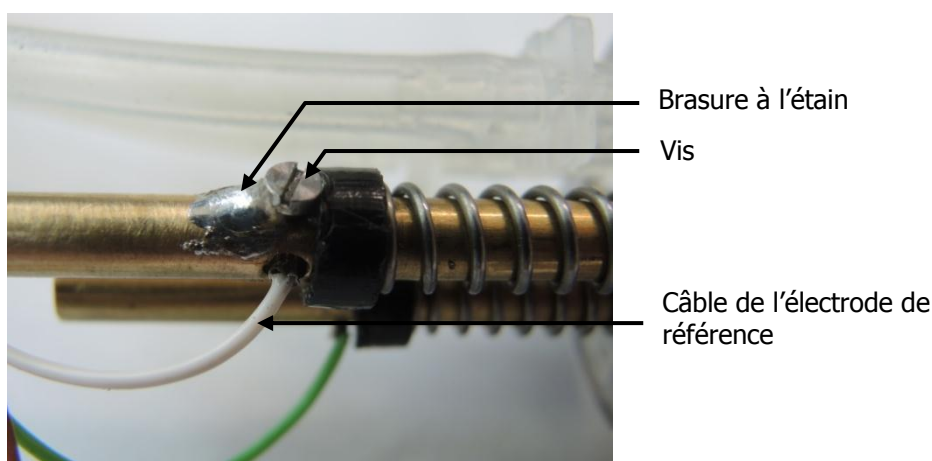


Photo2 : Brasure à l'étain permettant de bloquer la vis dans son logement, maintenant ainsi le câble de l'électrode de référence.

A terme, les câbles, posant trop de problèmes (courant qui ne passait pas ou faible valeur mesurée de l'ordre du μA au lieu du mV), ont été changés. Ceux jusqu'alors utilisés mesuraient

0.5mm de diamètre avec une gaine de 0.9 mm, nous les avons remplacés par deux autres de 1mm de diamètre avec une gaine de 2.5 mm. Ils ont également été raccourcis passant d'une dimension de 1.5m à 0.5m. Dans le cas du traitement du plomb contrairement à celui de l'argent, le Pleco restant statique, des longs câbles ne sont pas nécessaires. Ceci a permis dans le même temps de diminuer la résistance du circuit. Précisons que le câble de l'électrode de référence a dû être maintenu à l'aide d'une brasure à l'étain.

Il faut par ailleurs prendre garde au mandrin maintenant l'électrode de référence qui se dévisse du porte-électrode et peut entraîner une perte de contact et par conséquent un arrêt de fonctionnement de l'outil.

Le joint entre l'électrode de CV et la tête de piston se fait à l'aide d'un joint en silicone. Il est cependant difficile de l'insérer sur l'électrode et les risques de casse de celle-ci sont élevés, étant particulièrement fragile. Nous proposons alors d'utiliser un ruban de téflon enroulé autour de l'électrode. Après plusieurs tests, il semble que l'étanchéité soit respectée.

ANNEXE 8 PROTOCOLE DE RÉALISATION DES ÉCHANTILLONS

Afin de réaliser notre étude sur les possibilités de traitement de réduction localisée avec le Pleco, différents échantillons sont réalisés.

1. Mise en œuvre générale

Les trois matériaux (Pb, PbSn5 et PbSn50) se présentant sous forme de plaque ont été laminés pour atteindre une épaisseur de 2mm. Aucun recuit n'a été mis en œuvre. En effet, on note dans la littérature que la température de début de cristallisation du plomb et de l'étain est inférieure à zéro, respectivement -30°C et -70°C ¹³. « *Lorsque la déformation de ces métaux se produit à température ordinaire, ils ne subissent pas d'écrouissage, et par conséquent cette déformation est pour le plomb et l'étain une déformation à chaud*¹⁴ ». Autrement dit, lors du laminage, la vitesse de recristallisation est supérieure à celle de déformation. La surface des plaques ne sera par ailleurs pas sablée. En effet, des essais menés sur des échantillons d'étain par Romain Jeanneret, assistant de recherche au sein de la Ra&D, ont montrés que les particules projetées lors du sablage restent incrustées en surface. Celles-ci modifient par la suite le comportement électrochimique du matériau. Le plomb étant un matériau tendre, les particules peuvent aisément se fixer dans la surface.

Des coupons de 3 x 3 cm ont été découpés pour les échantillons de types 1 et 3. Un trou de 2 mm de diamètre est percé au centre de l'un des côtés du coupon et sera utilisé pour le suspendre. Ils sont ensuite dégraissés à l'acétone (Photo 1). Une étape supplémentaire de peinture sera nécessaire pour les échantillons de type 3.



Photo 1 : Vue d'un échantillon type 1

2. Mise en œuvre des échantillons de type 2 : Composites plomb/fibres textiles, simulation de bulles toujours attachés à leurs lacs

- A partir des plaques laminées de chaque matériau, couper des rectangles de 3 x 6 cm.
- Percer un trou au centre de la plaque, insérer le lac de soie (Fig.1) et plier la plaque en deux de sorte à le bloquer entre les deux épaisseurs (Fig.2). Les bords de l'échantillon sont ensuite fermés mécaniquement afin d'empêcher l'infiltration de l'électrolyte à l'intérieur de

¹³ Lakhtine, 1971, p.65.

¹⁴ Ibidem.

la bulle lors de l'immersion. Pour cela, les bords sont pressés l'un contre l'autre à l'aide d'une pince plate (Fig.3). La jointure est scellée en pressant le métal par un mouvement de va et viens avec une tige cylindrique (Fig.4).

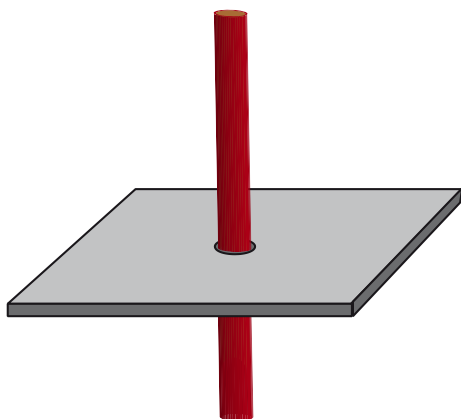


Figure 1: Insertion du lac dans le trou du centre de la plaque

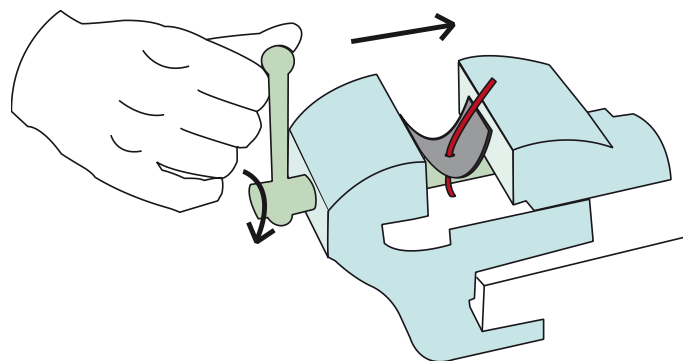


Figure 2 : Pliage en deux de la plaque

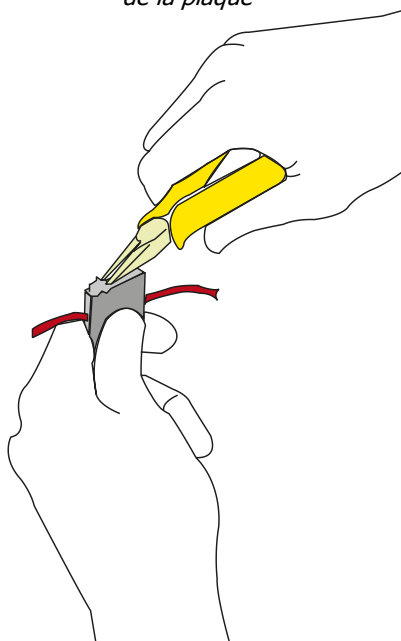


Figure 3 : Fermeture des bords à la pince plate

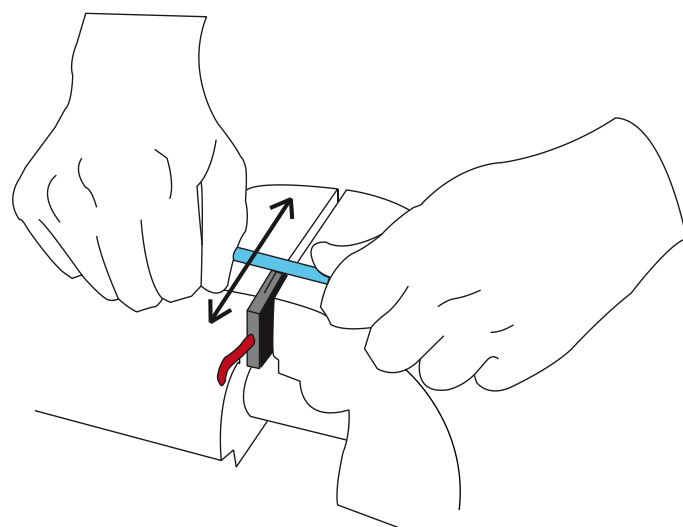


Figure 4 : Jointure des bords par pression avec un outil cylindrique (en bleu)

- Percer les échantillons au centre d'un des deux côtés ne présentant pas le lac d'un trou de 2mm de diamètre.
- Dégraisser les échantillons à l'acétone (Photo 2-3)



Photo 2 : Vue d'un échantillon type 2

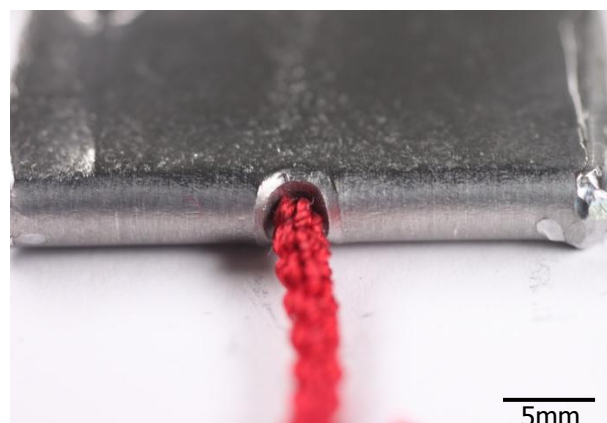


Photo 3 : Vue de l'interface métal/lac

3. Mise en œuvre des échantillons de type 3 : Éléments peints

Afin de déterminer la méthode d'application des peintures sur les échantillons, une série de tests préliminaires est réalisée car aucun protocole adapté à notre besoin n'a été trouvé.

3.1. Tests préliminaires

3.1.1. Objectif et principe

L'objectif est de déterminer une méthode d'application de la peinture et d'avoir une première idée du comportement du plomb recouvert d'un film de peinture lorsqu'il est soumis à un environnement corrosif. Les tests sont menés sur du plomb pur dans la mesure où la vitesse de corrosion est plus élevée que pour les alliages PbSn.

Suite à des discussions menées avec Christian Degriigny (enseignant chercheur à la HE-Arc CR) et Régis Bertholon (Professeur chargé d'enseignement HES à la HE-Arc CR), qui ont travaillé sur la corrosion du plomb, Tobias Schenkel (Professeur chargé d'enseignement HES à la HE-Arc CR), possédant des connaissances dans la mise en œuvre des matériaux et Romain Jeanneret, mentor de ce projet, plusieurs propositions ont été énoncées afin d'appliquer la peinture sur ces échantillons.

Elles font varier :

- l'état de la surface de l'échantillon : non-corrodée et précorrodée
- les conditions d'application : à l'air ambiant, en présence de forte teneur en humidité et en présence d'acide acétique
- l'état du film de peinture : rayé ou non. L'idée est dans ce cas précis de créer des lacunes où pourront se développer les produits de corrosion qui seront par la suite traités. Dans le cas des objets patrimoniaux, les produits de corrosion se forment dans les zones où la peinture s'est altérée et permettant ainsi aux vapeurs d'acide acétique d'atteindre le métal et de réagir avec lui.

Afin de réaliser ces tests, nous avons choisi d'utiliser de la peinture glycérophtalique appliquée sur un apprêt, ceci pour des questions de temps. La peinture à l'huile met du temps à sécher et ces tests devaient être effectués le plus rapidement possible.

3.1.2. Protocole de réalisation des échantillons

a. Mise en œuvre générale

- Couper onze coupons de plomb de dimensions 3 x 1.5 x 0.2 cm (huit seront peints et trois serviront de blanc)
- Percer un trou au centre d'une des largeurs pour les suspendre.
- Dégraisser la surface à l'acétone.

b. Mise en œuvre des échantillons non corrodés

Trois séries de tests sont menées sur des échantillons dont la surface ne présente pas de corrosion. Pour chaque série, deux échantillons sont considérés. Sur l'un des deux, trois rayures au scalpel sont effectuées sur le recto et cinq croix sur le verso.

Série 1 : Application de la peinture à l'air ambiant

La première méthode consiste à appliquer l'apprêt et la peinture à l'air ambiant. Un temps de séchage de vingt-quatre heures est nécessaire entre chaque couche (valable pour l'ensemble des échantillons).

Série 2 : Application en présence d'humidité.

Nous avons cherché à conserver un film d'humidité entre la surface du plomb et celle de l'apprêt. Pour cela, nous avons appliqué l'apprêt au-dessus de l'eau bouillante.

Série 3 : Application sur un film d'acide acétique.

Deux échantillons sont préalablement trempés dans de l'acide acétique à 0.1M, puis laissés séchés. La couche d'apprêt, puis de peinture sont ensuite appliquées.

c. Mise en œuvre des échantillons précorrodés

Une série de test est menée sur des échantillons qui sont couverts de produits de corrosion.

Série 4 : Application sur un film de corrosion

Afin de réaliser ces échantillons, ceux-ci sont dans un premier temps corrodés de manière artificielle. Deux échantillons sont placés dans un bocal type Le Parfait® de 500ml, en présence de 5 ml d'acide acétique à 1.0M, puis placé à l'étuve à 60°C durant dix jours. Une fois ceux-ci formés, une couche d'apprêt et de peinture sont appliquées en surface, puis un échantillon est rayé comme les précédents.

d. Mise en œuvre de la corrosion accélérée.





Les échantillons réalisés, ils sont répartis de la manière suivante dans les bocaux afin de les faire corroder :

- séries 1, 2 et 3 sans rayure de la peinture et un blanc (coupon de plomb pur sans peinture)
- séries 1, 2 et 3 avec rayure de la peinture et un blanc
- série 4 et un blanc

Les échantillons sont maintenus à l'aide de fil de nylon. Le fil est passé au travers un disque de polyéthylène qui sert également à faire le joint dans des bocaux de type Le parfait© (contenance 500ml) dans lesquels ils sont mis et en plaçant au fond du bocal 5ml d'acide acétique à 1M. Les échantillons sont corrodés à l'étuve pendant 10 jours à 60°C.





3.1.3. Résultats





Le tableau suivant présente les résultats pour chaque échantillon.





Type d'échantillon	Photographies avant corrosion	Photographies après corrosion	Remarques
Application de l'apprêt et de la peinture à l'air ambiant			<ul style="list-style-type: none"> • Plissement de la peinture¹⁵ • Absence de cloques¹⁶ dues au développement de corrosion en dessous du film de peinture.
Application de l'apprêt et de la peinture à l'air ambiant Rayures du film de peinture et d'apprêt			<ul style="list-style-type: none"> • Développement de produits de corrosion principalement sur la face présentant des rayures longitudinales • Soulèvement de la peinture au niveau des rayures longitudinales : environ 15% du recto

¹⁵ Plissement : « altération d'une couche de peinture ou de vernis qui se manifeste pendant le séchage par l'apparition de rides, de plis, d'ondulation ». Tiré de : Naud, Colette. *Notes de l'ICC 10/11. Constat d'état pour les tableaux-Partie III : Glossaire*. ICC, Ottawa, 1994, p.9.

¹⁶ Cloque : « Boursoufflure de la préparation, de la couche picturale ou de la couche de protection sur une surface de clivage ». Tiré de : Ibidem, p.4.

Type d'échantillon	Photographies avant corrosion	Photographies après corrosion	Remarques
Application de l'apprêt sous humidité et de la peinture à l'air ambiant			<ul style="list-style-type: none"> • Plissement de la peinture • Absence de cloques dues au développement de corrosion en dessous du film de peinture
Application de l'apprêt sous humidité et de la peinture à l'air ambiant Rayures du film de peinture et d'apprêt			<ul style="list-style-type: none"> • Développement de produits de corrosion principalement sur la face présentant des rayures longitudinales • Soulèvement de la peinture au niveau des rayures longitudinales : environ 5 % du recto

Type d'échantillon	Photographies avant corrosion	Photographies après corrosion	Remarques
Application de l'apprêt sur un film d'acide acétique et de la peinture à l'air ambiant			<ul style="list-style-type: none"> • Plissement de la peinture • Soulèvement et perte du film dans la partie inférieure laissant apparaître quelques points de produits de corrosion : Clivage entre le revêtement et le support
Application de l'apprêt sur un film d'acide acétique et de la peinture à l'air ambiant Rayures du film de peinture et d'apprêt			<ul style="list-style-type: none"> • Peinture qui s'est moins soulevée que dans les deux autres cas où le film était rayé. • Moindre développement de produits de corrosion

Type d'échantillon	Photographies avant corrosion	Photographies après corrosion	Remarques
Application de l'apprêt sur un film de produits de corrosion et de la peinture à l'air ambiant			<ul style="list-style-type: none"> On note la présence de dépôts blancs à la surface de la peinture. Néanmoins, aucune cloque due à la formation de produit de corrosion en dessous des films ne s'est formée.
Application de l'apprêt sur un film de produits de corrosion et de la peinture à l'air ambiant Rayures du film de peinture et d'apprêt			<ul style="list-style-type: none"> Développement de produits de corrosion au niveau des lacunes de la peinture

3.1.4. Conclusion

De par les résultats que nous avons obtenus, il semble que la méthode la plus adéquate soit celle consistant à peindre les échantillons à l'air ambiant et à rayer ensuite la peinture. En effet, dans le cas où la peinture n'est pas lacunaire, les produits de corrosion ne se forment pas en dessous de la peinture. Ils ne peuvent donc pas former des cloques au niveau du film, qui pourraient ensuite s'ouvrir et laisser apparaître les produits de corrosion. On note cependant dans le cas de la série 3 (présence d'acide acétique en surface) que la peinture est altérée et que des produits de corrosion se sont formés. Néanmoins, la peinture a pu être dégradée par la présence même de l'acide acétique et non par la formation des produits de corrosion. De plus, nous n'avons pas relevé de différences considérables entre le fait d'appliquer le film de peinture à l'air ambiant et en présence d'humidité. Les échantillons qui ont été précorrodés ne donnent pas non plus de meilleurs résultats. La méthode choisie est donc celle qui apparaît le plus simple à mettre en œuvre et celle qui se rapproche le plus des objets patrimoniaux qui présentent ce type de dégradation. En effet ils ne sont pas peints en présence d'humidité ou d'acide acétique et la surface est exempte de produits de corrosion. De plus, les produits de corrosion se forment car le film de peinture est altéré. Ceci correspond à l'échantillon de la série 1 exempt de produit de corrosion.

3.2 Protocole final

Sur échantillon dégraissé à l'acétone :

- Peindre la moitié des échantillons de chacun des matériaux à l'aide d'une couche de peinture à l'huile (Photo 4)
- Peindre la seconde moitié avec un système apprêt Julien® pour métaux non ferreux (Photo 5), laisser sécher 24 heures et appliquer une couche de peinture glycérophthalique (Photo 6).



Photo 4: Application de la peinture à l'huile



Photo 5 : Application de l'apprêt Julien®



Photo 6 : Application de la peinture glycérophthalique

- Une fois les peintures sèches (trois semaines), rayer le recto de quatre rayures parallèles à un bord à l'aide d'une pointe d'un outil de dentiste et le verso de quatre dans un sens puis trois perpendiculaires. Cela permettra d'avoir des zones plus fragilisées au niveau des croisements des lignes. L'objectif est ici de créer des défauts qui permettront aux produits de corrosion de se développer.

