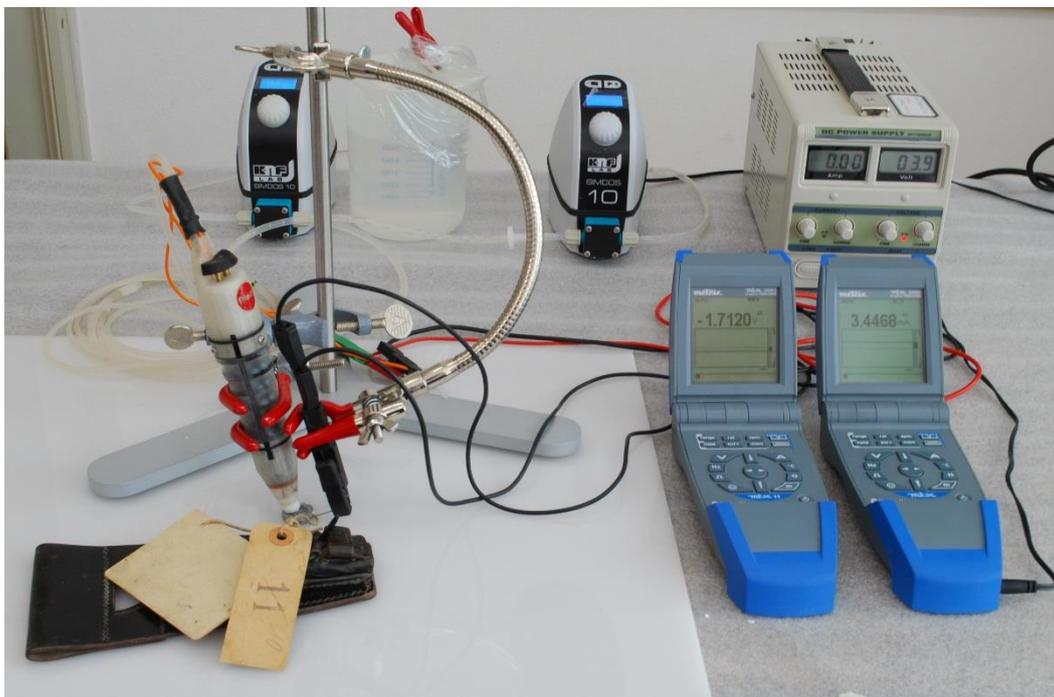




Définition d'un protocole de traitement local de réduction consolidante des carbonates de plomb à l'aide du Pleco

Rapports de traitement

du sceau en plomb du porte-baïonnette pour cycliste, des pièces pour cycliste, de la courroie de tambour et de la pochette pour munition de la collection de la Fondation du matériel historique de l'armée suisse



Célia Fontaine

(travail suivi par Christian Degrigny)

Introduction et problématique

La Fondation du matériel historique de l'armée suisse, basée à Thun, possède au sein de sa collection, une série comprenant des « Echantillons normaux et modèles » fédéraux. Ce type d'objet a été créé à la suite du Règlement général militaire pour la Confédération suisse en 1817, qui mentionnait qu'un modèle de même ordonnance de toutes les armes devait être conservé dans les chefs-lieux de chaque canton. En 1842, ces modèles se sont étendus à l'équipement des troupes de toutes les Armes de l'armée fédérale. Une partie de ces objets était poinçonnée, tandis que d'autres portaient une étiquette avec un sceau en plomb.

Un grand nombre de ces sceaux en plomb de cette collection sont aujourd'hui recouverts de produits de corrosion blancs et pulvérulents, de type carbonate de plomb. Ces derniers se forment principalement en présence d'acide organique et plus particulièrement d'acide acétique dégagé par les matériaux constitutifs, en contact ou proches de l'objet.