4. Nombre d'échantillons en fonction de chaque type et de chaque matériau

Le tableau suivant récapitule le nombre d'échantillons réalisés en fonction de chaque type et matériau considéré :

Type d'échantillons et matériau	Nombre d'échantillon
Type 1 : Plomb	10
Type 1 : Alliage PbSn5	20
Type 1 : Alliage PbSn50	20
Type 2 : Plomb	10
Type 2 : Alliage PbSn5	20
Type 2 : Alliage PbSn50	20
Type 3 : Plomb	20
Type 3 : Alliage PbSn5	20
Type 3 : Alliage PbSn50	20

ANNEXE 9 PROTOCOLE DE MISE EN ŒUVRE DE LA CORROSION ACCELEREE

1. Objectifs

Les échantillons sont corrodés artificiellement dans un environnement riche en vapeur d'acide acétique. Le plomb est particulièrement sensible à cet acide organique qui entraîne par suite la formation de carbonates de plomb. Il se retrouve notamment dans certaines essences de bois et en particulier le chêne. Nous avons souhaité mettre en œuvre des corrosions accélérées par l'intermédiaire de deux sources différentes : le chêne et de l'acide acétique diluée. Le premier aura pour objectif de simuler le cas d'objets patrimoniaux conservés par exemple dans des espaces de stockage en chêne. Le second permettra une corrosion plus rapide des échantillons. Afin de faire corroder nos échantillons dans des conditions optimales, nous avons effectué des recherches dans la littérature dans le but de trouver un protocole qui convienne à nos objectifs. Nous avons également consulté des spécialistes qui travaillent dans le domaine de la conservation préventive, notamment Jean Tétrault, conseiller et chercheur à l'Institut Canadien de Conservation (Ottawa) et David Thickett, scientifique en conservation à l'English Heritage (Londres) ainsi que des professionnels qui ont travaillé sur cette question à savoir Elodie Guilminot, Ingénieure de recherche au Laboratoire Arc'Antique (Nantes), Christian Degrigny, enseignant chercheur à la HE-Arc, Régis Bertholon, responsable de filière de la HE-Arc et Tobias Schenkel, professeur chargé d'enseignement à la HE-Arc. Nous avons alors choisi de mettre en œuvre un processus de corrosion accélérée simple qui repose sur la présence d'acide acétique. Ces travaux étant cependant empiriques, ils nous semblaient nécessaires de les tester en amont de la mise en corrosion de nos échantillons avec le matériel que nous avons à disposition.

2. Définition des deux types de corrosion accélérées

Deux types de corrosion artificielle sont réalisés :

- Corrosion en présence de copeaux de chêne et à l'étuve à 60°C afin de diminuer la durée d'expositions aux vapeurs, mise en œuvre à He-Arc CR. Dans la mesure où nous ne disposons pas de protocoles exposant les conditions opératoires (durée, humidité, température) pour un vieillissement accéléré en présence de chêne, nous nous sommes basés sur l'expérience de Tobias Schenkel, ainsi que sur les tests d'Oddy. Nous avons envisagé de nous baser sur les normes ISO afin de réaliser ces corrosions accélérées. Cependant, celles-ci nécessitent un appareil complexe que nous n'avons pas à notre disposition car comportant notamment des systèmes de circulation de l'air, des unités de chauffage et de refroidissement¹⁷.

¹⁷ AFNOR. Norme NF EN ISO 10062. 2008.

- Corrosion en présence d'acide acétique dilué, au sein du Laboratoire Arc'Antique de Nantes. Le développement des produits de corrosion dans ce type de milieu a été testé par ce laboratoire.

3. Tests préliminaires

Afin d'éprouver l'efficacité de ces milieux corrosifs, des tests préalables sont réalisés.

3.1. Préparation des échantillons

- Laminer une plaque de chacun des trois alliages (Pb, PbSn5 et PbSn50) sur une épaisseur de 2mm
- Couper deux échantillons de chaque matériau. Ces coupons mesurent 1.5 x 3 cm
- Percer un trou au centre d'un côté du coupon pour la suspension
- Dégraisser les échantillons à l'acétone

Chaque échantillon est suspendu au moyen d'un fil de nylon. Le fil est passé au travers d'un disque de mousse polyéthylène qui sert également à faire le joint (Fig.1).

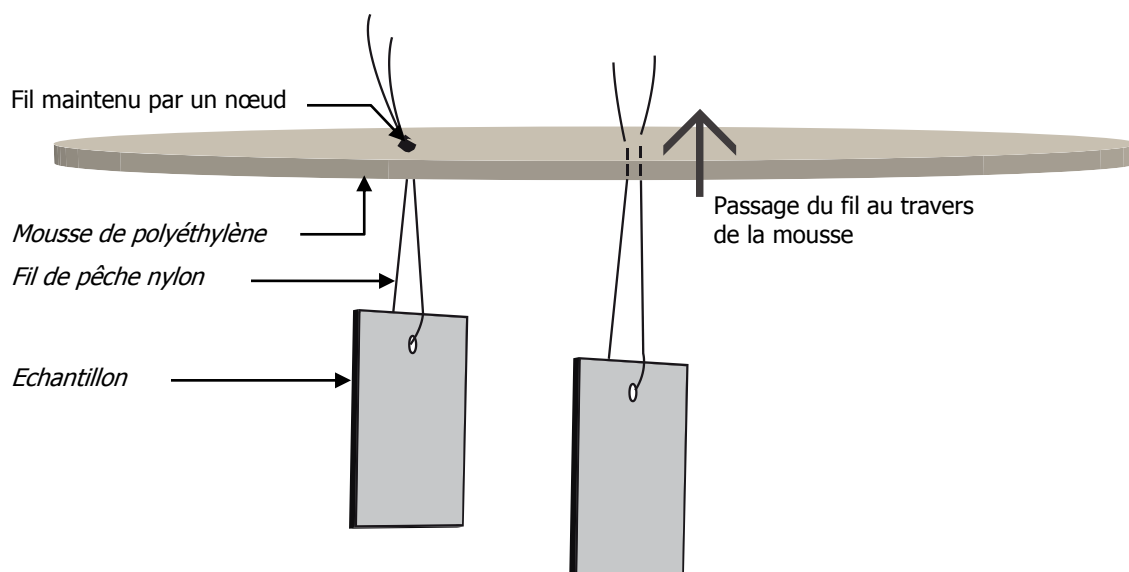


Figure 1 : Fixation des échantillons au disque de mousse de polyéthylène

3.2. Mise en œuvre de la corrosion en présence de chêne

- Placer les échantillons dans des bocaux de type Le parfait© (contenance 500ml) en déposant 7g de copeaux de chêne venant d'être coupé au fond. Cette quantité correspond à la quantité maximale que l'on peut placer dans le bocal sans que les copeaux ne touchent les échantillons (Photo 1).

- Ajouter 2ml d'eau du robinet afin de saturer le bocal d'humidité. En effet, selon l'étude menée par Gibson, L.T et Watt, C.M¹⁸, plus l'humidité relative est élevée et plus l'émission de vapeurs d'acide acétique est importante.
- Placer à l'étuve à 60°C pendant 15 jours.



Photo 1 : Exemple d'échantillon de plomb type 1 corrodés en présence de chêne

3.3. Mise en œuvre de la corrosion en présence d'acide acétique

Placer les échantillons dans des bocaux de type Le parfait© (contenance 500ml) en mettant au fond du bocal 5ml d'acide acétique à 0.1% en volume.

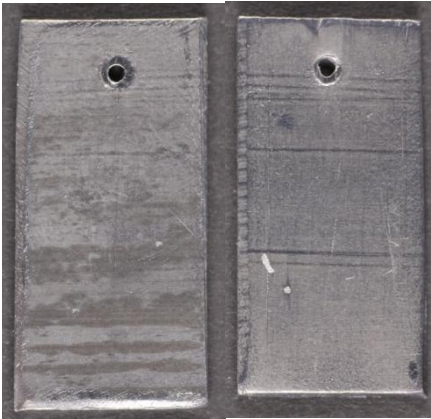

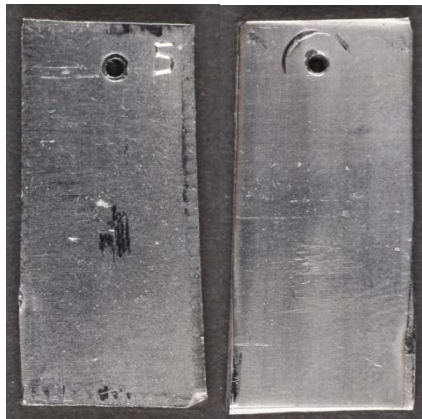

Afin de favoriser une corrosion homogène à la surface des échantillons, il est nécessaire que l'acide acétique soit réparti de manière homogène au fond du bocal. Pour cela, l'acide sera placé dans une boîte de pétri.



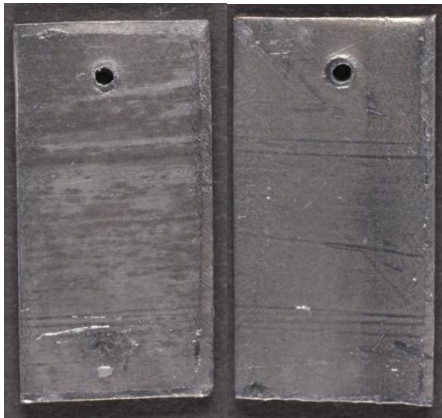

Les échantillons sont corrodés à l'étuve à 60°C pendant 15 jours.


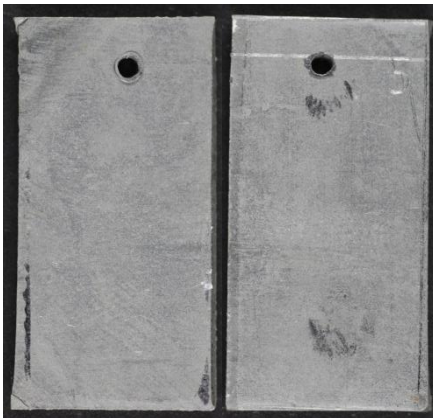

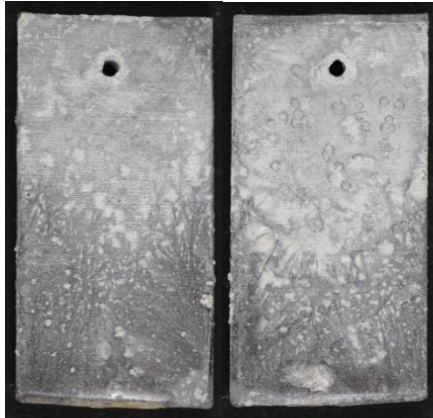
3.4. Résultats

Les résultats sont présentés sous forme d'un tableau.

¹⁸ Gibson et Watt, 2010, p.172 à 178.

Type d'échantillon	Photographie avant corrosion	Photographie après corrosion	Remarques
Corrosion en présence d'acide acétique liquide			
Plomb pur			La surface est recouverte d'une fine couche de corrosion uniforme de couleur blanche. Des produits de corrosion rouges sont également observables et localisés.
Alliage PbSn5			La surface se recouvre de produits de corrosion de couleur jaune. La couche n'est pas uniforme mais il s'agit de points de corrosion localisés.

Type d'échantillon	Photographie avant corrosion	Photographie après corrosion	Remarques
Alliage PbSn50			La surface est recouverte d'une couche uniforme de produits de corrosion blancs peu épais.
Corrosion en présence de copeaux de chêne			
Plomb pur			La surface est couverte d'une couche de produit de corrosion blanc. Dans certaines zones ceux-ci sont plus épais.

Type d'échantillon	Photographie avant corrosion	Photographie après corrosion	Remarques
Alliage PbSn5	 Two rectangular metal coupons of the PbSn5 alloy. The left coupon is relatively clean with a small circular hole. The right coupon shows some dark, irregular corrosion products near the hole and along the edges.	 The same two coupons after corrosion. A thin, yellowish layer of corrosion product (patina) has formed over the entire surface of both coupons.	Un voile de corrosion de couleur jaune recouvre la surface.
Alliage PbSn50	 Two rectangular metal coupons of the PbSn50 alloy. The left coupon has a circular hole and some dark corrosion. The right coupon is darker and shows more extensive corrosion products.	 The same two coupons after corrosion. The surfaces are covered with white, powdery corrosion products, particularly concentrated in the upper portions of the coupons.	La surface est recouverte de produits de corrosion blancs en particulier dans la partie supérieure du coupon.

3.5. Conclusion

Nous constatons qu'en suivant les protocoles énoncés, les échantillons se corrodent. On remarque que dans le cas de l'alliage PbSn5, la vitesse de développement des produits de corrosion est moindre en comparaison des deux autres matériaux. Afin d'expliquer ce phénomène, notre hypothèse est que la présence d'étain a un effet inhibiteur sur le développement de la corrosion. En revanche lorsque l'on ajoute du plomb dans de l'étain, la corrosion est favorisée¹⁹. Ceci peut expliquer la raison pour laquelle les échantillons PbSn50 ont bien corrodé. Dans ce cas l'effet du plomb est prédominant sur celui de l'étain.

4. Corrosion des échantillons de types 1, 2 et 3.

Les échantillons de types 1, 2 et 3 sont corrodés suivant le protocole décrit précédemment. On place entre deux et trois échantillons sur chaque disque de polyéthylène. Sur un même disque, les échantillons sont du même alliage et du même type.

Quelques modifications sont cependant apportées :

- En présence de copeaux de chêne, les échantillons sont mis à corroder à température ambiante durant 114 jours pour ceux de types 1 et 2 et 95 jours pour ceux de type 3.
- En présence d'acide acétique dilué à 0.1% vol, les échantillons sont corrodés durant quatre à six jours à température ambiante.

5. Vérification des paramètres de corrosion

Afin de vérifier que ce sont bien les vapeurs d'acide acétique qui corrodent les matériaux, un test blanc est réalisé en plaçant les trois types de matériaux sans source d'acide.

Pour estimer la valeur de l'humidité relative moyenne à l'intérieur des bocaux, une échelle colorimétrique est placée à l'intérieur d'un bocal sans échantillons à l'intérieur, afin d'éviter les réactions entre les matériaux de l'échelle et ceux des coupons.

¹⁹ Degrigny, 2012 (non publié).

ANNEXE 10 VÉRIFICATION DE L'ÉTANCHÉITÉ DES BOCAUX POUR LA MISE EN ŒUVRE DE LA CORROSION ACCÉLÉRÉE



1. Objectif

Nous souhaitons déterminer si au cours du temps, la concentration en acide acétique diminue dans les bocaux Le Parfait® du fait du joint en polyéthylène que nous avons utilisé au lieu du joint en caoutchouc traditionnel.

2. Protocole

- Dans deux bocaux Le Parfait® de 500ml, placer 5ml d'acide acétique à 0.1%
- Placer un disque de polyéthylène de 5mm d'épaisseur comme système de joint pour le premier bocal (système 1)
- Placer un joint en caoutchouc comme système de joint pour le second bocal (système 2)
- Effectuer des mesures régulières d'acide acétique à l'aide d'un tube Dräger®²⁰. Pour limiter la diffusion des vapeurs d'acide nous avons placé une bande de parafilm autour du couvercle avant son ouverture, puis levé le couvercle, étirant ainsi le parafilm, puis en perçant ce dernier ainsi que le disque de polyéthylène à l'aide du tube Dräger® afin d'accéder à la chambre de corrosion.

3. Résultats

Mesure au bout de	Concentration dans le système 1	Concentration dans le système 2	
			
	1h	5 ppm (un coup de pompe)	7 ppm (un coup de pompe)
	24h	5 ppm (un coup de pompe)	10 ppm (un coup de pompe)
	1 semaine	10 ppm (un coup de pompe)	6 ppm (un coup de pompe)
	1 mois	10 ppm (un coup de pompe)	8 ppm (un coup de pompe)

²⁰ Le principe du tube Dräger® est d'aspirer l'air dans un tube rempli de réactif à l'aide d'une pompe. Le nombre de coup de pompe varie de un pour les fortes concentrations à cinq pour les plus faibles. La lecture de la concentration se fait au moyen d'une échelle disposée sur le tube. Le réactif change de couleur en fonction de la concentration.

4. Conclusion

Le système de fermeture avec le disque de polyéthylène semble assurer une bonne étanchéité de l'ensemble. On constate dans le cas du joint en caoutchouc une variation dans la concentration.

ANNEXE 11 CARACTERISATION DES PRODUITS DE CORROSION FORMES SUR LES ECHANTILLONS CORRODES EN PRESENCE DE CHENE

1. Objectif

Les échantillons corrodés en présence de chêne simulent des objets patrimoniaux conservés par exemple dans des vitrines ou des cabinets faits de ce bois. Nous souhaitons déterminer plus précisément la nature des produits de corrosion formés, ainsi que leur stratigraphie. Pour mener à bien cette étude, plusieurs techniques sont utilisées et leurs résultats confrontés : le microscope optique (MO), le microscope électronique à balayage (MEB) couplé à la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (SDE), la spectrométrie Raman et la Diffraction des rayons X (DRX).

2. Rappel de la méthodologie

Les observations au MO permettent d'avoir une première approche de la stratigraphie des produits de corrosion. Elles sont réalisées sur coupe. Cependant compte tenu de la finesse des strates, les observations doivent être conduites à plus fort grossissement au MEB.

Des analyses SDE sont réalisées conjointement afin de déterminer les éléments constitutifs des différentes strates.

Par la suite, des analyses Raman puis DRX sont menées sur la surface des alliages. Des essais ont été réalisés en micro-Raman sur coupes mais les couches étant trop fines par rapport au diamètre du faisceau laser, il ne nous a pas été possible de les mener à bien. Ces analyses permettent d'identifier la nature des produits de corrosion présents.

Les analyses sont réalisées à l'Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel.

3. Protocole

3.1. Analyses MEB-SDE

Les analyses MEB-SDE ont été conduites sur des coupes. Le MEB utilisé est un microscope MEB JEOL JSM-5800LV. La tension est de 20kV et le courant de 0.3nA.

- Enrober un échantillon de chacun des matériaux corrodés, sur la tranche, à l'aide d'une résine bicomposant (ESCIL Durcisseur HY956 et Araldite AY103).
- Polir les échantillons au papier abrasif #600, 800, 1200 et 4000 (carbures de silicium) sous eau puis aux particules d'alumine 1µm lubrifiées à l'eau.
- Analyse MEB-SDE à

3.2. Analyses Raman

Les analyses Raman sont réalisées directement sur la surface des échantillons. Aucune préparation n'est nécessaire. Le spectromètre Raman est un Raman Renishaw. La longueur d'onde du

laser Argon utilisée se situe à 514nm. La résolution spectrale est de 2cm⁻¹ et le temps d'analyse est de 10 secondes.



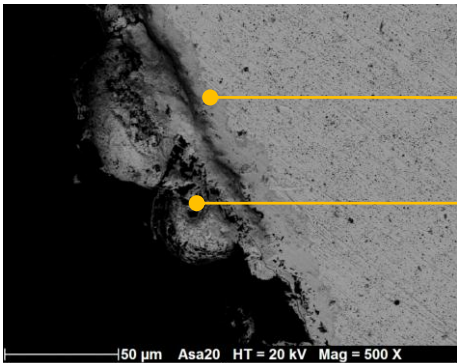
3.3. Analyses DRX

Les échantillons utilisés pour les analyses Raman sont réemployés pour celles DRX. Ils sont analysés avec un diffractomètre D8 Advance (géométrie de type Bragg-Brentano). Les mesures ont été réalisées avec les conditions suivantes : tube RX à 40kV de tension et 40 mA de courant, en allant de 5°2θ à 70°2θ avec un pas de 0.015° 2θ.