Face à ce problème récurrent de corrosion active, un protocole de traitement devait être développé afin d'intervenir sur ces produits de corrosion. Le nouveau pinceau électrolytique, le Pleco, développé par une équipe de recherche de la Haute-Ecole Arc de Conservation-Restauration de Neuchâtel, a ainsi été éprouvé afin de réduire localement les produits de corrosion. Il est en effet dans ce cas précis impossible d'effectuer un traitement de réduction en immersion du fait de l'accès insuffisant au sceau et des matériaux organiques ou métalliques peints indissociables constitutifs de l'objet.

Le traitement proposé est donc la réduction consolidante par voie électrolytique à l'aide du nouveau pinceau électrolytique le Pleco. L'objectif est de réduire localement les carbonates de plomb. Ces essais d'intervention font suite à un premier travail mené lors du mémoire de master de Célia Fontaine¹. Le Pleco avait alors été testé pour réduire les produits de corrosion situés plus spécifiquement à l'interface métal/lacs de sceaux en plomb. Ici le traitement sera mené sur l'ensemble de la surface du sceau. Un protocole de traitement a ainsi été développé, appliqué et adapté sur les sceaux de quatre objets de la collection présentant des problématiques différentes :

- le sceau du porte-baïonnette pour cycliste, constituant un cas pratique simple dans la mesure où les lacs entrants sont suffisamment longs pour permettre un positionnement facile du Pleco et une manipulation aisée du sceau.
- le sceau de la pièce pour cycliste. La problématique ici réside dans le fait que le sceau est très proche de l'objet. L'accès au niveau des lacs entrants est donc particulièrement difficile.
- le sceau de la courroie de tambour qui présente peu de produits de corrosion et qui est rattaché à l'objet à l'aide de lacs en soie teintés. Ces derniers sont noués au sommet du sceau, de sorte qu'ils sont en contact avec la tranche de celui-ci. Cependant les lacs entrants sont suffisamment longs pour que le sceau ne soit pas collé à la courroie.
- le sceau de la pochette de munition. La fixation du sceau est ici similaire à celle de celui de la courroie mais la distance entre le sceau et l'objet est très courte. Précisons que les lacs sont en chanvre.

¹ Fontaine, Célia. *Traitement électrolytique localisé des produits de corrosion du plomb et des alliages plomb-étain*. Mémoire de Master en conservation-restauration. Haute Ecole Arc de conservation-restauration, Neuchâtel, 2014 (non publié).

I. Conditions et protocoles expérimentaux

1. Vérification du carbone vitreux

Le pinceau électrolytique, le Pleco est muni d'une électrode indicatrice en carbone vitreux (CV), utilisée comme électrode de référence. En amont de tout traitement, le potentiel de cette électrode est mesuré par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl à l'aide d'un multimètre dans la solution de sulfate de sodium 0.1M (Fig. 1). Cette même mesure est réalisée à la fin du traitement afin de s'assurer que l'électrode n'a pas été perturbée par les essais électrolytiques.