4. Résultats

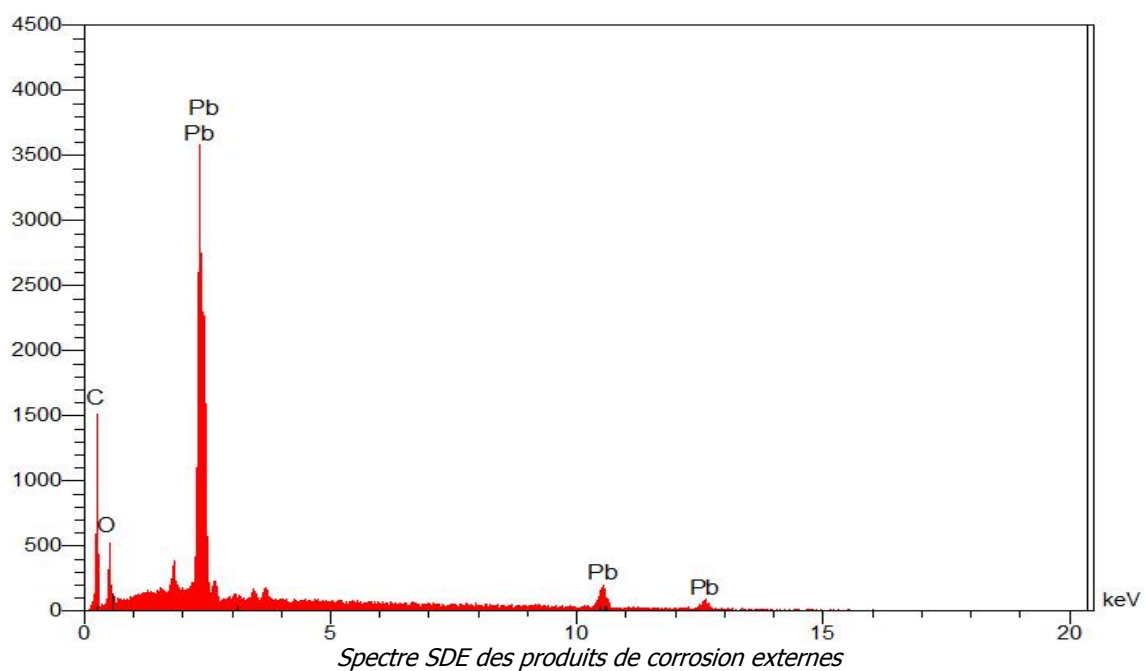
Les résultats sont présentés sous forme de fiches récapitulatives en fonction de chacun des alliages. Tous les spectres et diagrammes obtenus ne sont pas présentés.

4.1. Plomb

PLOMB	
Aspect de l'échantillon avant et après corrosion	
 <p><i>Avant corrosion</i></p>	 <p><i>Après corrosion</i></p>
Observations MEB	
<p>Le plomb présente deux strates de produits de corrosion :</p>  <p>Produits de corrosion internes compacts</p> <p>Produits de corrosion externes blancs et pulvérulents</p> <p>50 µm Asa20 HT = 20 kV Mag = 500 X</p> <p><i>Vue en coupe d'un échantillon de plomb corrodé. Observation sous MEB, électrons rétrodiffusés</i></p>	

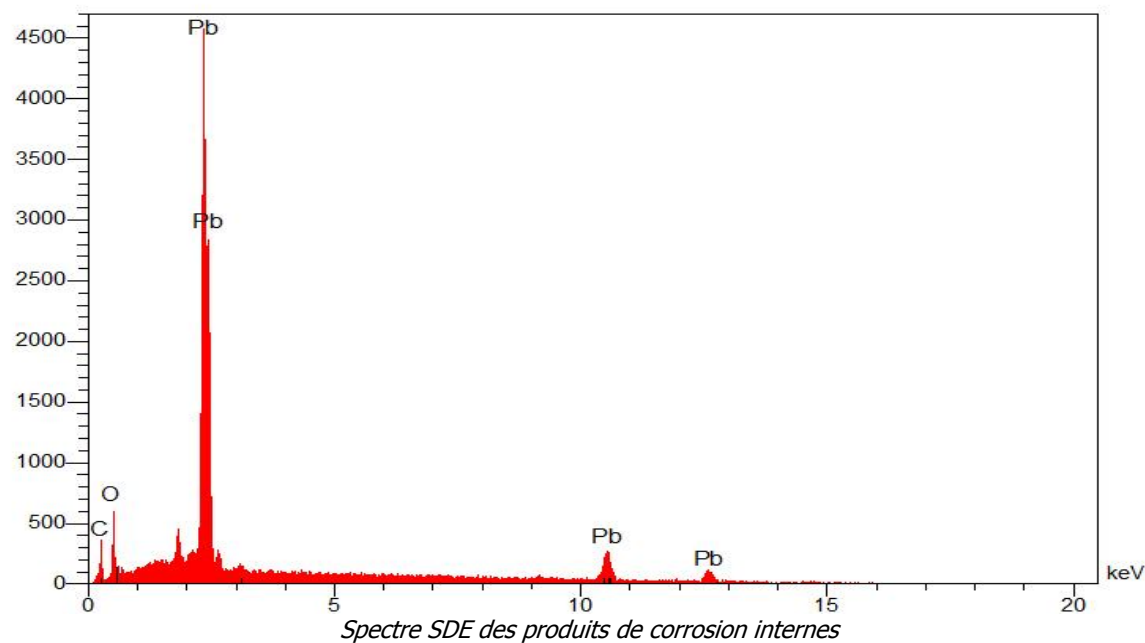
Analyses SDE

Analyse des produits de corrosion externes



La présence de carbone et d'oxygène peut être due à la formation de produits de corrosion de type carbonate de plomb.

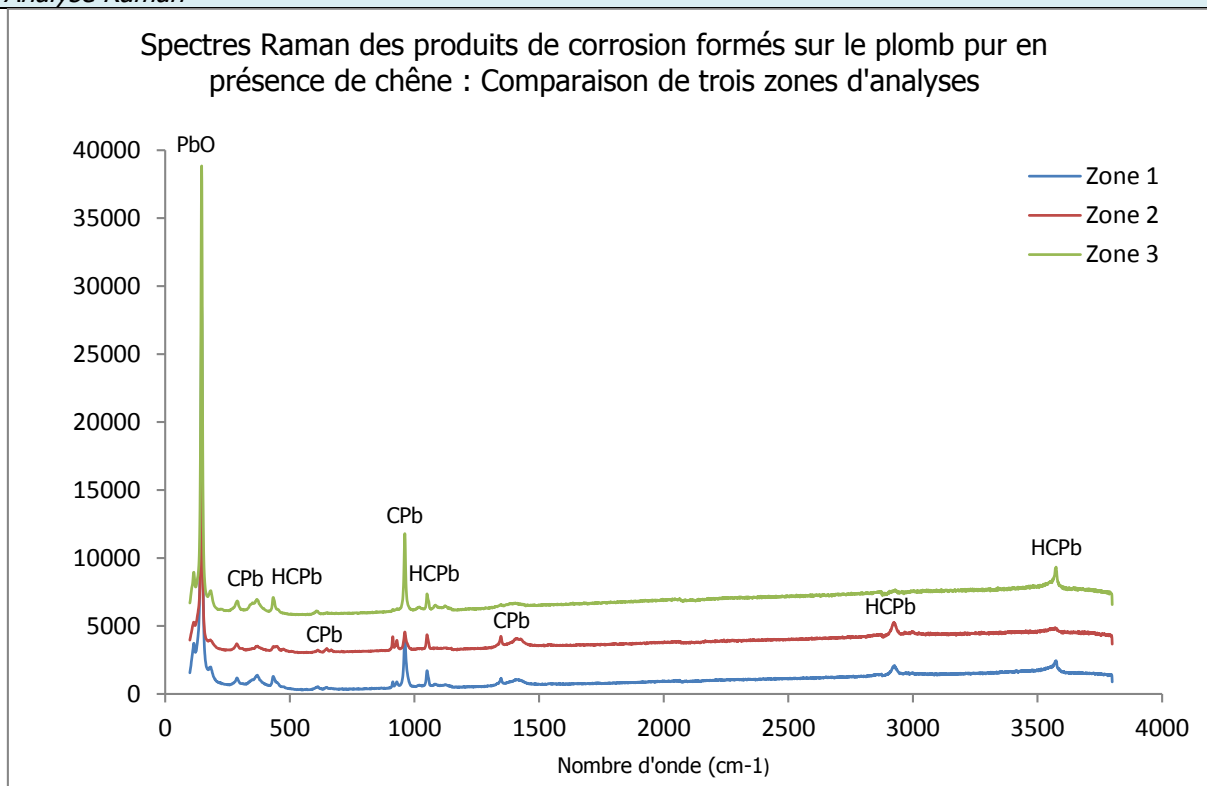
Analyse des produits de corrosion internes



Dans ce cas précis on note que la proportion de carbone est beaucoup plus faible que dans le cas précédent. Elle correspond à une teneur que l'on retrouve quel que soit l'échantillon analysé et qui

peut être due au carbone utilisé pour rendre l'échantillon conducteur. Nous pouvons donc penser qu'il est question de produits de corrosion de type oxyde de plomb.

Analyse Raman²¹



Spectre Raman des produits de corrosion formés sur le plomb pur

Trois analyses ont été réalisées dans des zones différentes. Tous les pics n'ont cependant pu être identifiés.

- Pics à 3570, 2920, 1050 et 434 cm⁻¹ correspondent à l'hydroxycarbonate de plomb (HCPb)
- Pics à 1430, 1350, 650, 610 et 371 cm⁻¹ correspondent au carbonate de plomb (CPb)
- Pics à 290, 180, 150 et 110 cm⁻¹ correspondent aux oxydes de plomb (PbO)

Analyses DRX

Les analyses DRX ont permis l'identification de sept produits de corrosion différents :

- Massicot PbO
- Oxyde de plomb PbO₃
- Cérusite PbCO₃

²¹ Les recherches de correspondance de pics ont été réalisées par l'intermédiaire des articles et bases de données suivants :

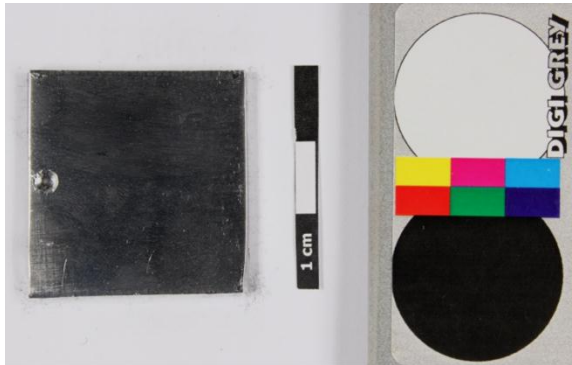
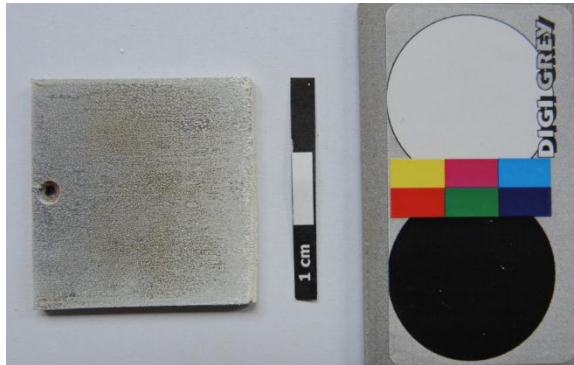
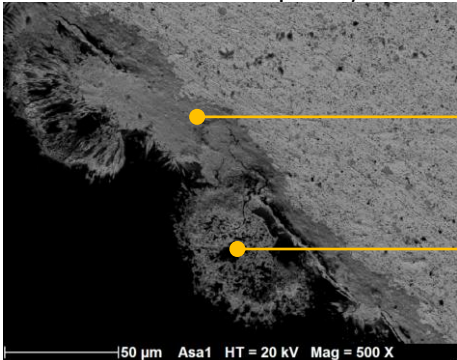
- Martens *et al* [en ligne].
- Pelosi *et al* [en ligne].
- IRUG. Infrared and Raman users group [en ligne].
- Ruff [en ligne].
- Spectral database for organic compounds [en ligne].

- Hydrocérusite $\text{Pb}_2\text{OCO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$
- Hydroxycarbonate-oxyde de plomb $\text{Pb}_{10}(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_6\text{O}$
- Oxalate de plomb $\text{C}_2\text{O}_4\text{Pb}/(\text{COO})_2\text{Pb}$
- Formate de plomb $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\text{Pb}/\text{Pb}(\text{HCO}_2)_2$

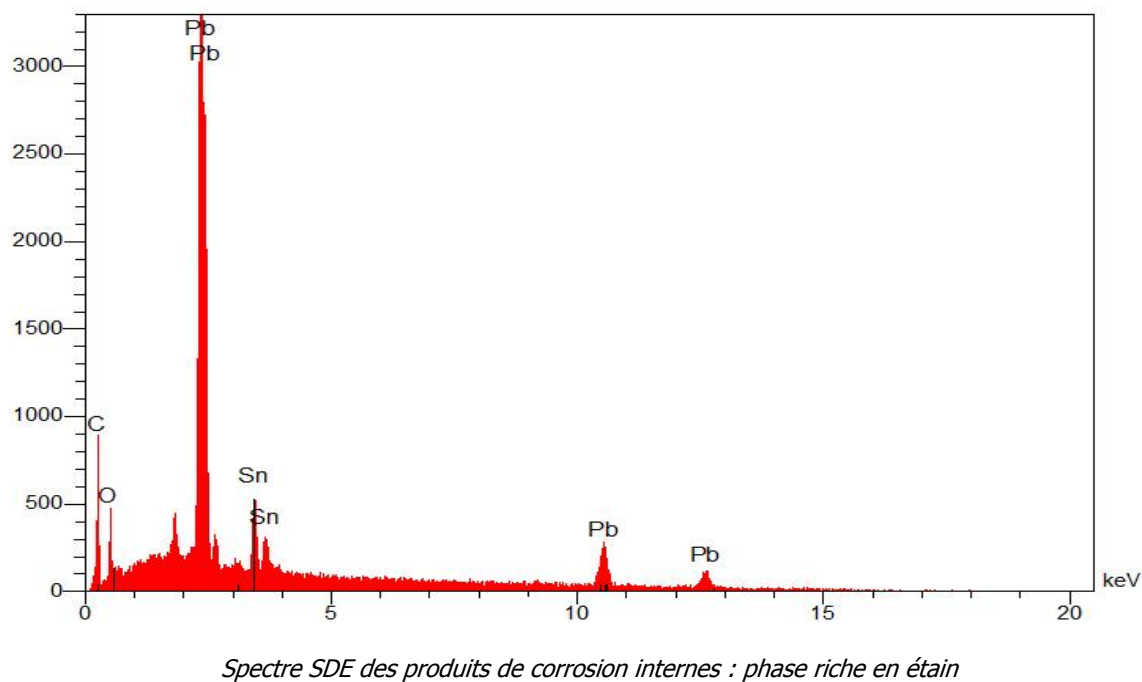
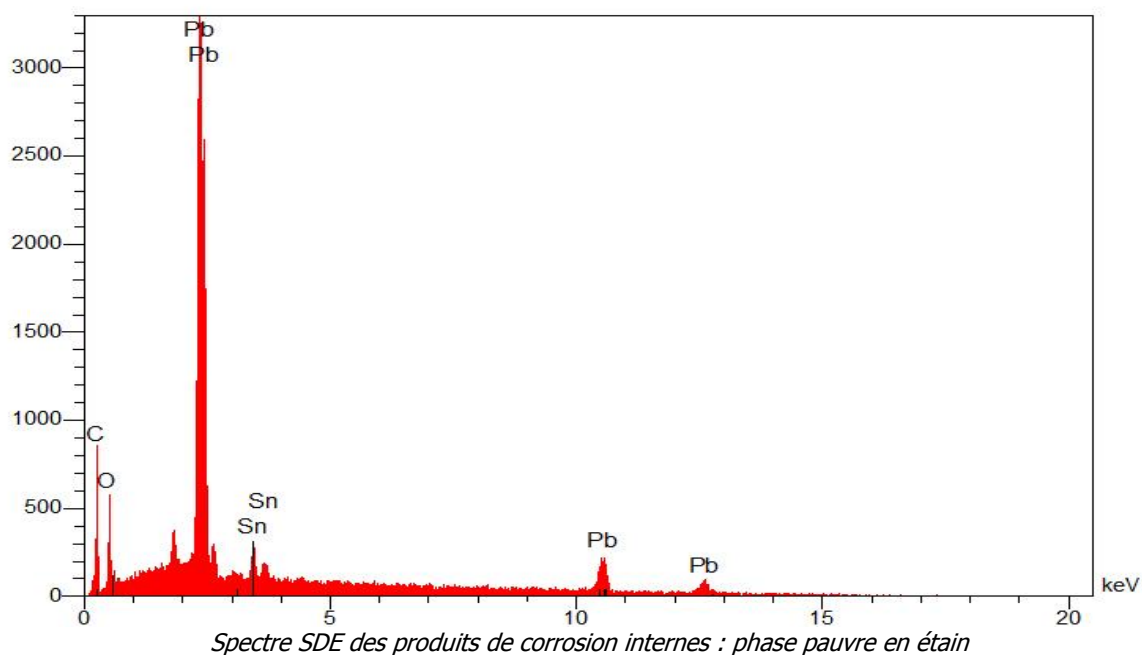
Conclusion

Les analyses présentent des niveaux de résultats différents mais se confortent dans leur propos. Ainsi on constate que la strate de produits de corrosion externe est composée de carbonate, hydrocarbonates et d'oxalate de plomb, tandis qu'à l'interface avec le métal se trouvent des oxydes.

4.2. PbSn5

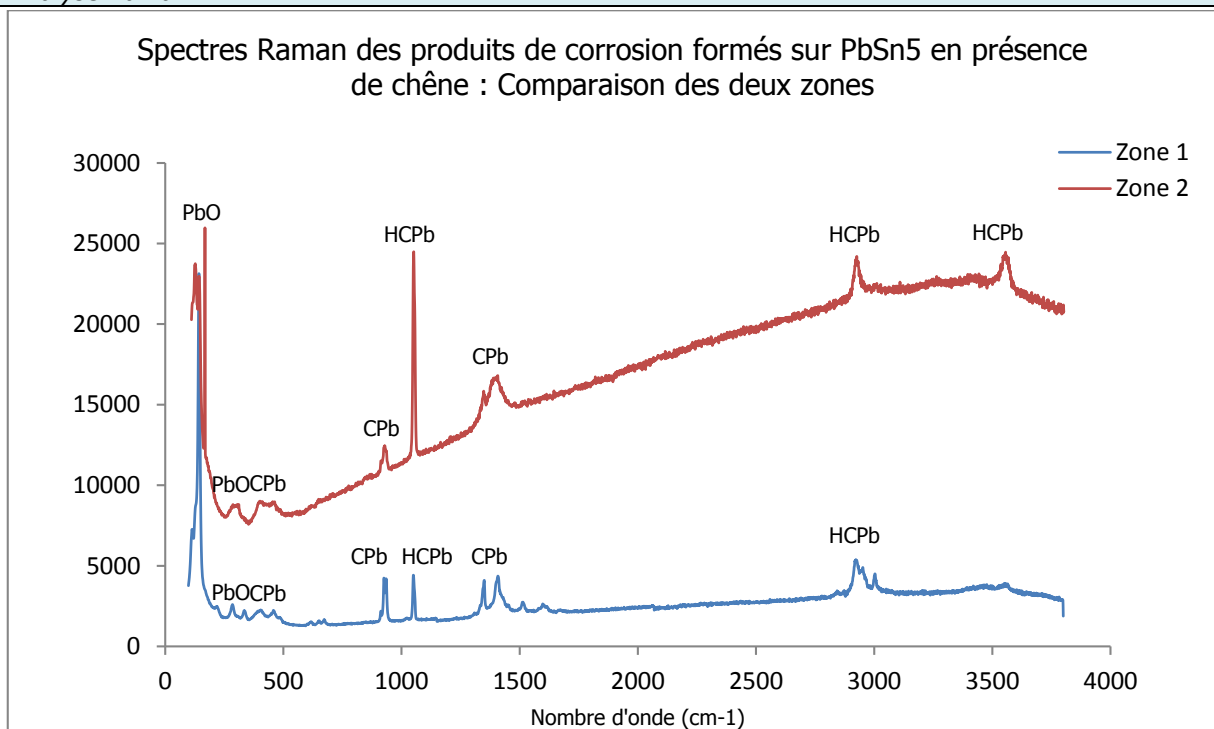
PbSn5	
Aspect de l'échantillon avant et après corrosion	
 <p><i>Avant corrosion</i></p>	 <p><i>Après corrosion</i></p>
Observations MEB	
<p>Comme dans le cas du plomb, deux strates de produits de corrosion sont notables :</p>  <p>— Produits de corrosion internes compacts : 2 phases présentes</p> <p>— Produits de corrosion externes blancs et pulvérulents</p> <p>150 µm Asa1 HT = 20 kV Mag = 500 X</p> <p><i>Vue en coupe d'un échantillon de PbSn5 corrodé. Observation sous MEB, électrons rétrodiffusés</i></p>	
Analyses SDE	
<p><u>Produits de corrosion externes</u></p> <p>Le spectre SDE des produits de corrosion externes est similaire à celui du plomb. Il est sans doute question de carbonates de plomb.</p>	

Produits de corrosion internes : phase pauvre et riche en étain



Il semble que les produits de corrosion se formant à la surface de l'alliage soient un mélange d'oxyde de plomb et d'étain. La proportion de carbone est plus faible que dans la couche externe et correspond à la couche déposée en surface pour assurer la conduction.