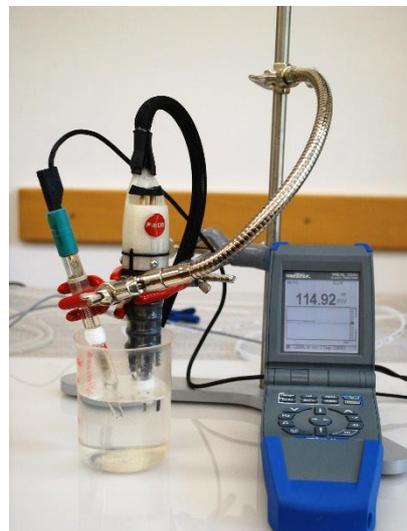


Figure 1 : Mesure du potentiel de l'électrode de carbone vitreux

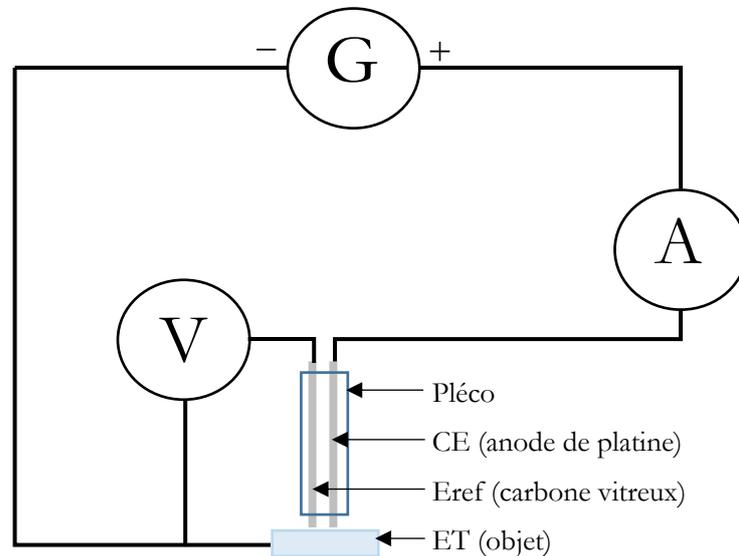
Le tableau suivant présente quelques une des valeurs trouvées au cours des essais. L'ensemble des valeurs déterminées durant cette étude est donné en annexe p.121.

Essai	Potentiel avant traitement (V)	Potentiel après traitement (V)
24.04.15	0.045	0.049
28.04.15	0.028	0.028
30.04.15	0.040	0.045
04.05.15	0.040	0.030
19.05.15	0.065	0.060
20.05.15	0.052	0.050
21.05.15	0.058	0.076

Le potentiel du carbone vitreux ne varie que de quelques mV au cours d'une même journée de traitement. L'électrode ne semble donc pas perturbée par les essais électrolytiques. De plus, on constate qu'au cours du temps, la différence de potentiel de l'électrode CV par rapport à l'électrode Ag/AgCl est d'environ 40-50 mV. Si on note quelques variations, les valeurs restent dans le même ordre de grandeur, entre 25 et 60 mV et la différence reste négligeable par rapport à la valeur du potentiel appliqué compris entre -1.75V/CV et -2.3 V/CV en fonction de l'objet traité. Les différences observées peuvent également provenir de quelques variations au niveau de l'électrode de référence Ag-AgCl. Il serait utile de vérifier son potentiel par rapport à une autre électrode du même type mais plus récente.

2. Montage

La définition des paramètres et les essais de traitement ont été menés au moyen du Pleco relié à une alimentation stabilisée, suivant le montage ci-dessous (Figs. 2 et 3).



Légende ERef : électrode de référence ; CE : contre électrode ; ET : électrode de travail ; G : générateur ; V : voltmètre ; A : ampèremètre

Figure 2 : Schéma du montage électrolytique.

Le voltmètre (branché en dérivé, borne COM sur l'électrode de référence et V sur l'objet) permet à la fois de mesurer le potentiel de corrosion de l'objet, puis lors du traitement de vérifier la valeur du potentiel appliqué par le générateur. L'ampèremètre (branché en série, borne A sur le + du générateur et COM sur la contre-électrode de platine) quant à lui permet de vérifier l'évolution du courant au cours du temps. L'électrode de référence en carbone vitreux et la contre-électrode de platine sont logées dans le Pleco. Le contact électrique au niveau de l'électrode de travail qu'est le sceau est réalisé avec une aiguille en acier plantée dans le métal dans une zone la plus discrète possible. La solution utilisée comme électrolyte est du sulfate de sodium à 0.1M.

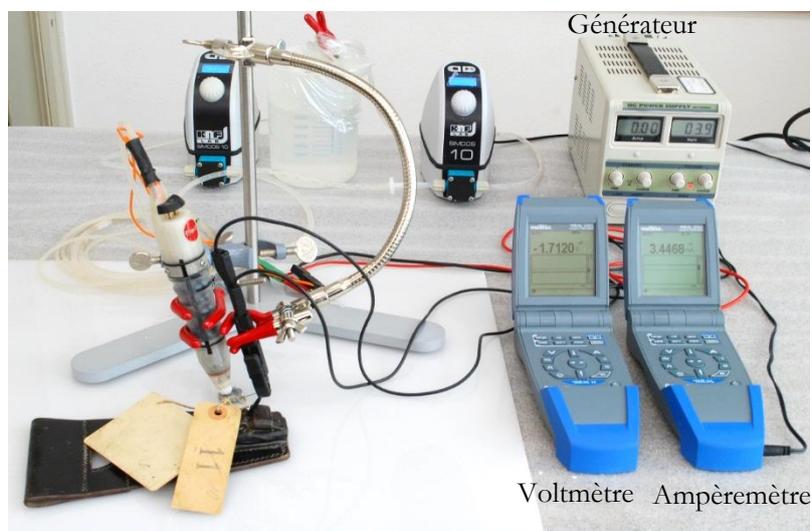


Figure 3 : Photographie du montage du Pleco pour le traitement de réduction.

3. Définition des paramètres de traitement et test

La définition des paramètres de traitement, autrement dit du potentiel de réduction des carbonates de plomb, doit être effectuée en amont de toute intervention. Elle est réalisée au moyen du Pleco. Les mesures électrochimiques sont ici effectuées avec un potentiostat OrigalyS® (Origastat e200). Il s'agit alors de réaliser un tracé voltammétrique linéaire cathodique, correspondant à un suivi de l'évolution du courant en fonction du potentiel appliqué, afin d'identifier le pic de réduction correspondant à celui des carbonates de plomb. La vitesse de balayage est de 1mV/s. Le contact électrique du sceau est assuré via une aiguille en acier plantée dans le métal sur le côté de la pièce dans un endroit discret (Fig. 4). La définition des paramètres de traitement a été menée à la Haute Ecole Arc de conservation-restauration de Neuchâtel sous la direction de Christian Degriigny. Celle-ci a fait suite à des essais préalables (cf. Degriigny, Christian. *Définition d'un protocole pour la stabilisation locale de composites Pb/matériaux organiques*).



Figure 4 : Contact électrique à l'aide d'une aiguille plantée sur le côté du sceau de la pochette pour munition.

En l'absence d'un potentiostat, le potentiel de réduction est déterminé sur la base de diagnostic du sceau étudié. Les essais menés sous la direction de Christian Degriigny, donnent une idée du potentiel à appliquer selon l'état d'altération observé :

- État très peu altéré : autour de -1.5V/CV ;
- Etat peu à moyennement altéré : autour de -1.75 V/CV ;
- Etat très et fortement altéré : l'opérateur réalise ici le montage précédent avec l'alimentation stabilisée, puis effectue un traitement de réduction en se positionnant au potentiel de -1.75V/CV durant 10 minutes tout en mesurant le courant de réduction. Si celui-ci diminue, le potentiel appliqué est bien choisi. Si le courant augmente, il faut travailler à un potentiel plus négatif, et ce jusqu'à l'identification du potentiel à appliquer. On veillera cependant à ne pas imposer des valeurs inférieures à -2.3V/CV.

Une fois le potentiel de réduction déterminée, que ce soit avec le montage avec le potentiostat ou l'alimentation stabilisée, les paramètres de traitement doivent être vérifiés. Ceci consiste alors à réaliser une réduction au potentiel défini sur une ou plusieurs zones durant dix minutes. Le courant de réduction doit diminuer au cours du temps. Si ce n'est pas le cas, les paramètres doivent être réadaptés suivant le protocole établi pour les sceaux avec un état très et fortement altéré (cf. ci-dessus).

4. Protocole de traitement général

4.1 Protocole

A partir des différents essais menés, un protocole de traitement général des sceaux en plomb a été défini et permet un suivi complet de l'intervention. Les étapes sont les suivantes :

1. Photographie du sceau avant traitement.
2. Photographie générale et sous binoculaire de la zone étudiée avant traitement.
3. Protection des lacs avec du cyclododécane pour le traitement de la tranche et des interfaces métal/lacs et avec de la paraffine (appliquée au-dessus du cyclododécane) pour les lacs en soie teintée (cf. section 6. p. 11).