Analyse Raman



Spectre Raman des produits de corrosion formés sur PbSn5

Deux analyses ont été réalisées dans des zones différentes. Tous les pics n'ont cependant pu être identifiés.

- Pics à 3570, 3000, 2930 et 1050 cm⁻¹ correspondent à l'hydroxycarbonate de plomb (HCPb)
- Pics à 1410, 1350, 430 et 410 cm⁻¹ correspondent au carbonate de plomb (CPb)
- Pics à 290, 230, 140 et 110 cm⁻¹ correspondent aux oxydes de plomb (PbO)

Analyses DRX


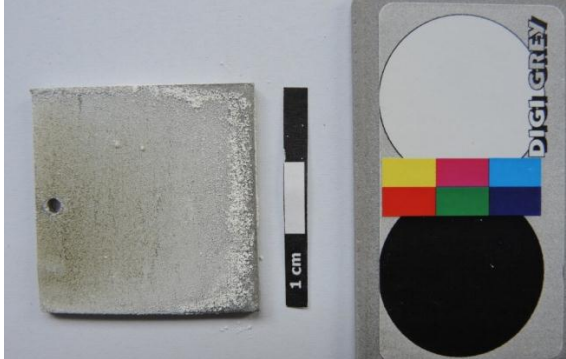
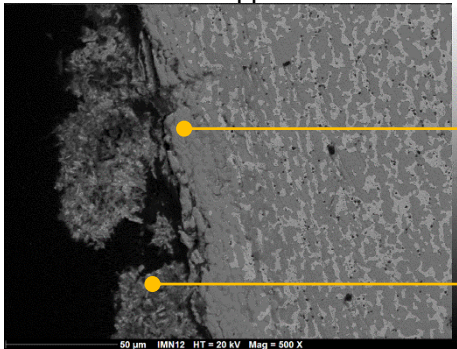
Comme dans le cas du plomb différents produits de corrosion ont été identifiés :

- Oxyde de plomb PbO₃
- Hydrocérusite Pb₂OCO₃(H₂O)₂
- Hydroxycarbonate-oxyde de plomb Pb₁₀(CO₃)₆(OH)₆O
- Oxalate de plomb C₂O₄Pb/(COO)₂Pb
- Cassitérite SnO₂

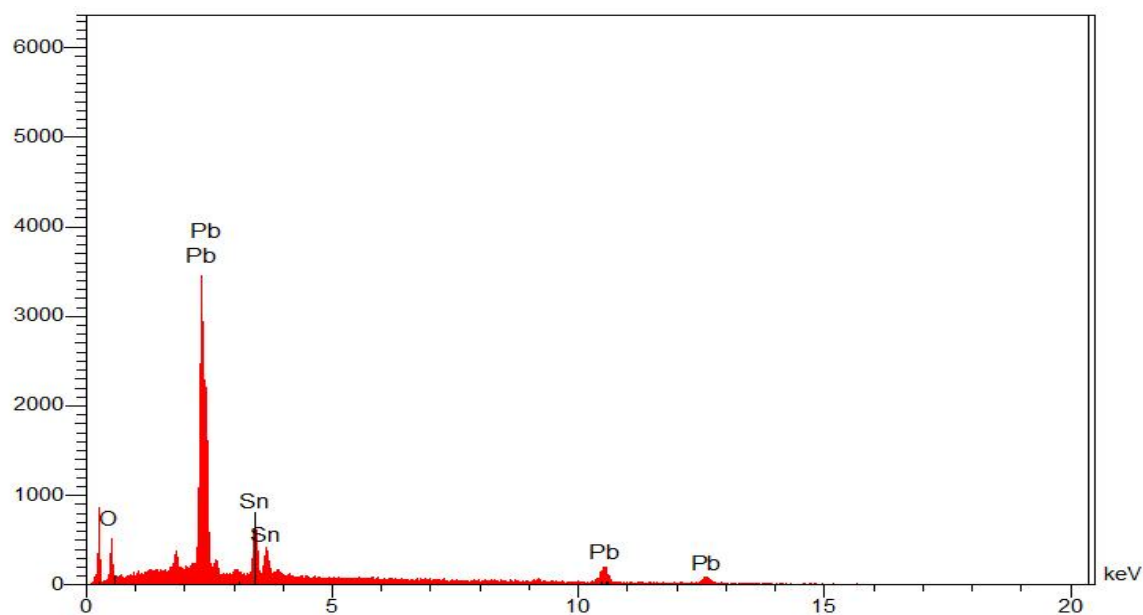
Conclusion

Comme pour le plomb, nous retrouvons les produits de corrosion type carbonate, hydrocarbonates et d'oxalate de plomb dans la strate externe, et les oxydes de plomb et d'étain dans la strate interne.

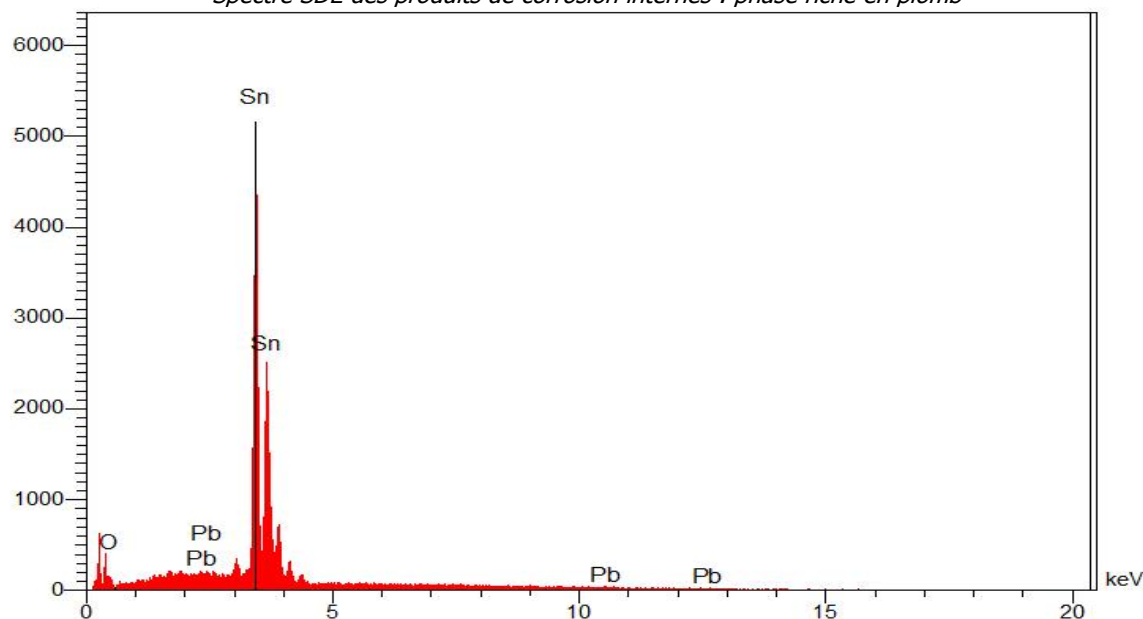
4.3. PbSn50

PbSn50	
Aspect de l'échantillon avant et après corrosion	
 <p><i>Avant corrosion</i></p>	 <p><i>Après corrosion</i></p>
Observations MEB	
<p>Le PbSn50 a développé deux strates de produits de corrosion :</p>  <p>Produits de corrosion internes compacts : 2 phases sont présentes</p> <p>Produits de corrosion externes blancs et pulvérulents</p> <p>50 µm IMN12 HT = 20 kV Mag = 500 X</p> <p><i>Vue en coupe d'un échantillon de PbSn50 corrodé. Observation sous MEB, électrons rétrodiffusés</i></p>	
Analyses SDE	
<p>Produits de corrosion externes</p> <p>Comme pour les autres alliages, les produits de corrosion externes sont de type de carbonates de plomb.</p>	

Produits de corrosion internes : phases riches en plomb et phase riche en étain



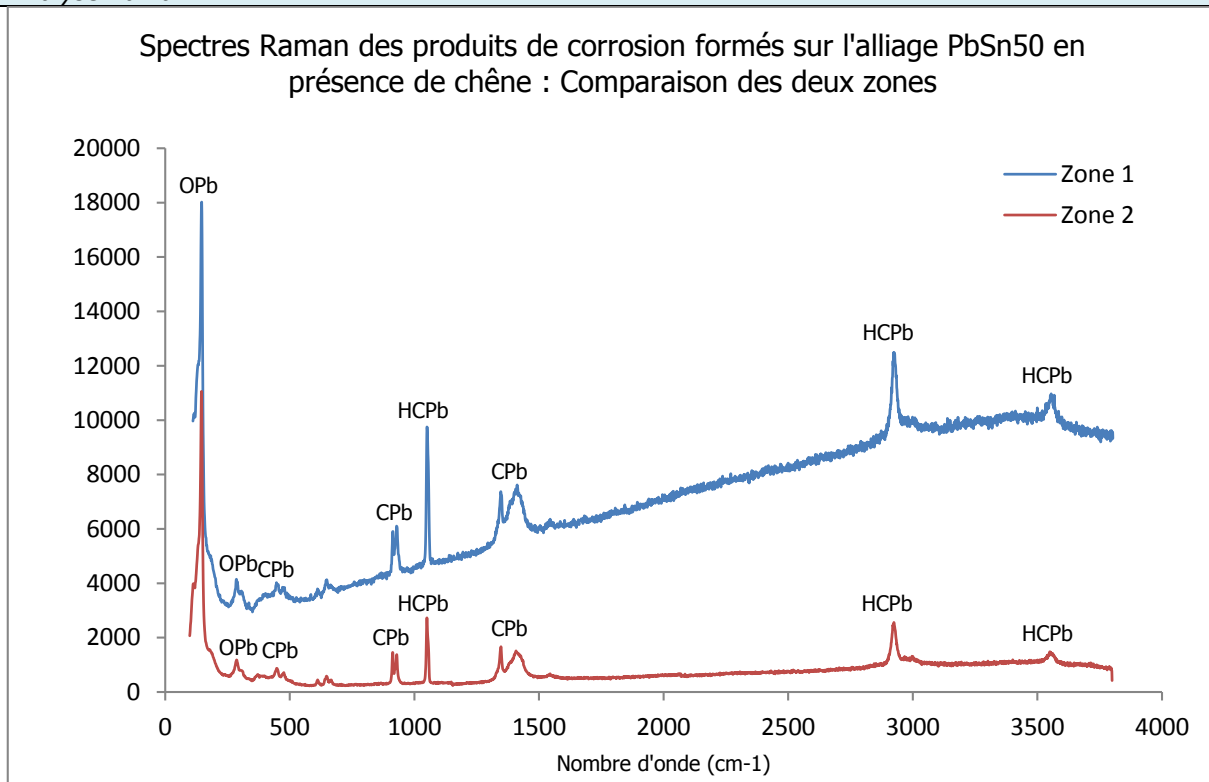
Spectre SDE des produits de corrosion internes : phase riche en plomb



Spectre SDE des produits de corrosion internes : phase riche en étain

Les produits de corrosion se formant à la surface de l'alliage semble être un mélange d'oxyde de plomb et d'étain.

Analyse Raman



Spectre Raman des produits de corrosion formés sur PbSn50 : deux zones ont été analysées

Deux analyses ont été réalisées dans des zones différentes. Tous les pics n'ont cependant pu être identifiés.

- Pics à 3570, 2930 et 1050 cm⁻¹ correspondent à l'hydroxycarbonate de plomb (HCPb)
- Pics à 1420, 1352, 930, 910, 480 et 450 cm⁻¹ correspondent au carbonate de plomb (CPb)
- Pics à 290 et 147 cm⁻¹ correspondent aux oxydes de plomb (PbO)

Analyses DRX

Nous retrouvons pour cet alliage, les produits de corrosion similaire à ceux identifiés pour le PbSn5 :

- Massicot PbO
- Oxyde de plomb PbO₃
- Cérusite PbCO₃
- Hydrocérusite Pb₂OCO₃(H₂O)₂
- Hydroxycarbonate-oxyde de plomb Pb₁₀(CO₃)₆(OH)₆O
- Oxalate de plomb C₂O₄Pb/(COO)₂Pb
- Cassitérite SnO₂

Conclusion

Les conclusions sont similaires aux deux autres alliages : une strate externe formée de carbonate, hydrocarbonates et d'oxalate de plomb, et à l'interface avec le métal se trouvent des oxydes de plomb et d'étain.

ANNEXE 12 ETUDE DU COMPORTEMENT DU PLOMB ET DE SES ALLIAGES DANS LE SULFATE DE SODIUM

1. Objectif

Immergés dans la solution de sulfate de sodium, des produits de corrosion peuvent se former à la surface des différents alliages. Afin d'étudier le comportement de ceux-ci, nous réalisons une étude nous permettant d'identifier précisément les produits de corrosion développés, mais également leur potentiel d'oxydation et de réduction.

2. Rappel de la méthodologie

Le comportement de l'alliage dans la solution est étudiée en réalisant dans un premier temps une courbe voltammétrique cyclique (balayage de $E = -0.95V/ESS$ jusqu'à $-2.5V/ESS$ puis retour jusqu'à $E = 2.0V/ESS$). Ceci nous permet de déterminer les valeurs des potentiels d'oxydation des produits de corrosion qui se forment. Pour chaque produit de corrosion, la valeur de leur potentiel de réduction et leur nature sont ensuite identifiées. Le protocole est le suivant :

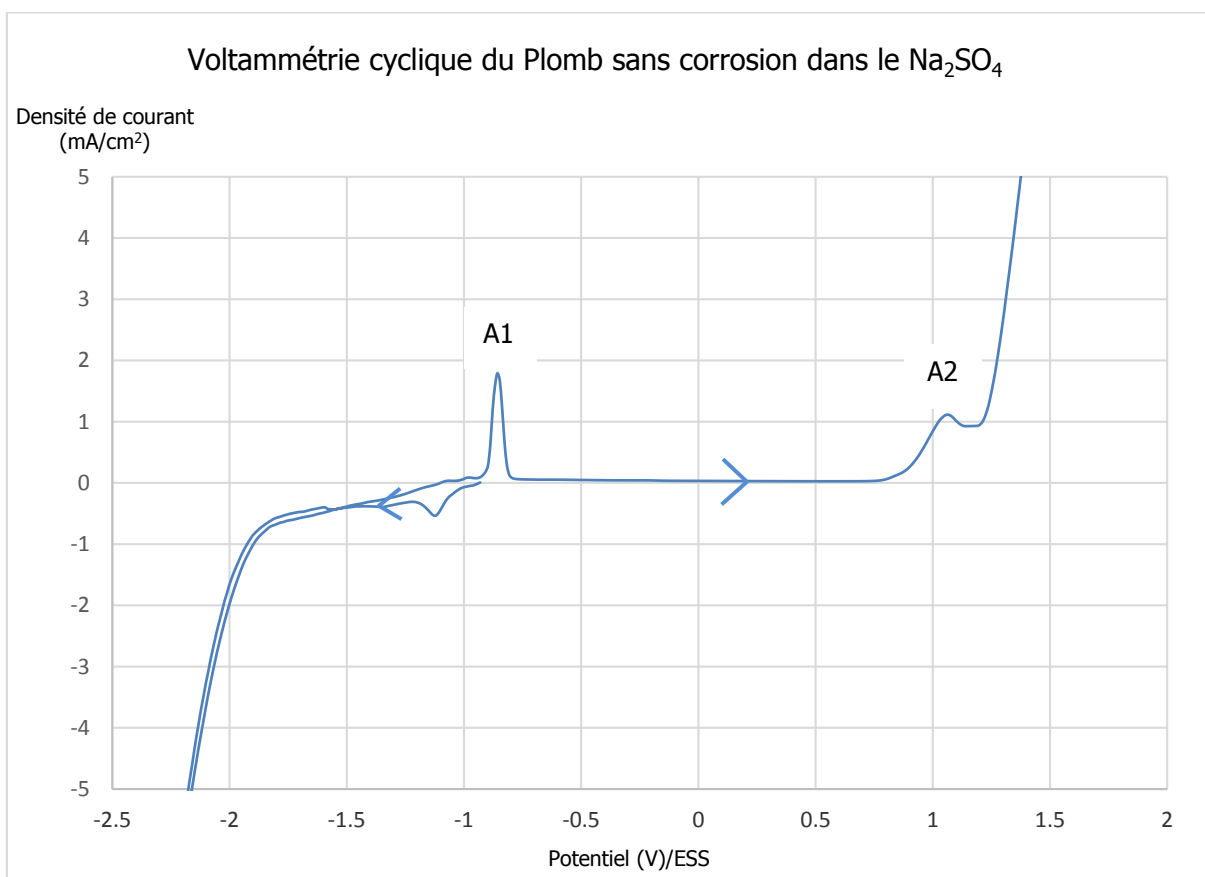
- a. Chaque échantillon (on compte un échantillon par produit de corrosion formé) est préparé pour éliminer tout produits de corrosion par polissage mécanique sous eau (papiers # 1200 et 4000) puis chimique par attaque à l'acide nitrique (0.6%) durant une minute.
- b. La couche de produits de corrosion est formée en réalisant une chronoampérométrie ($I(mA)=f(t)$) au potentiel correspondant à la valeur maximal du pic anodique durant trente minutes.
- c. Un suivi du potentiel de corrosion est réalisé durant trente minutes afin que le matériau retrouve un état stable.
- d. Une voltammétrie est finalement réalisée (balayage de $E=(E_{corr}+0.05)V/ESS$ jusqu'à $-2.0V/ESS$) afin de déterminer la valeur du potentiel de réduction du produit de corrosion formé.
- e. Sur le même échantillon, une nouvelle couche de produits de corrosion est formée après une préparation de surface. Les étapes a et b sont répétées.
- f. Les échantillons sont observés sous microscope électronique à balayage (MEB) à une tension de 20keV.
- g. Ils sont ensuite analysés par diffraction des rayons X (DRX) avec un diffractomètre D8 Advance (géométrie de type Bragg-Brentano) à l'Institut des matériaux Jean Rouxel (Nantes). Les mesures sont réalisées dans les conditions suivantes : tube RX à 40kV de tension et 40 mA de courant, en allant de $5^{\circ}2\theta$ à $70^{\circ}2\theta$ avec un pas de $0.015^{\circ} 2\theta$.

3. Résultats

Afin de réaliser cette étude, de nombreux graphiques et spectres ont été réalisés. Nous souhaitons illustrer notre travail par un exemple complet sous forme de fiche d'analyse, celui effectué sur le plomb, puis présenter les résultats sous forme d'un tableau synthétique pour les alliages PbSn.