4. Réalisation du montage avec le Pleco et l'objet.
5. Suivi du potentiel de corrosion pendant 5 minutes. Le potentiel doit être compris entre -0.60 et -0.30 V/CV.
6. Réglage du potentiel de réduction à appliquer au niveau de l'alimentation stabilisée (tourner les boutons correspondant au volt, le courant est lui sur zéro) et contrôle de la valeur à l'aide du voltmètre.
7. Arrêt de la réduction après que l'intensité du courant ait été stable durant quinze minutes. Le suivi de l'intensité est essentiel et a fait l'objet de tests afin de démontrer toute son importance. Ceux-ci sont présentés à la suite de ce protocole.
8. Rinçage de la surface à l'aide d'un coton badigeon imbibé d'eau déminéralisée par tamponnages successifs. Cinq ou six tampons sont utilisés. Le rinçage dure environ deux minutes et le coton badigeon est changé après chaque application sur la zone traitée.
9. Photographie générale et sous binoculaire de la zone après traitement.
10. Répétition des opérations 2 à 9, en prenant soin de ne pas superposer la zone devant être réduite avec celle déjà traitée afin de ne pas induire des sur-réductions.
11. Pour les deux faces, procéder à une dernière réduction à un potentiel moins négatif que celui appliqué à l'aide d'un tampon du diamètre du sceau afin de le recouvrir complètement et de traiter les derniers produits de corrosion.

Ce protocole est celui qui a été appliqué pour le traitement des sceaux des quatre objets étudiés.

4.2. Définition de la méthode de suivi de la réduction

Les premiers essais de réduction mis en œuvre ont eu pour objectif de définir la méthode la plus adaptée pour déterminer la fin du traitement, à savoir le suivi de l'état de surface ou celui de l'intensité de réduction. Ceux-ci ont été effectués sur la face avec la croix du sceau du porte-baïonnette, au potentiel de -1.75V/CV.

4.2.1. Test 1

Le premier test a été réalisé sur la base du suivi de l'aspect de surface, le traitement étant considéré comme terminé une fois que tous les produits de corrosion de la surface étaient réduits. L'intensité était tout de même suivie au cours du temps (Fig. 5).

On constate lors du premier essai une diminution du courant au cours du temps, confirmant que la réduction se déroule. Au terme des vingt minutes, les produits de corrosion ne sont pas entièrement réduits en surface. Ils demeurent des carbonates dans les creux de la surface. La réduction est poursuivie 20 minutes de plus. Lors du second essai, le courant diminue toujours au cours du temps. À la fin du traitement, l'ensemble des produits de corrosion semblent réduits (Fig. 6). Cependant l'intensité ne s'est pas stabilisée.

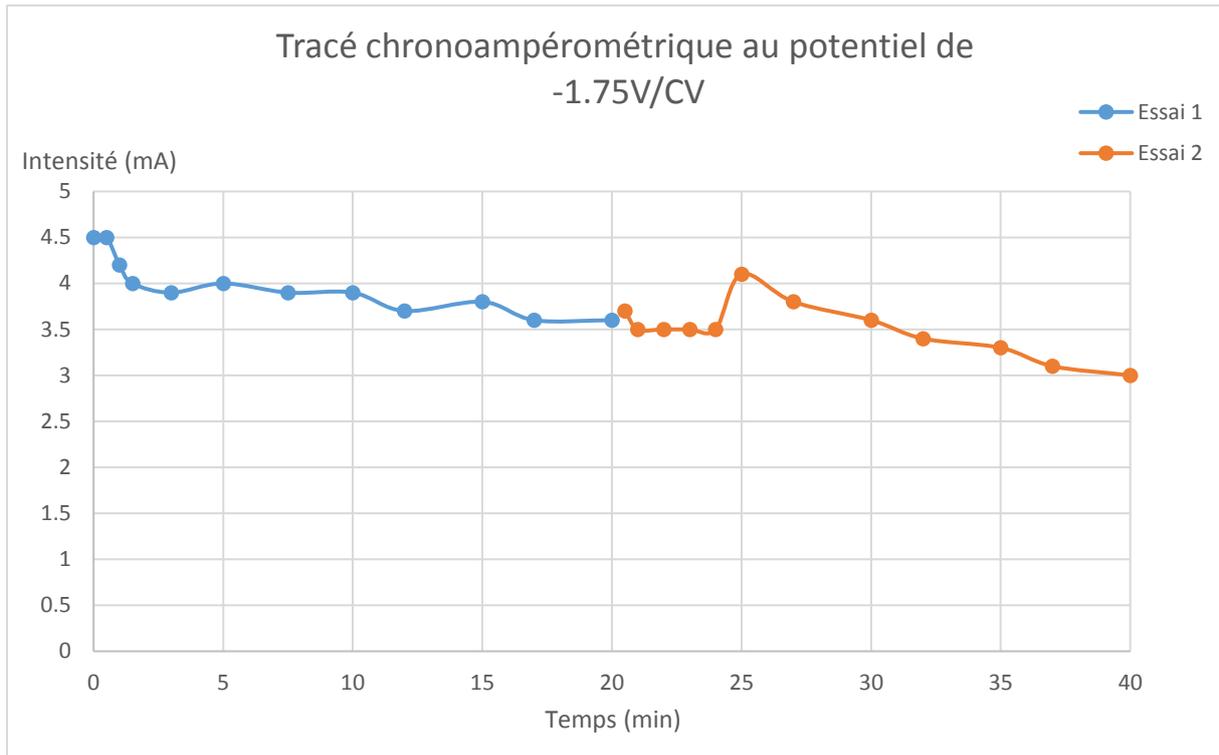


Figure 5 : Suivi de l'intensité du courant en fonction du temps lors des deux essais de réduction du test 1 sur le seau.

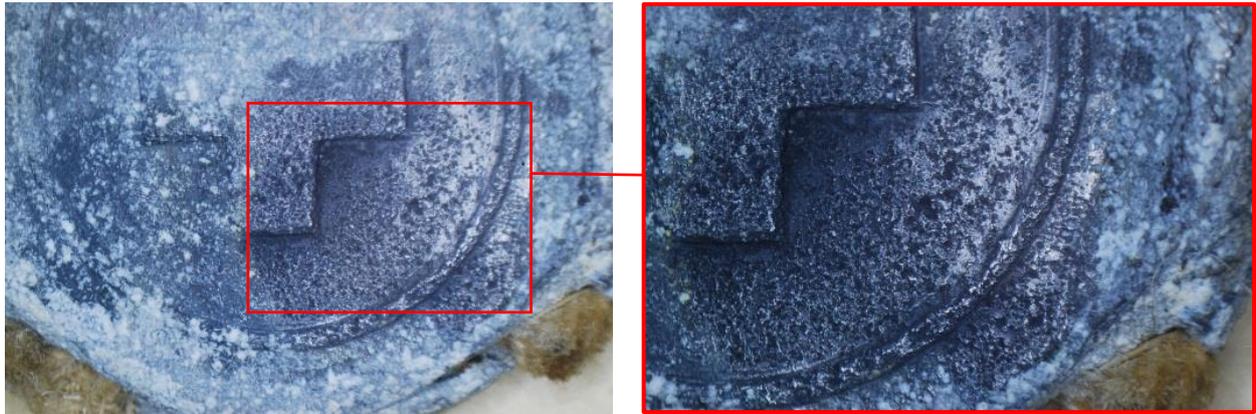


Figure 6 : Vue de la zone d'essai après 40 min de réduction au potentiel de -1.75V/CV.

4.2.2. Test 2

Un second test a été réalisé sur une nouvelle zone en tenant compte dans ce cas du suivi de l'évolution de l'intensité de réduction au cours du temps (Fig. 7). On considère le traitement comme achevé une fois que le courant est stable.