3.1. Exemple complet de l'étude des produits de corrosion se formant sur le plomb

Dans un premier temps la courbe voltammétrique, nous permet de déterminer la valeur des potentiels d'oxydation des produits de corrosion. Concernant le plomb, deux produits de corrosion se forment, le premier au pic A1 à $E = -0.85\text{V/ESS}$ et le second au pic A2 à $E = +1.1\text{V/ESS}$.

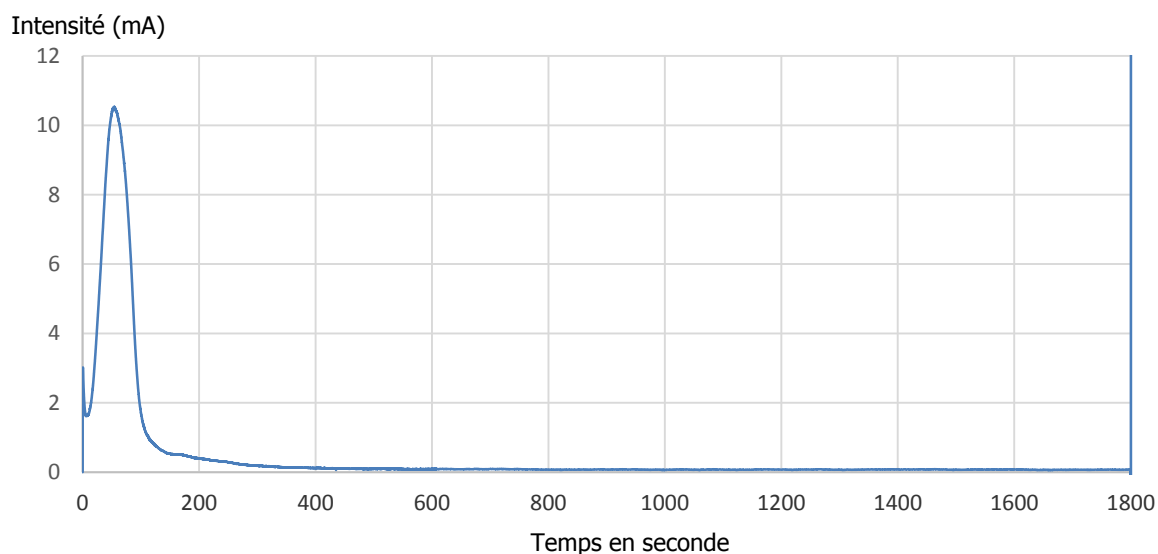


Voltammétrie cyclique du plomb sans corrosion dans une solution de Na_2SO_4 (0.5M) (pH=7.53)

Nous présentons dans un premier temps, l'étude relatif au produit de corrosion se formant à $E = -0.85\text{V/ESS}$ (A1), puis à $E = +1.1\text{V/ESS}$ (A2).

CARACTERISATION DU PRODUIT DE CORROSION DU PLOMB FORME AU POTENTIEL $E = -0.85V/ESS$

Formation du produit de corrosion : Chronoampérométrie durant trente minutes $E = -0.85V/ESS$



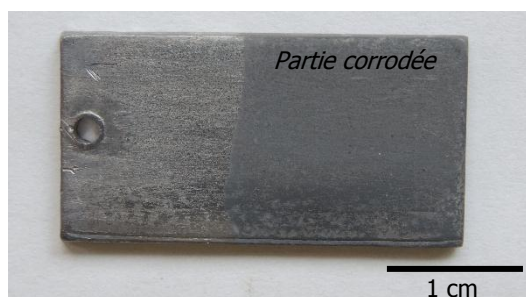
Chronoampérométrie du plomb pur dans une solution de Na_2SO_4 (0.5M) à $E = -0.85V/ESS$

Analyses effectuées

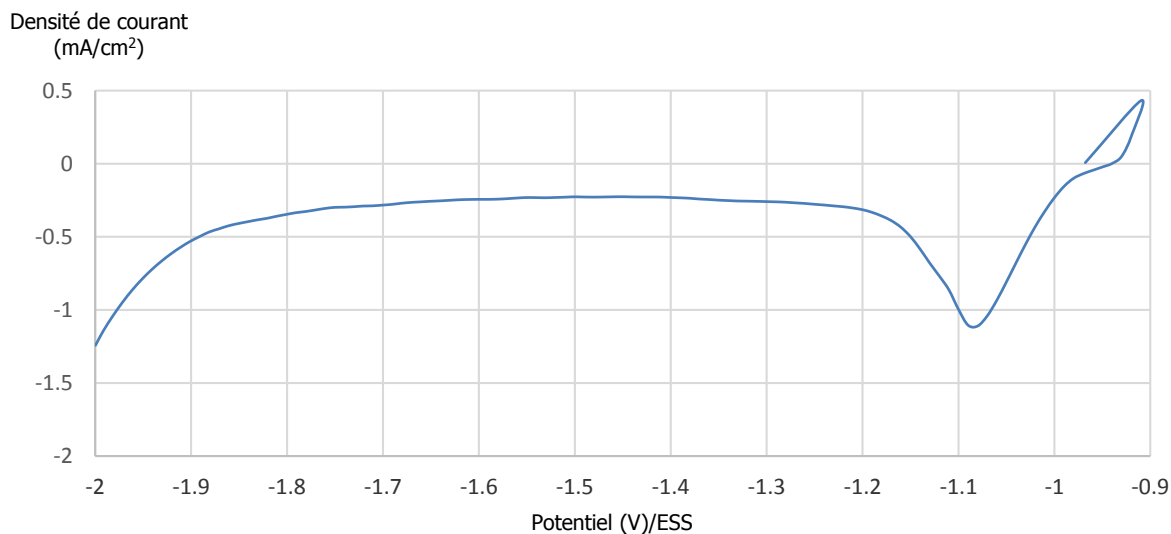
- Observations macroscopiques
- Voltammétrie cathodique
- Microscope électronique à balayage (MEB)
- Diffraction des rayons X (DRX)

Observations macroscopique

Fine couche de produits de corrosion de couleur grise et homogène



Voltammétrie cathodique



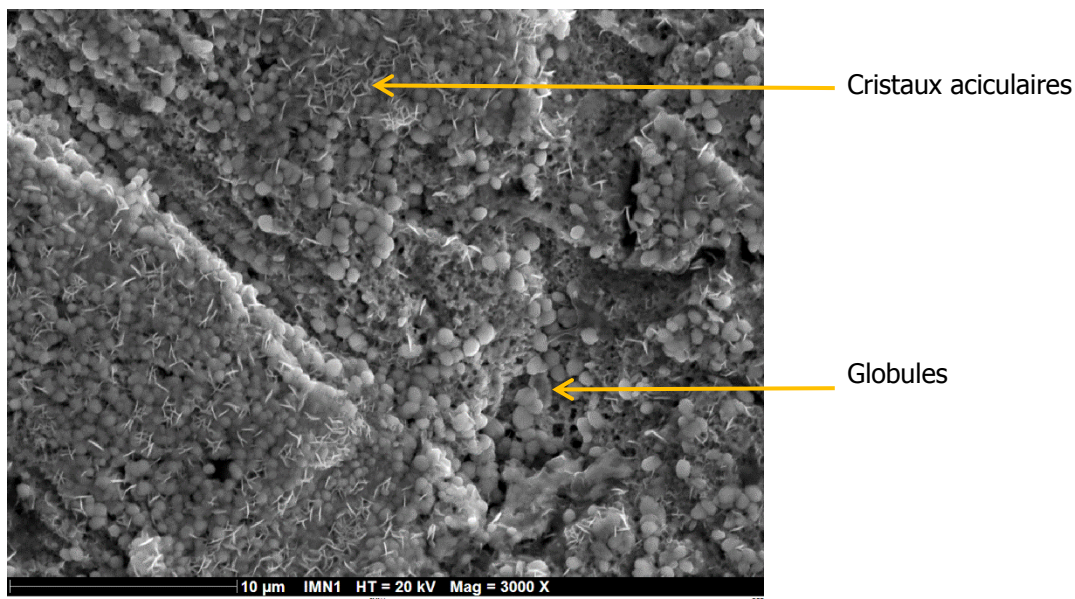
Voltammétrie cathodique à 1mV/s du plomb corrodé à E=-0.85V/ESS dans une solution de Na₂SO₄ (0.5M)

Le produit de corrosion formé à E=-0.85V/ESS présente un pic de réduction avec un maximum à E=-1.08V/ESS et une tangente coupant l'axe des abscisses à E=-0.96V/ESS.

Observations MEB

Par observations sous MEB, deux phases distinctes sont remarquables :

- Une phase claire dont la surface se présente sous la forme de nodules mélangés à des cristaux aciculaires
- Une phase sombre dont la proportion de cristaux aciculaires est plus faible que dans la claire



Observation de la phase claire sous MEB en électrons secondaires

Analyse DRX

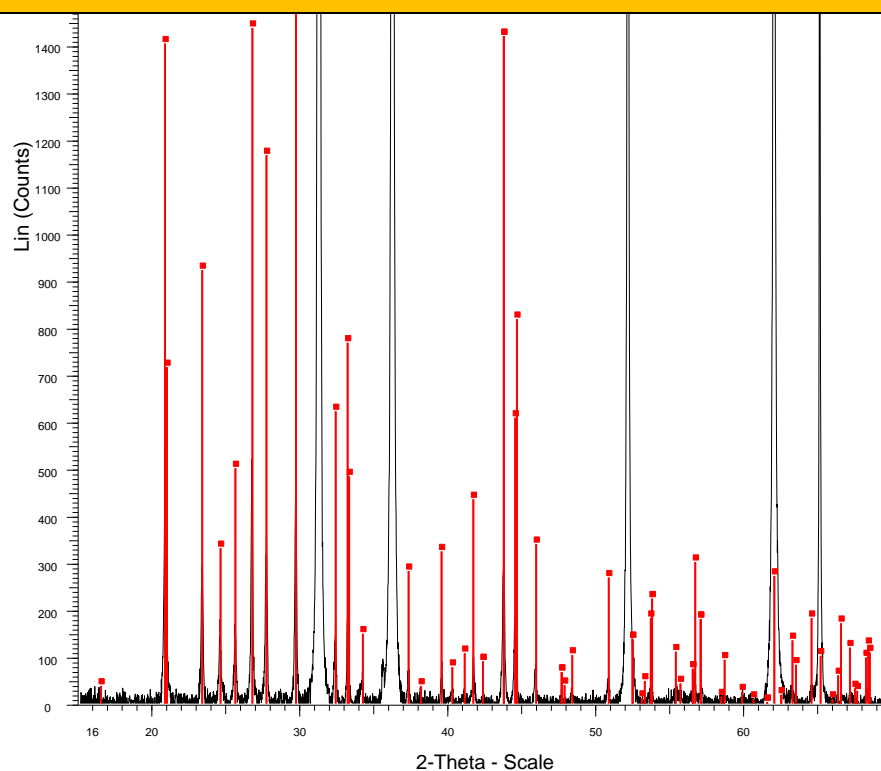


Diagramme DRX des produits de corrosion se formant à $E = -0.85V/ESS$

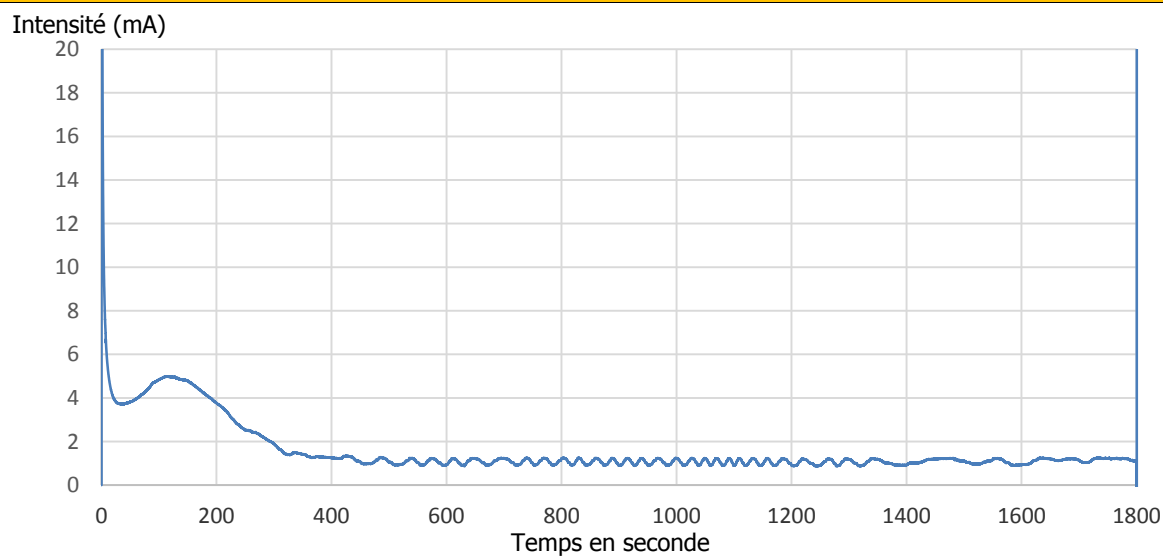
En rouge sont marqués les pics de référence du sulfate de plomb $Pb(SO_4)$. Les pics de plus grandes intensités correspondent au plomb pur.

Conclusion

Les produits de corrosion formés à un potentiel $E = -0.85V/ESS$ sont des sulfates de plomb ($PbSO_4$) dont le potentiel de réduction est $E = -1.08V/ESS$.

CARACTERISATION DU PRODUIT DE CORROSION DU PLOMB FORME AU POTENTIEL $E=+1.1V/ESS$

Formation du produit de corrosion : Chronoampérométrie durant trente minutes à $E=+1.1V/ESS$



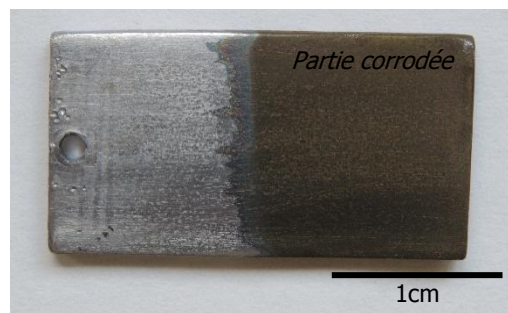
Chronoampérométrie du plomb pur dans une solution de Na_2SO_4 (0.5M) à $E=+1.1V/ESS$

Analyses effectuées

- Observations macroscopiques
- Voltammétrie cathodique
- Microscope électronique à balayage (MEB)
- Diffraction des rayons X (DRX)

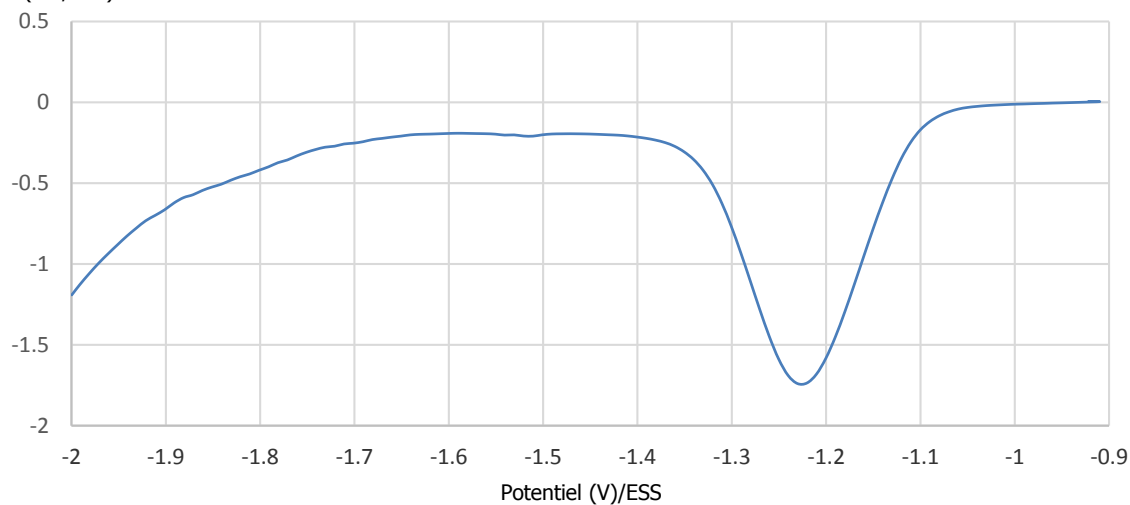
Observations macroscopiques

Fine couche de produits de corrosion de couleur jaune-doré



Voltammétrie cathodique

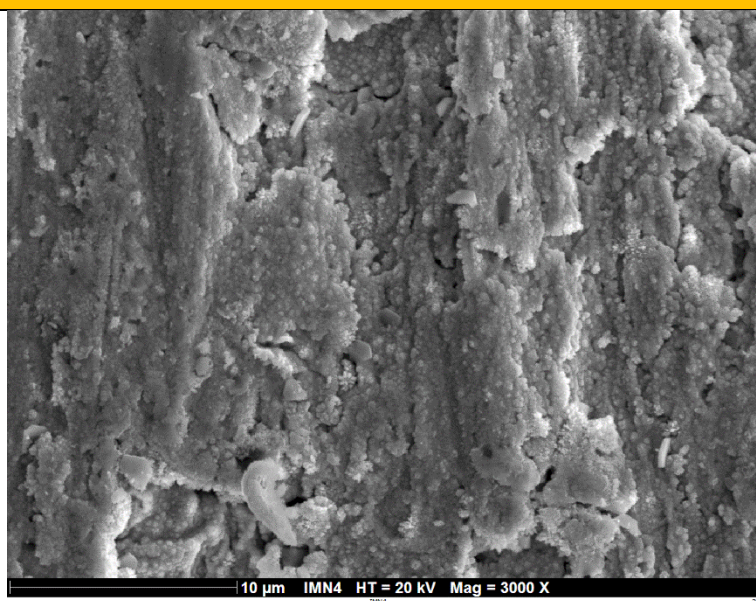
Densité de courant
(mA/cm²)



Voltammétrie cathodique à 1mV/s du plomb corrodé à $E=+1.1\text{V/ESS}$ dans une solution de Na_2SO_4 (0.5M)

Le produit de corrosion présente un pic de réduction à $E=-1.22\text{V/ESS}$ et dont la tangente coupe l'axe des abscisses à $E=-1.08\text{V/ESS}$.

Observations MEB



La surface a un aspect différent de celle du produit de corrosion précédent. Elle semble irrégulière.

Observation des produits de corrosion sous MEB en électrons secondaires

Analyse DRX

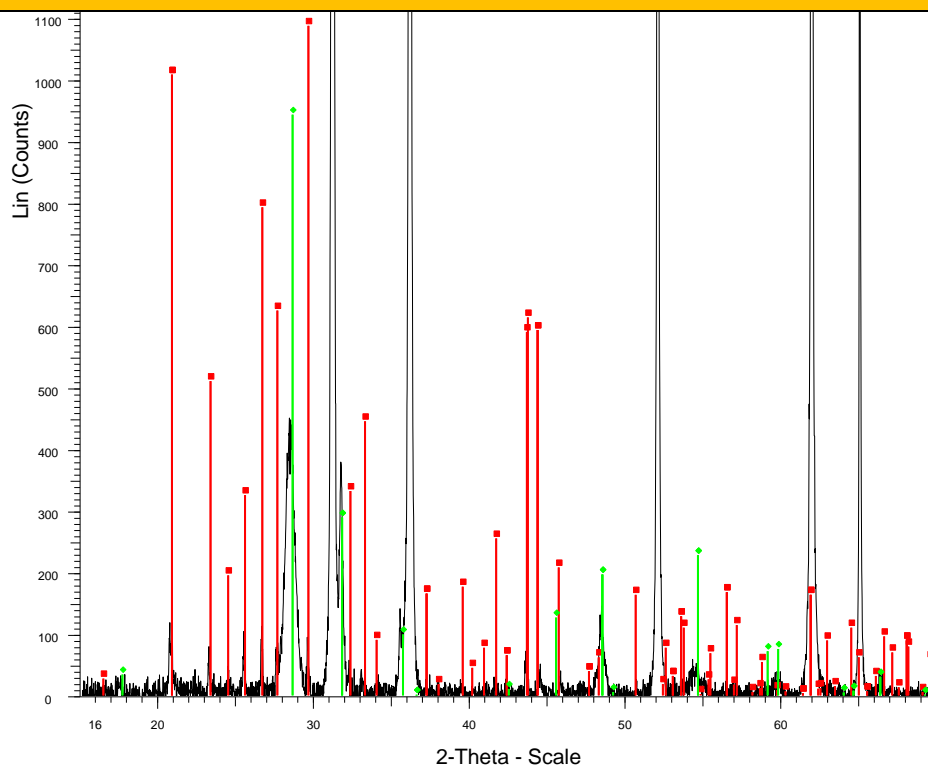


Diagramme DRX des produits de corrosion se formant à $E=+1.1V/ESS$

En rouge sont marqués les pics de référence du sulfate de plomb $Pb(SO_4)$, en vert ceux de l'oxyde de plomb Pb_2O_3 .