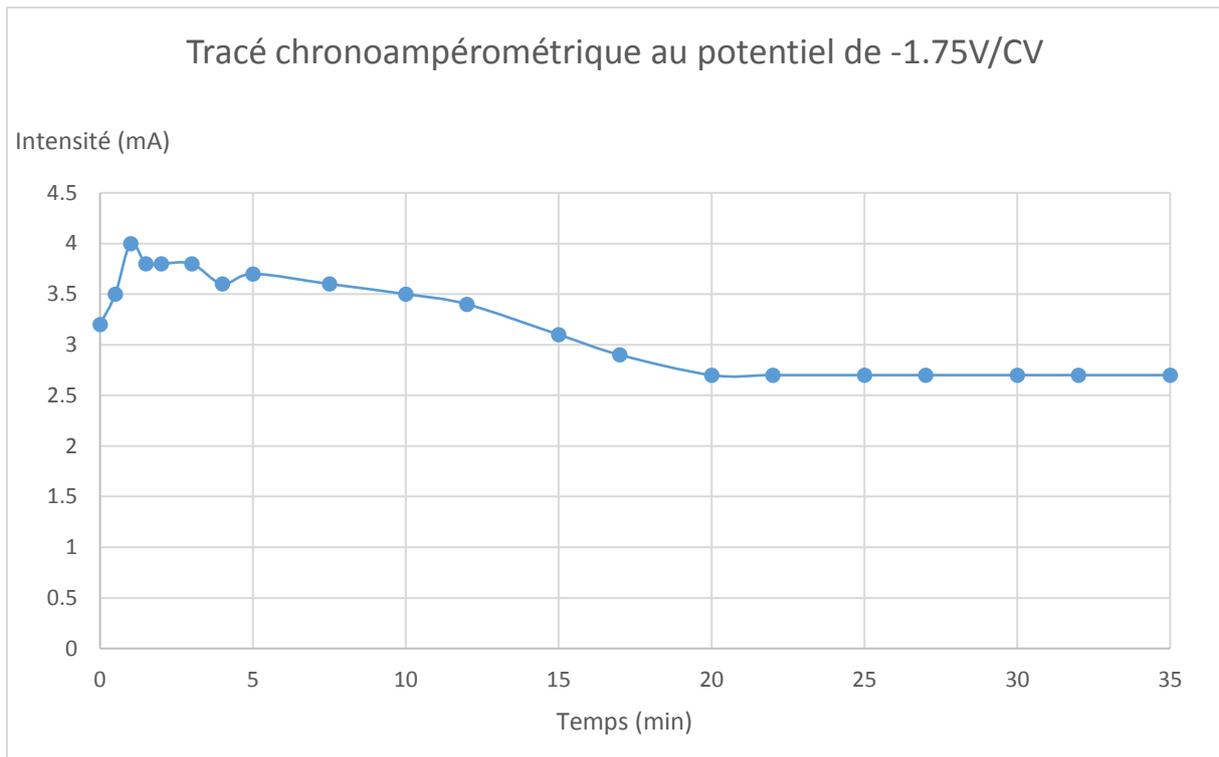


Figure 7 : Suivi de l'intensité du courant au cours du temps lors de la réduction d'une zone du sceau.

Après, une courte augmentation du courant de réduction correspondant à la mise sous polarisation du métal corrodé, on observe une diminution de l'intensité au cours du temps. A partir de 20 minutes, le tracé se stabilise. Le traitement est poursuivi 15 minutes de plus afin de s'assurer de la réduction complète des produits de corrosion. Nous pouvons donc considérer que le traitement est terminé au bout de 35 minutes (Fig. 8). Par comparaison, lors des précédents essais, le traitement semblait être terminé au bout de 40 minutes. Nous avons sans doute dans ce cas précis atteint la phase de stabilisation, en considérant que la couche de produits de corrosion était uniforme.