Conclusion

Les produits de corrosion se formant sur le plomb pur à $E=+1.1V/ESS$ et se réduisant à $E=-1.22V/ESS$ sont sans doute des oxydes de plomb de type Pb_2O_3 . Lorsque l'on forme des produits de corrosion à un potentiel supérieur à la valeur du potentiel d'oxydation d'autres produits de corrosion, ceux-ci se développent également. Il est donc normal que les sulfates de plomb aient été identifiés à la DRX.

3.2. Résultats synthétiques des différents alliages

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

Valeur du potentiel d'oxydation	Valeur du potentiel de réduction correspondant	Identification des produits de corrosion (DRX)
<i>Plomb pur</i>		
E= -0.85V/ESS	E=-1.08V/ESS	Sulfate de plomb PbSO ₄
E= +1.1V/ESS	E=-1.22V/ESS	Oxyde de plomb Pb ₂ O ₃
<i>Alliage PbSn5</i>		
E= -0.81V/ESS	E=-1.03V/ESS	Sulfate de plomb PbSO ₄
E= -0.68V/ESS	E=-1.28V/ESS	Oxyde de plomb Pb ₃ O ₄
E=+1.1V/ESS	E=-1.15V/ESS E=-1.35V/ESS	Sulfate de plomb PbSO ₄ Sulfate d'étain SnSO ₄
<i>Alliage PbSn50</i>		
E= -0.80V/ESS Chronoampérométrie durant 30 secondes	E=-1.40V/ESS	Sulfate d'étain SnSO ₄
E= -0.80V/ESS Chronoampérométrie durant 30 minutes	E=-1.04V/ESS E=-1.21V/ESS E=-1.39V/ESS E=-1.77V/ESS	Sulfate de plomb PbSO ₄ Oxyde de plomb Pb ₃ O ₄ Sulfate d'étain SnSO ₄ Oxyde d'étain SnO ₂
E=0V/ESS	E=-1.28V/ESS E=-1.75V/ESS	Oxyde de plomb Pb ₂ O ₃ Oxyde d'étain SnO ₂

ANNEXE 13 EVALUATIONS DES ERREURS DE MESURE LORS DE LA REALISATION DES COURBES VOLTAMMETRIQUES

Des erreurs de mesure peuvent se produire lors de la prise des dimensions de la surface étudiée nécessaire afin d'établir la densité de courant dans les courbes voltamétriques. Nous souhaitons déterminer dans quelle mesure une erreur de $\pm 0.1\text{cm}$ sur chacune des dimensions influençait l'allure de la courbe (Fig.1).

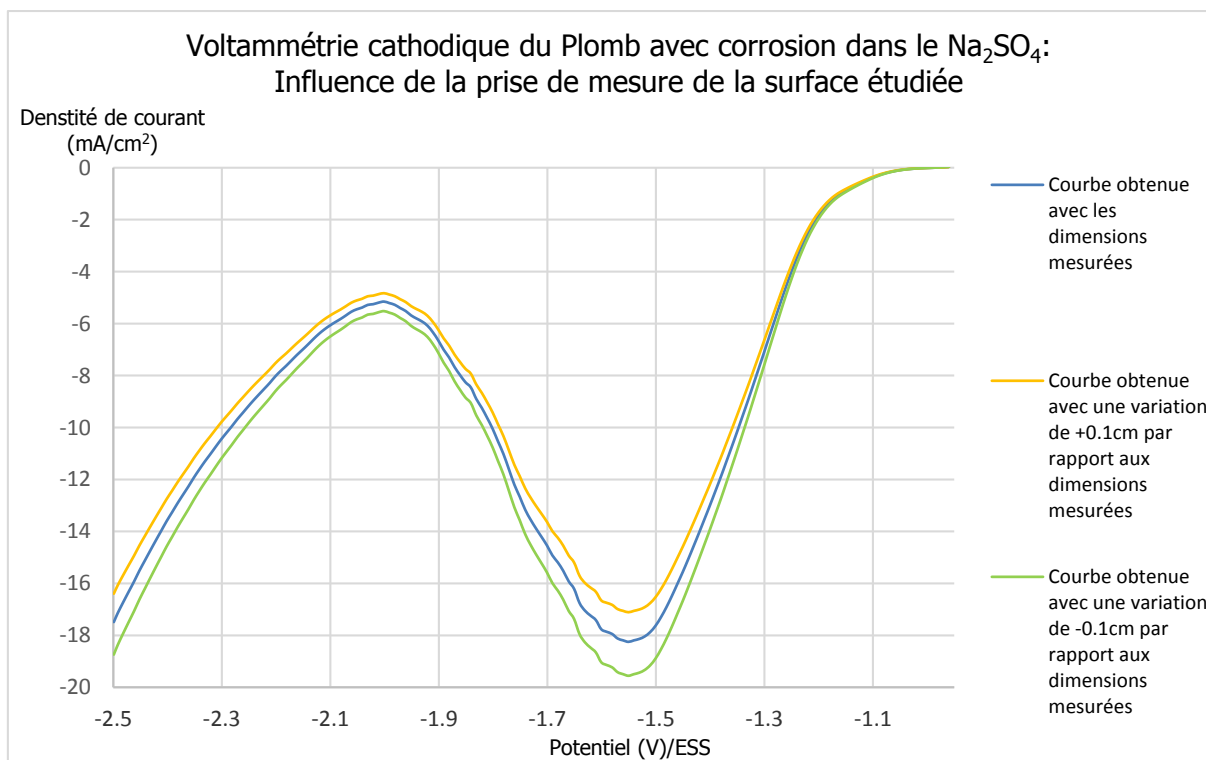


Figure 1 : Voltammétrie cathodique linéaire du plomb avec corrosion dans le Na_2SO_4 (0.5M) (pH=7.6), Etude de l'influence de la prise de mesure sur l'allure de la courbe.

Nous constatons qu'une erreur de mesure de 1 mm pour chacune des dimensions ($\pm 0.19\text{mm}^2$) entraîne une variation d'environ 1.5 mA/cm^2 au niveau du maximum du pic de réduction.

ANNEXE 14 ESSAIS DE REDUCTION DES PRODUITS DE CORROSION A L'INTERFACE METAL-LACS AU NIVEAU DES ECHANTILLONS DE TYPE 2 SIMULANT DES BULLES

1. Essai sur le PbSn5

Photo 1 : Interface avant traitement

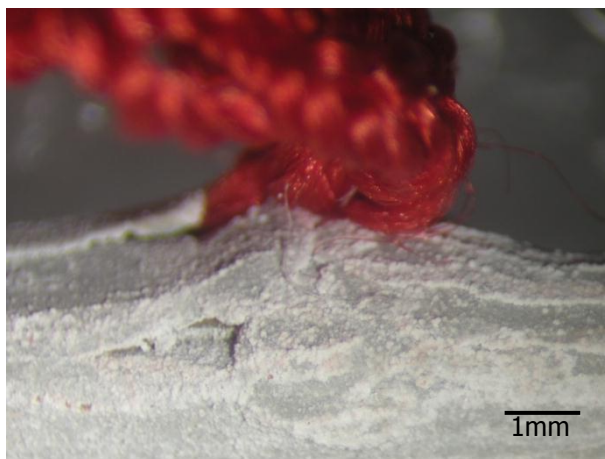
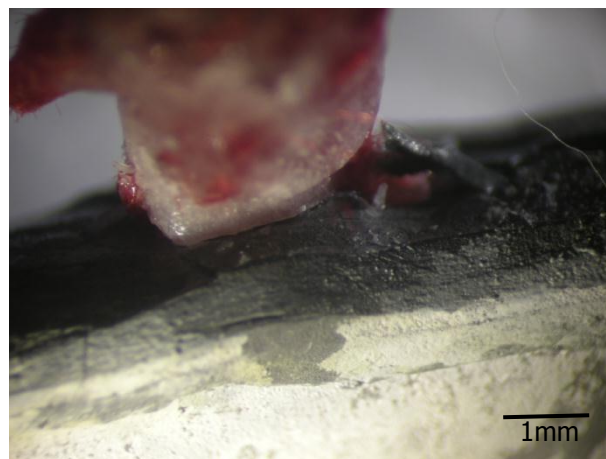


Photo 2 : Interface après traitement

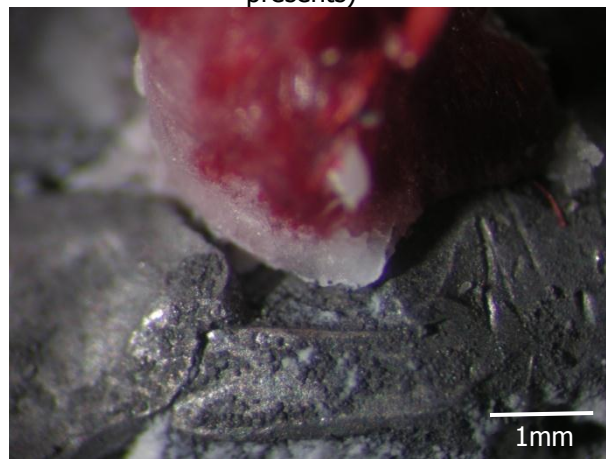


2. Essai sur le PbSn50

Photo 3 : Interface avant traitement



Photo 4 : Interface en cours de traitement (des produits de corrosion blancs sont encore présents)



ANNEXE 15 ESSAIS DE REDUCTION DES PRODUITS DE CORROSION SUR LES ECHANTILLONS DE TYPES 3 SIMULANT DES PLOMBES ET ALLIAGES PbSn PEINTS ET LACUNAIRES, CAS DE LA PEINTURE ACRYLIQUE

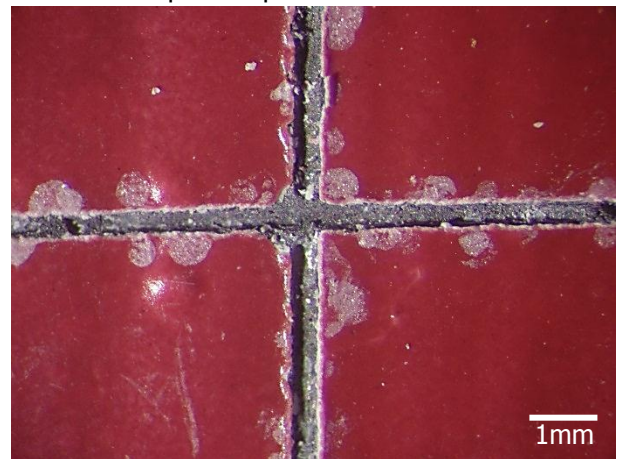
Des essais de réduction des produits de corrosion développés au niveau des lacunes de peinture ont été réalisés à l'aide du Pleco. La tension appliquée est de -1.5V/CV.

1. Essai sur le plomb

Photo 1 : Produits de corrosion formés sur le plomb avant traitement



Photo 2 : Produits de corrosion formés sur le plomb après traitement



2. Essai sur le PbSn50

Photo 3 : Produits de corrosion formés sur le PbSn50 avant traitement



Photo 4 : Produits de corrosion formés sur le PbSn50 après traitement



ANNEXE 16 TEST DE DETERMINATION DE L'INFLUENCE DU SULFATE DE SODIUM SUR L'ADHERENCE DE LA PEINTURE A L'HUILE

1. Objectif

Lors des essais de réduction des produits de corrosion présents sur les échantillons peints à la peinture à l'huile, nous avons remarqué qu'à la fin du traitement la peinture avait perdu son adhérence sur le substrat métallique, mettant au jour la présence de produits de corrosion blancs entre celle-ci et le métal.

Plusieurs hypothèses sont envisagées afin d'identifier la nature de cette dégradation :

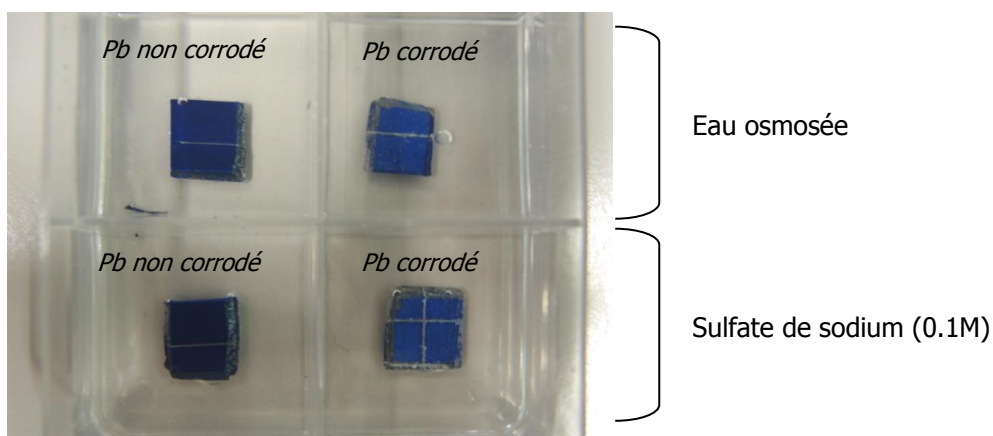
- La peinture a perdu son pouvoir adhérent car des produits de corrosion sont présents en dessous.
- L'électrolyte (Na_2SO_4) modifie les liaisons mécaniques entre la peinture et le substrat métallique.
- La tension appliquée à l'objet lors du traitement de réduction des produits de corrosion entraîne une perte d'adhérence de la peinture.
- La peinture n'est pas encore totalement sèche.

Différents tests sont mis en place afin de déterminer l'hypothèse la plus plausible.

2. Protocole des tests

2.1. Test 1 : Influence de l'électrolyte

Afin d'évaluer l'influence de l'électrolyte sur la peinture, des échantillons de plomb pur peints (environ 1cm^2) corrodés et non-corrodés sont placés durant une durée de deux heures (correspondant à un temps de traitement dans ce cas précis) dans une solution de sulfate de sodium (0.1M) et dans de l'eau osmosée.



A la suite de cette immersion, la surface de l'échantillon est frottée avec un coton badigeon sec, puis humidifié à l'eau osmosée afin de constater les dépôts de peinture. Un test blanc est mené sur un échantillon n'ayant pas été immergé.

2.2. Test 2 : Influence du Pleco

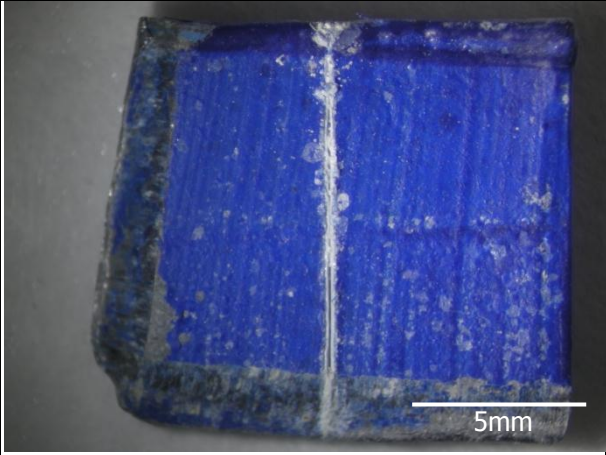
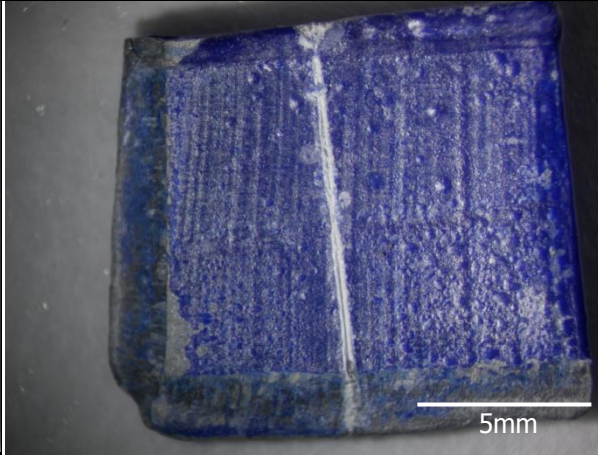
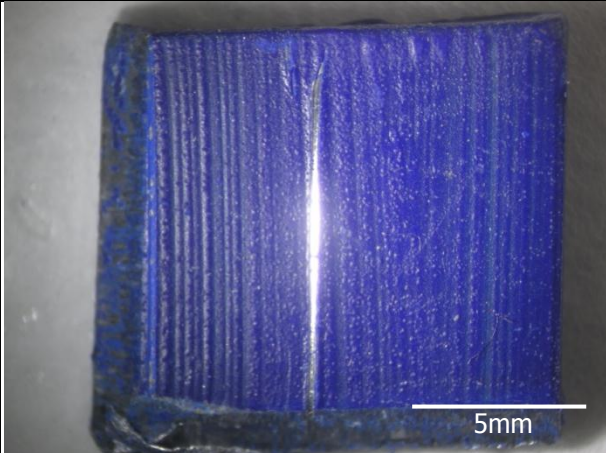
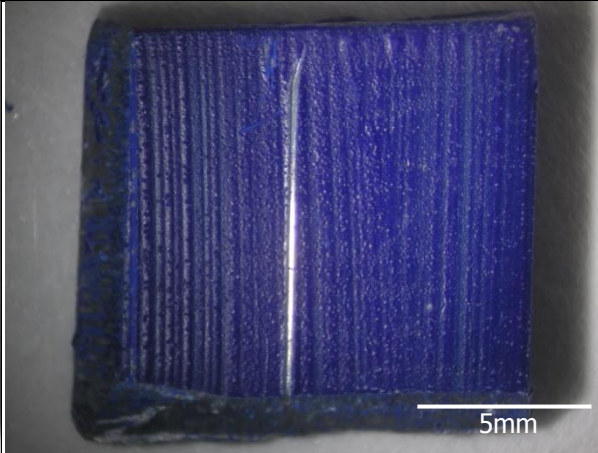
Un essai est mené en utilisant le Pleco sans effectuer une réduction des produits de corrosion. Autrement dit aucune tension n'est appliquée à l'échantillon.

2.3. Test 3 : Influence du traitement de réduction

Un essai de réduction selon les paramètres définis avec le Pleco est mené durant deux heures sur un échantillon de plomb pur corrodé et non-corrodé. Cela permettra de déterminer l'influence du courant sur le phénomène.

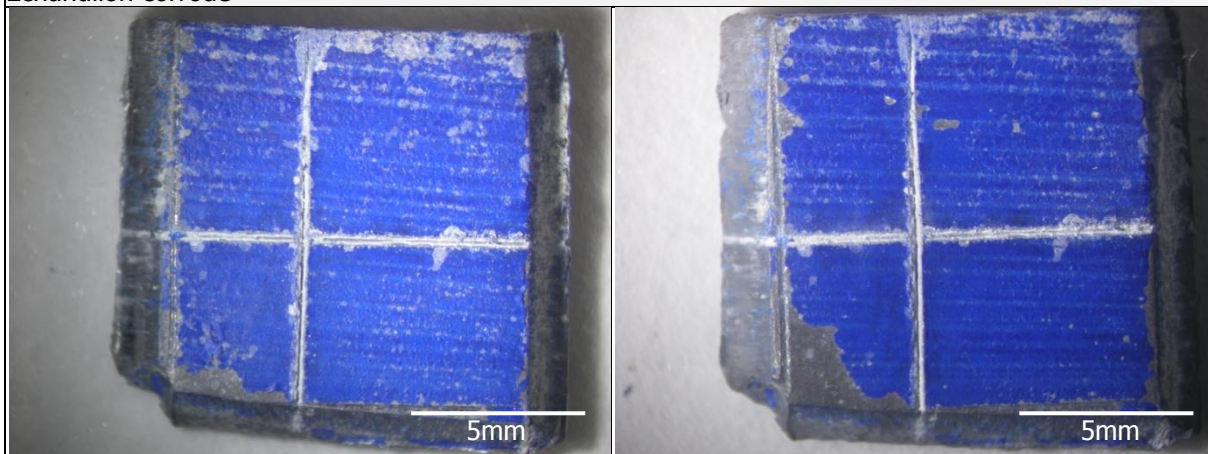
3. Résultats

3.1. Test 1 : Influence de l'électrolyte

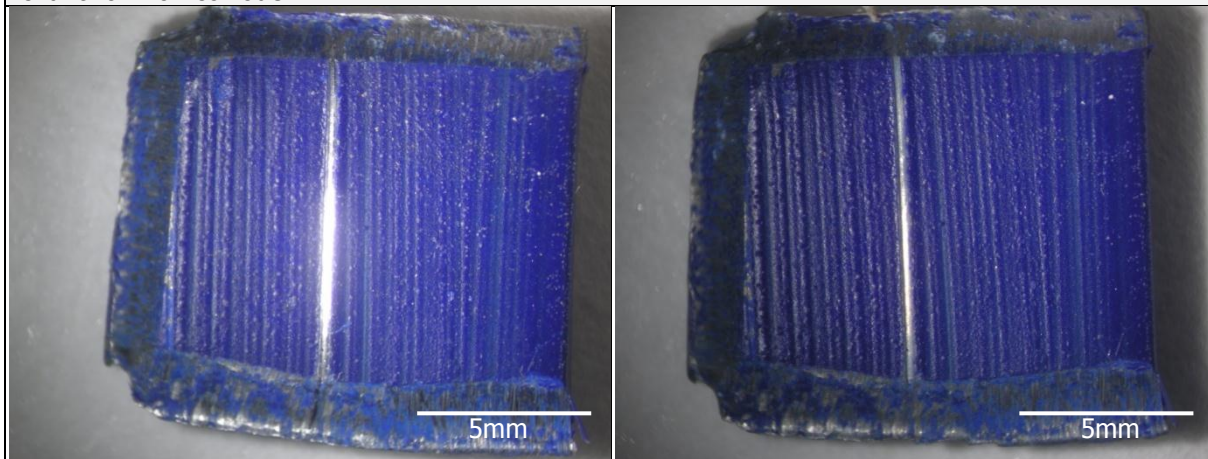
Photo avant immersion	Photo après immersion
Eau osmosée	
Echantillon corrodé	
	
Echantillon non corrodé	
	

Sulfate de sodium

Echantillon corrodé



Echantillon non corrodé



Nous constatons qu'après deux heures d'immersion, quelle que soit la solution, la peinture ne présente aucun plissage. Néanmoins des petites bulles ont pu se former en surface (Photo 1).

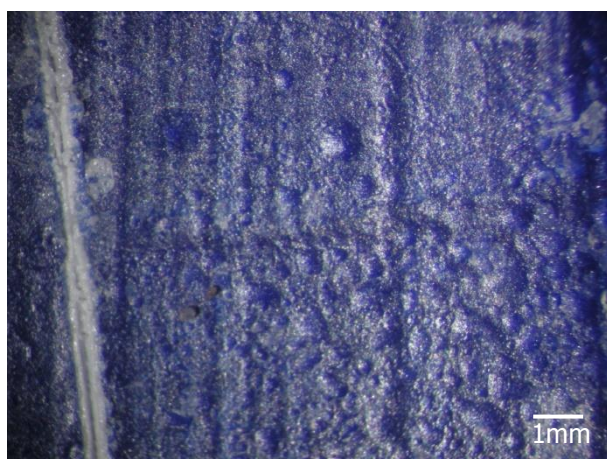
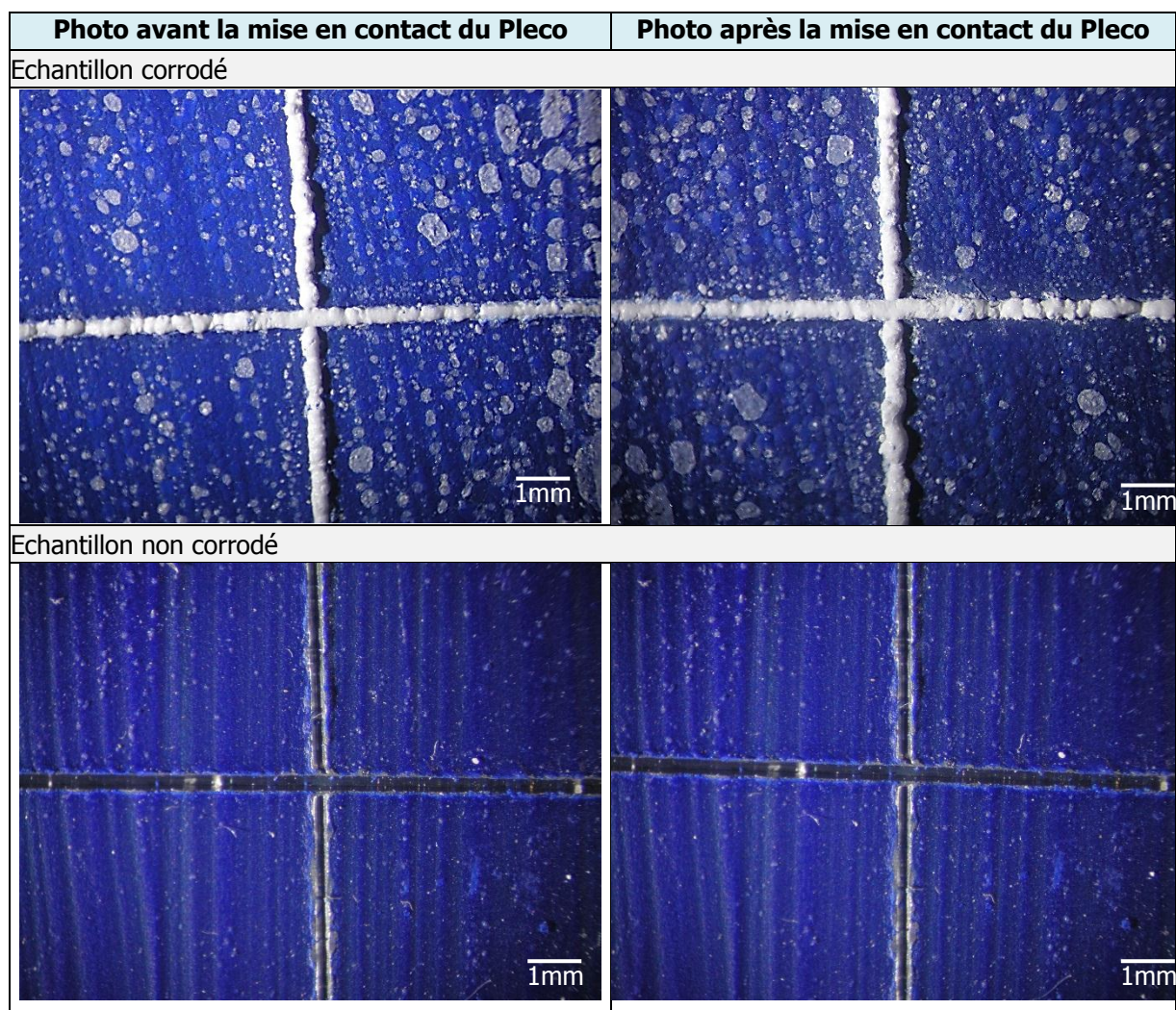


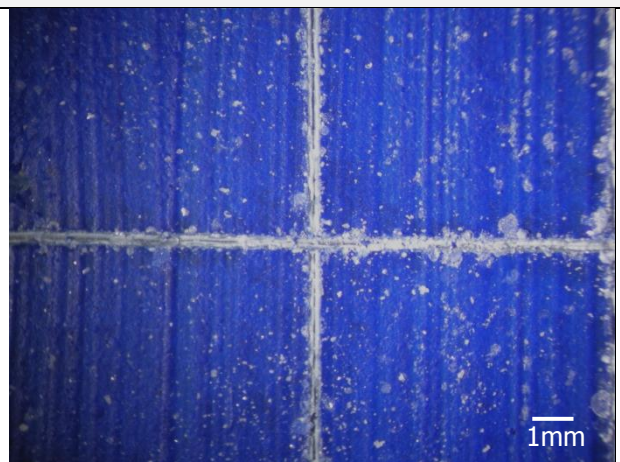

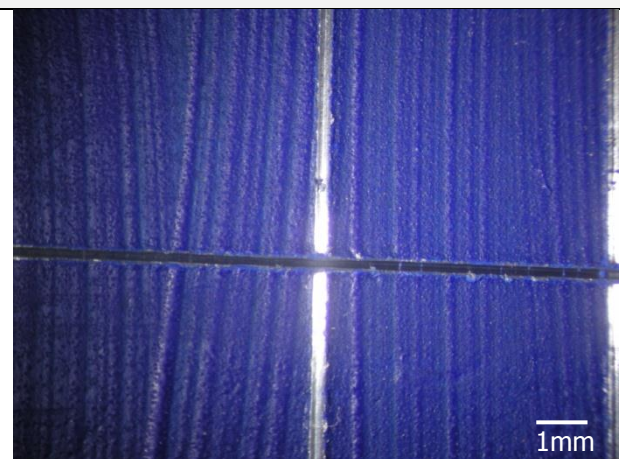

Photo 1 : Formation de petites bulles à la surface de la peinture

3.2. Test 2 : Influence du Pleco



Les résultats de ce test semblent indiquer que l'utilisation du Pleco seul sans effectuer un traitement de réduction n'entraîne aucun plissage de la peinture. Des petites bulles se forment cependant en surface comme cela a pu se produire dans le cas précédent.

3.3. Test 3 : Influence du traitement de réduction

Photo avant traitement de réduction	Photo après traitement de réduction
Echantillon corrodé	
	
Echantillon non corrodé	
	

Lors d'un traitement de réduction avec le Pleco, la peinture se plisse que l'échantillon soit corrodé ou non.

4. Conclusion

D'après les résultats des tests menés, il semble que si l'électrolyte joue un rôle dans l'altération de la peinture en provoquant la formation de petites bulles, la tension appliquée pour la réduction entraîne le plissement de la peinture.

ANNEXE 17 TRAITEMENT DE CONSERVATION-RESTAURATION DE LA BULLE DE RECOMMANDATION DU PAPE NICOLAS V ADRESSEE AU DUC EN FAVEUR DU CARDINAL D'ESTOUTEVILLE

Le traitement de conservation-restauration concerne la bulle de recommandation du pape Nicolas V adressé au Duc en faveur du Cardinal d'Estouteville conservé aux Archives Départementales de Loire-Atlantique (Photo 1). Cette annexe complète l'étude présentée en p.93 et qui ne concernait que la bulle métallique. Ici sont traitées les autres parties de l'objet.



Photo 1 : Bulle de recommandation du Pape Nicolas V, Face externe du parchemin. Avant traitement.

1. Responsable juridique

Le responsable juridique est Mme Luce Gaume, conservateur en chef du patrimoine, adjointe au directeur des Archives Départementales de Loire-Atlantique.

Archives départementales de Loire Atlantique

44 rue de Strasbourg

BP 23505

F-44035 Nantes Cedex 1

2. Description

L'objet comporte trois éléments liés entre eux :

- Un parchemin de forme rectangulaire. Originellement plié, seule la partie inférieure est encore rabattue vers l'intérieur. Un texte en latin est rédigé sur la partie interne, côté chair de couleur blanche, et sur la partie externe, côté fleur de couleur jaune-beige.
- Un lacs non teinté passant au travers de deux trous de la partie rabattue du parchemin
- Une bulle métallique en forme de disque fixée sur le lacs.

3. Dimensions

Les dimensions du parchemin et de sa bulle sont :

- Longueur : 510 mm
- Largeur : 370 mm
- Hauteur : 7 mm

4. Historique

Cette bulle²² de recommandation a été rédigée par le Pape Nicolas V le 13 septembre 1451. Nicolas V, de son vrai nom Tommaso Parentucelli est né à Sarzana vers 1398 et mort en 1455 à Rome. Passionné d'art et de littérature, il fonda la bibliothèque du Vatican et débuta l'édification du Palais de cette même ville. Il mit fin au schisme de l'Antipape Félix V et participa à la réhabilitation de Jeanne d'Arc, reniée quelques années plus tôt. « *Voulant assurer la réussite de la réforme catholique, il envoie plusieurs légats, dont [...] Guillaume d'Estouteville, alors Cardinal, au nord et au sud de l'Allemagne, en Angleterre, et en France* »²³.

5. Technique de fabrication

Le parchemin est fabriqué à partir d'une peau d'animal. Une fois écharnée pour ne conserver que le derme, elle est immergée dans un bain de chaux afin de faciliter l'élimination des poils. Les restes de chair, de gras et de poils sont grattés avec un outil métallique. Finalement après un rinçage, la peau est tendue sur un cadre afin d'être séchée. Un polissage à la craie permet de rendre le support utilisable pour l'écriture²⁴. Afin de permettre une écriture droite sur le parchemin, des trous sont percés à intervalles réguliers le long des bords, puis des lignes sont tracées.

Une fois rédigé, le document est plié et deux trous sont percés sur les différentes épaisseurs afin d'insérer le lacs. Les deux extrémités de celui-ci sont passées dans une sphère métallique trouée en son diamètre. La sphère est alors frappée avec un boullôtèrion. Elle « *est disposée entre deux*

²² Le terme bulle fait à la fois référence au document et à la partie métallique certifiant le document.

²³ Wikipédia [en ligne].

²⁴ Matières et formes [en ligne].

coins fixés au bout d'une sorte de longue pince. A l'arrière de chaque matrice, un gros ergot reçoit la masse du marteau appliqué d'un coup sec. Les deux coins écrasent le métal et y impriment les caractères et les figures gravés en creux²⁵ ». La bulle est alors solidaire du lacs.

Le parchemin est coupé en trois zones qui se superposent (Photo 2). Ces coupures d'environ 8 cm de longueur se situent sur les mêmes axes vertical et horizontale que le passage du lac et également selon une diagonale. Elles sont créées au moment de l'ouverture du document et permettent de sortir la bulle métallique sans la détacher du document.

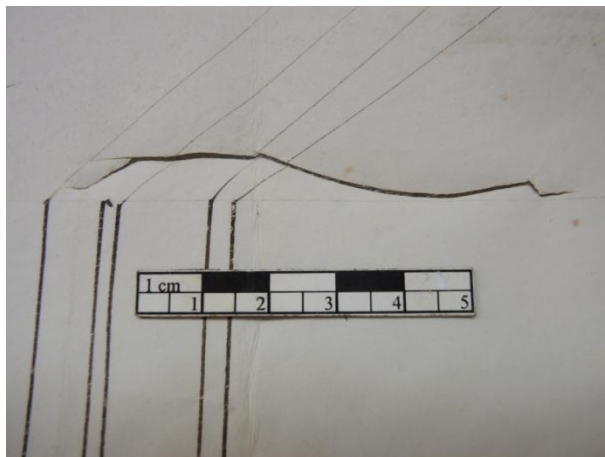


Photo 2 : Coupure dans le parchemin permettant le passage de la bulle

6. Décors

Outre les demi-sphères sur les faces de la bulle, la calligraphie du texte latin présentent un décor au niveau des lettres de grandes dimensions (Photo 3).

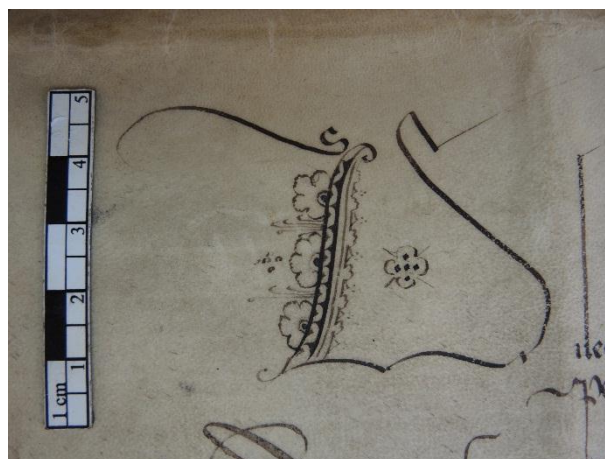


Photo 3 : Décor des lettres de grandes dimensions du texte en latin

7. Marques et poinçons

La signature du Pape Nicolas V est visible au bas du texte latin (Photo 4). On trouve également la description de l'objet sur cette dernière, ainsi que la mention « 552 bulle de Nicolas V » écrit à l'encre rouge.

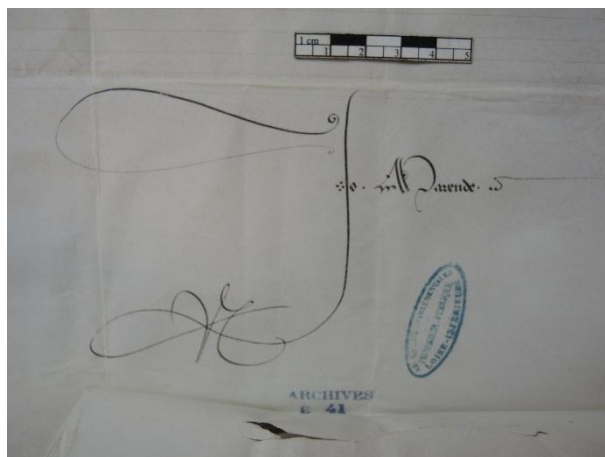


Photo 4 : Signature du pape Nicolas V

²⁵ Monde sociaux Magasine des sciences humaines et sociales toulousaines [en ligne].

8. Matériaux

Hormis le plomb, cet objet est constitué de matériaux organiques et inorganiques :

- Du parchemin
- De l'encre de couleur noire
- Du chanvre constituant le lacs.

9. Valeurs culturelles

Plusieurs valeurs culturelles sont associées à cette bulle.

La valeur esthétique est rattachée à cet objet. En effet, des décors ont été relevés à la fois sur le parchemin et sur la bulle en plomb afin de la rendre plus attrayante pour le destinataire originel du document. Un soin particulier est apporté à la calligraphie du texte en latin au niveau duquel se trouve notamment des décors fleuris. Aujourd'hui encore, le public ne reste pas insensible devant cet objet. Cette valeur n'est pas diminuée au niveau du parchemin, cependant les produits de corrosion présents au niveau de la bulle en plomb limitent l'accès au décor. Il est cependant possible de le retrouver en réduisant les produits de corrosion présents.

De par le contexte de l'étude menée sur cet objet, ce dernier possède une valeur de recherche. A la suite du travail mené sur la définition des paramètres de traitements de réduction des produits de corrosion sur les alliages de plomb avec le Pleco et la réalisation de tests sur des échantillons simulant notamment des bulles auxquelles sont encore rattachées des lacs, nous souhaitons tester l'utilisation du Pleco pour le traitement d'objets patrimoniaux. Du fait de son altération, il nous est possible d'essayer de réduire les produits de corrosion situés au niveau de l'interface des lacs entrant et sortant avec le plomb.

Nous pouvons par ailleurs affirmer que cette bulle présente une valeur d'ancienneté. Elle est à l'heure actuelle appréciée parce qu'elle nous semble ancienne et qu'elle nous renvoie à une période passée. Ceci se fait au travers des matériaux employés et particulièrement du parchemin, de la langue du texte qui est le latin, par la calligraphie du texte et enfin par la présence d'une bulle pour certifier le document. Cette valeur est encore à l'heure actuelle accessible.

La dernière des valeurs est celle historique. En effet, le document est une bulle de recommandation certifiée du pape Nicolas V. Ce dernier a joué un rôle important dans la réforme catholique, mais également pour la réintroduction de plusieurs auteurs, notamment Hérodote, en construisant la bibliothèque du Vatican.

La bulle présente donc quatre valeurs culturelles principales, dont il sera nécessaire de tenir compte lors de l'établissement du projet de traitement et du traitement lui-même.

10. Constat d'état et diagnostic

Outre la présence de produits de corrosion formés en surface de la bulle, les fibres de chanvre du lac sont effilochées sur leur longueur (photo 5). Ceci s'observe plus particulièrement au niveau du lacs sortant. Cet effilochage des fibres est provoqué par un contact répété et un frottement avec une autre surface. Compte tenu du mode de stockage des documents, qui sont placés à plat décalés les uns par rapport aux autres de sorte à ce que les bulles en plomb ne se touchent pas, les lacs sont en contact avec la surface des documents. L'altération ne poursuivra pas lors du stockage mais des manipulations. Elle n'a pas d'impact sur les valeurs culturelles.



Photo 5 : Fibres du lac effilochées

ANNEXE 18 TRAITEMENT DE CONSERVATION-RESTAURATION D'UN ELEMENT DE CABLE ARME RATTIER-MENIER

1. Responsable juridique

Le responsable juridique de cet objet est Mme Marie-Sophie Corcy, conservatrice responsable de la partie télécommunication du Musée des Arts et Métiers de Paris.

Musée des Arts et Métiers

60 rue Réaumur

75003 Paris

2. Description

Cet élément de câble Rattier-Menier pour lignes télégraphiques et téléphoniques souterraines est un objet didactique. Il se divise en six parties présentant sous forme d'écorché les différents éléments constitutifs d'un câble et maintenues entre elles par des bagues métalliques (Photo 1-2) :



Photo 1 : Vue du câble Rattier-Menier avant traitement (les différentes parties sont numérotées)

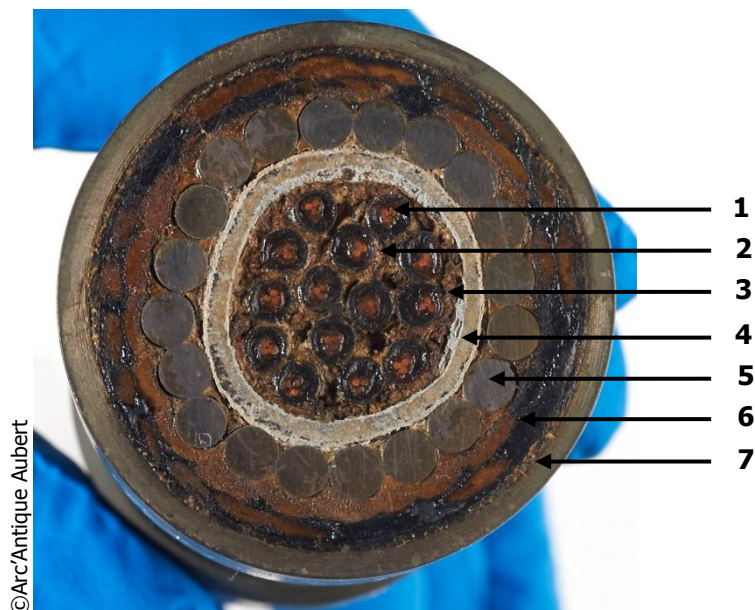


Photo 2 : Vue en coupe des différentes parties du câble

1. Des fils de cuivre conducteurs enroulés par trois sont enduits de gutta-percha de sorte à former une gaine isolante. Il s'agit de la partie la plus interne du câble.
2. Les gaines de gutta percha sont recouvertes par un enroulement de fils de chanvre. On distingue au final des fils de quatre couleurs différentes : bleu, brun, brun clair et beige.
3. Au-dessus est placé un textile enduit de couleur beige.
4. Une tôle de plomb est enroulée autour de la partie 3 et est protégée à l'aide d'un vernis transparent.
5. Des tiges en acier sont disposées obliquement sur la tôle de plomb.
6. Une nouvelle couche de gutta percha est appliquée sur les tiges d'acier et est recouverte d'un textile enduit noir.
7. Les bagues métalliques entre les différentes parties sont recouvertes d'un enduit verdâtre.

3. Dimensions

Longueur : 30.50 cm

Diamètre : 4.50 cm

4. Historique

Cet élément de câble provient de la société industrielle des téléphones dont font partie les usines Rattier et Menier créée en 1893²⁶. La première dont la fondation remonte à 1848, fabrique « *en 1858 les premiers fils souterrains employés à Paris et en 1860, les premiers câbles sous marins qui relient au continent les diverses îles françaises*²⁷ ». L'entreprise Menier quant à elle est fondée en

²⁶ Société industrielle des téléphones [en ligne].

²⁷ De Porville, 1893, p.210.

1860 après que la famille du même nom ait apporté des capitaux à la fabrique de caoutchouc de MM. Aubert et Gérard²⁸. L'élément étudié ici provient d'un câble qui était employé en 1886 sur le réseau français²⁹. Cet objet de démonstration était utilisé à l'Ecole supérieure des Postes et Télégraphes de Paris, fondée en 1878. Elle céda ses collections pédagogiques au Conservatoire des Arts et Métiers en 1920³⁰.

5. Techniques de fabrication

La réalisation d'un câble de cette complexité demande plusieurs opérations de fabrications :

- Les fils de cuivre sont réalisés à l'aide d'une filière. Ils sont ensuite passés plusieurs fois à travers une autre « *filière par laquelle de la gomme laque s'écoule sous pression* ³¹ ».
- Les fils de chanvre sont ensuite enroulés autour de la gutta percha. Puis un textile enduit vient se placer au-dessus.
- Une tôle de plomb laminée est cintrée autour du textile. Un vernis est ensuite appliqué à sa surface.
- Au-dessus viennent se plaquer des tiges d'acier également passées dans une filière.
- On recouvre ensuite l'ensemble d'une couche de gutta-percha puis d'un textile enduit de couleur noire.

Les bagues de serrage usinées sans doute au tour et maintenant les différents éléments sont insérés en force au fur et à mesure de l'assemblage du câble. Un revêtement de couleur verdâtre est appliqué en surface.

6. Décors

Le câble ne présente aucun décor.

7. Marques et poinçons

A la base du câble sur les deux bagues métalliques de plus grandes dimensions est mentionné le nom de la société ayant produit le câble :

« Ste I^{elle} des téléphones

Rattier-Menier

Paris »

Est également inscrit sur trois des autres bagues « Bezons-Calais ». Nous ne possédons pas d'informations sur cette mention. Précisons qu'originellement la société Rattier était située à Bezons³². Ces inscriptions sont poinçonnées sur le métal et sont mises en évidence par une peinture noire.

²⁸ Société industrielle des téléphones [en ligne].

²⁹ Information transmise par Marie-Sophie Corcy, par mail, le 27 mai 2014.

³⁰ Ibidem.

³¹ De Porville, 1893, p.211.

³² Société industrielle des téléphones [en ligne].

8. Matériaux

Un câble de ce type est constitué de plusieurs matériaux à la fois organique et inorganique. Le numéro indiqué après le matériau fait référence à la partie concernée (cf. 1. Description):

Matériaux organiques	Matériaux inorganiques
Gutta percha (1 et 6) Fibres de chanvre (2) Textile enduit (3 et 6) (dans le cas du textile noir(6) il pourrait s'agir de poix ou de goudron) Vernis (4 et 7)	Cuivre (1) Plomb(4) Acier (5 et 7)

9. Valeurs culturelles

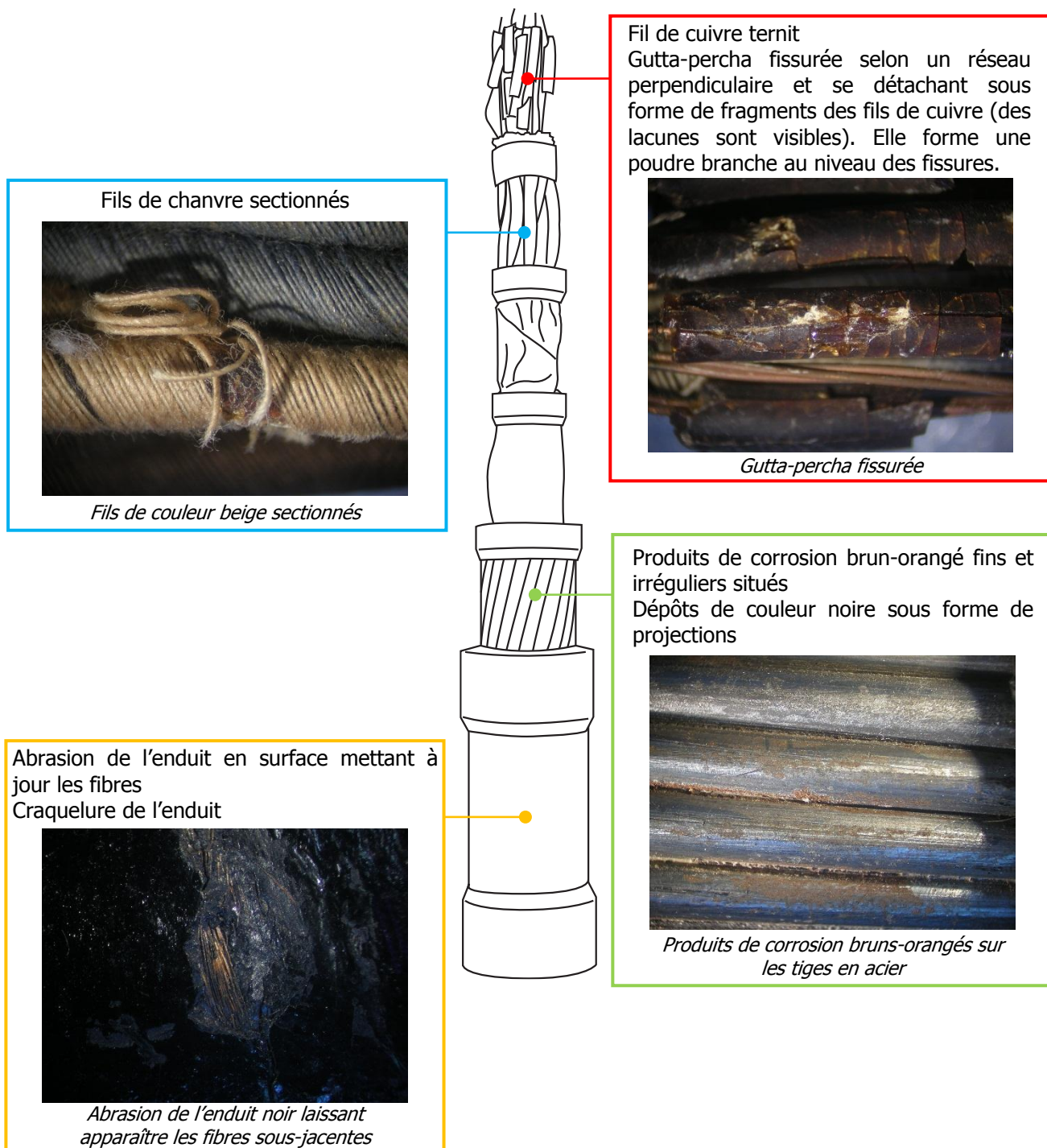
Deux valeurs culturelles aujourd'hui sont associées à cet élément de câble

La première est historique. En effet cet objet présente la constitution d'un des premiers câbles téléphoniques et télégraphiques souterrains et sous-marins utilisés au cours du XIX^e siècle. Il nous renvoie ainsi à une époque passée et caractérise les premiers développements dans le domaine de la communication. Cette valeur est accessible par la mention du nom de la société sur les bagues de maintien.

La seconde valeur est celle de recherche. En effet, nous sommes ici dans un cas similaire à celui de la bulle papale. Il s'agit de mettre en application les recherches menées afin d'éprouver le Pleco comme outil de traitement des produits de corrosion du plomb pour les objets composites. En effet la partie en plomb présente en surface des produits de corrosion. Cette valeur est donc directement accessible. En outre, le câble peut être étudié par un historien des techniques notamment, afin de déterminer les méthodes de fabrication de ce type de câble au XIX^e siècle.

Lors des propositions de traitement, ces valeurs devront être prises en compte.

10. Constat d'état

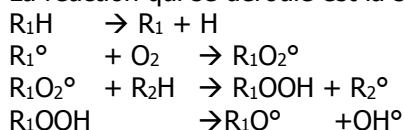


11. Diagnostic

Le ternissement des fils de cuivre et les produits de corrosions développés sur les tiges en acier montrent que l'objet a été placé dans un environnement présentant un taux d'humidité relative élevée. En effet, lorsque les métaux se trouvent en présence d'oxygène et d'humidité (l'eau agissant en tant que conducteur ionique), ils s'oxydent et forment des produits de corrosion. Le ternissement du cuivre ne s'est développé qu'au niveau des lacunes de la gutta percha. Cette gaine a longtemps protégée le cuivre et explique la raison pour laquelle le cuivre est peu corrodé. Il était isolé de l'environnement externe. L'acier au contraire est largement exposé aux conditions environnantes. L'accès à l'humidité et à l'oxygène est donc facilité et entraîne la corrosion de celui-ci. Cette altération n'affecte pas les valeurs culturelles de l'objet. A long terme, compte tenu du fait que l'objet est conservé dans un milieu contrôlé avec des conditions climatiques adaptées, la corrosion ne devrait pas se poursuivre.

La fissuration de la gutta-percha, qui est un latex tiré des feuilles d'un arbre de Malaisie³³, est due à son vieillissement, mais plus particulièrement à la photo-oxydation. Elle met en jeu l'effet combiné des ultraviolets, et dans un second temps l'oxygène. Ces agents entraînent tout d'abord des coupures de chaînes, puis une réticulation ou une dégradation. En effet, il se met en place des réactions formant des espèces très réactives comme des ions, conduisant par la suite soit des réticulations avec recombinaison des radicaux, soit à une rupture de chaîne puis à un réarrangement³⁴. L'oxygène quant à lui réagit avec les radicaux libres formés précédemment pour donner des composés peroxydes instables qui entraînent une coupure de chaîne et provoque donc la dégradation, se traduisant notamment par une surface microcraquelée. L'eau joue également un rôle en provoquant des hydrolyses, c'est-à-dire des ruptures de chaîne qui fragilisent le matériau. On note aussi sans doute un vieillissement thermique entraînant des modifications de la structure des molécules, qui sont proches de ceux mis en œuvre lors de la photo-oxydation.

La réaction qui se déroule est la suivante³⁵ :



Ces réactions conduisent donc à la fragilisation du matériau et à la formation de fissures. Si celles-ci sont suffisamment profondes, la gutta-percha se détache de son support et des lacunes sont perceptibles. Cette altération diminue la valeur de recherche de l'objet dans la mesure où si elle se poursuit, on peut imaginer qu'à terme toute la gutta-percha se détache de la surface du cuivre et nous n'aurons ainsi plus accès à l'information relative au matériau. Lors des manipulations, des

³³ CNRTL [en ligne].

³⁴ Domjan, 2010 (non publié).

³⁵ Wright, 2001, p.25.

fragments se détachent de la surface. Des précautions doivent alors être prises pour limiter les pertes de matière.

La fissuration de l'enduit de couleur noire est provoquée par des réactions similaires à celles exposées précédemment, mais dans ce cas les valeurs de l'objet ne sont pas affectées.

Les fils de cuivre sectionnés, de même que les lacunes au niveau de l'enduit de couleur noire, sont provoqués par une abrasion de surface. Celle-ci peut se produire lors de manipulation ou un stockage inadapté, par des chocs contre d'autres surfaces. Ces abrasions ne diminuent pas les valeurs de l'objet et ne sont pas susceptibles d'évoluer dans le temps.

ANNEXE 19 FOURNISSEURS DES PRODUITS UTILISES

1. Fournisseurs des produits utilisés pour la fabrication du Pleco

Câble électrique de 1mmø

Atlantique composant

5, Rue des entrepreneurs

F-44120 Vertou

Tél : 0033 240 47 70 40

Eponge Aïon® Clean Room Sponge D-3

SIDJI

14-16, Rue de la Garenne

BP 20785 Saint-Ouen l'Aumône

F-95004 Cergy Pontoise Cédex

Tél : 0033 139 09 09 90

Filtre FS 25T pour pompes à membranes Pompes doseuses à membranes Sindos 10KTS KNFLab

Batailler Labo SARL

10, Rue Lavoisier

Parc d'activité de Ragon

F-44119 Treillières

Tél : 0033 251 12 70 01

Plaques APSOplast HD-PE, noir Epaisseur: 3 ±0,12 mm et PMMA-XT, transparent Epaisseur: 3 ±0,15 mm

Plastic 44

ZI La Noé Bachelon

Rue Louis Lumière

F-44430 Le Loroux Bottereau

Tél: 0033 251 71 90 30

Tige de carbone vitreux 2x76mm

Metrohm France SAS

13, Avenue du Québec

CS 90038

F-91978 Villebon Courtaboeuf cedex

Tél : 0033 164 86 96 00

Tige de Platine 2x50mm

Good Fellow

229, Rue Solférino

F-59000 Lille

Tél : 0044 1480 42 48 13

Tuyaux silicone Rotilabo diamètre: int:1mm, ext:3mm, diamètres: int:4mm, ext:6mm et diamètres: int:2mm, ext:4mm

Carl Roth

3, Rue de la Chapelle

F-67630 Lauterbourg

Tél : 0033 388 94 82 42

2. Fournisseurs des produits utilisés pour la réalisation des échantillons

Bocaux Le Parfait®

Auchan

Le Grand Epagny

F-74330 Epagny

Tél : 0033 459 24 24 24

Fil de soie Gutermann CA 02226 R753 Col46

Au papillon

15, rue de la République

F-74000 Annecy

Tél : 0033 450 45 52 33

Mousse de polyéthylène (5mm)

Digipack AG

Binzackerstrasse, 37

CH-8623 Wetsikon

Tél : 0041 449 31 30 30

Peinture Glycéro Brillant Les infinies Rouge bordeaux

Entrepôt du bricolage

Chemin de Périaz

F-74600 Seynod

Tél : 0033 450 51 05 05

Plomb

Kaufmann & Fils SA

Rue de la Pâquerette, 24

CH-2300 La Chaux-de-Fonds

Tél : 0041 329 11 10 50

Plomb-Etain PbSn5 et PbSn50

Soudetam

ZAC La croix blanche

7D, Avenue de la Résistance

F-91700 Sainte Geneviève des Bois

Tél : 0033 169 25 38 78

Sous-couche Alu, Zinc, Cuivre, Galvanisé Julien® Blanc mat

Bricorama

ZAC Bromines

Le Grand Epagny

F-74330 Epagny

Tél : 0033 450 65 56 00

Tasseau de chêne

Yannick Bielser, Entreprise Max Etienne & Cie menuiserie

Rue de l'Arnel, 2

CH-2112 Môtiers

Tél : 0041 328 61 12 16

3. Fournisseur des produits utilisés pour les analyses, les essais de traitement et le traitement du câble Rattier-Menier

Cyclododécane

CTS France

26, Passage Thiéré

F-75011 Paris

Tél : 0033 143 55 60 44

Sulfate de sodium

Grosseron SAS

37, Boulevard François Mitterrand

BP 70395

F-44819 Saint-Herblain

Tél : 0033 240 92 07 09

Tube Dräger

Dumont Sécurité

9, rue Lucien Rosengart

BP 621

F-01506 Ambérieu-en-Bugey cedex

Tél : 0033 474 46 13 00

ANNEXE 20 FICHES DE DONNEES DE SECURITE

Les fiches de données de sécurité des produits utilisés sont données sous forme de lien internet.

Cyclododécane

<http://www.gpuc.fr/fichiers/fds/S436402.pdf>

Sulfate de sodium

http://www.fagron.fr/cms_files/N-52747-frFile1.pdf