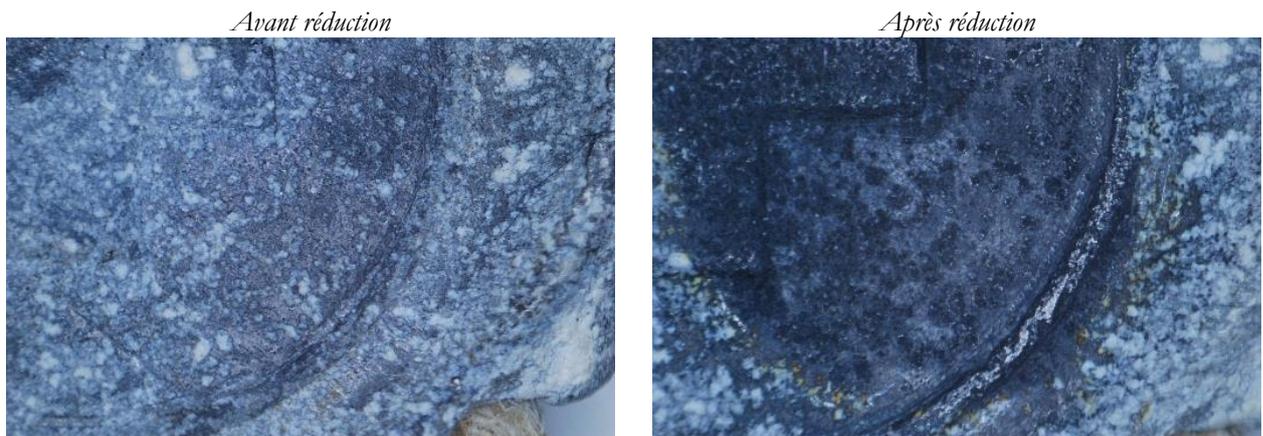


Figure 8 : Détail de la zone réduite avant et après traitement.

La méthode de suivi de l'intensité de réduction au cours du temps nous permet donc de déterminer la fin du traitement sans devoir régulièrement stopper la réduction en cours pour observer visuellement si tous les produits de corrosion sont réduits ou non, de limiter les manipulations et les rinçages intermédiaires supplémentaires du sceau qui peuvent altérer le métal résiduel. Ce protocole de suivi de l'intensité au cours du temps sera donc utilisé lors du traitement des sceaux en plomb.

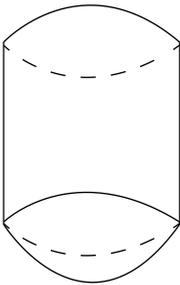
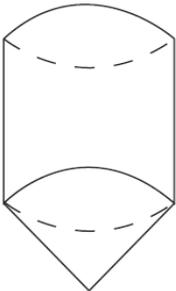
5. Découpe des tampons et modification de l'embout du Pleco

5.1 Découpe des tampons

Le tampon du Pleco, en mousse microporeuse de polyvinyle formale - PVFM, est taillé de telle façon qu'il s'adapte au mieux aux situations et au profil de l'objet.

Pour le traitement des sceaux, trois types principaux de tampons ont été utilisés :

- Profil arrondi pour les faces planes (Fig. 9 a))
- Profil en pointe pour les interfaces métal/lacs. Ce profil permet d'une part d'avoir des surfaces de réduction très petites, limitant les zones de sur-réduction avec celles déjà réduites au niveau de la tranche, et d'autre part de réduire les produits de corrosion présents dans les creux (Fig. 9 b) et c)).
- Profil concave pour la tranche. Cette forme permet d'épouser au maximum le profil du sceau, d'éviter les réductions multiples et les risques de sur-réduction. Le tampon recouvre entièrement la tranche sur toute sa longueur et son épaisseur entre les lacs (Fig. 9 d)). Bien qu'il dépasse de la tranche, aucun épanchement susceptible d'entraîner une fuite ou une coulée du liquide sur les faces n'a été relevé.

Profil du tampon	Schéma du tampon	Utilisation
Arrondi		
Pointe		

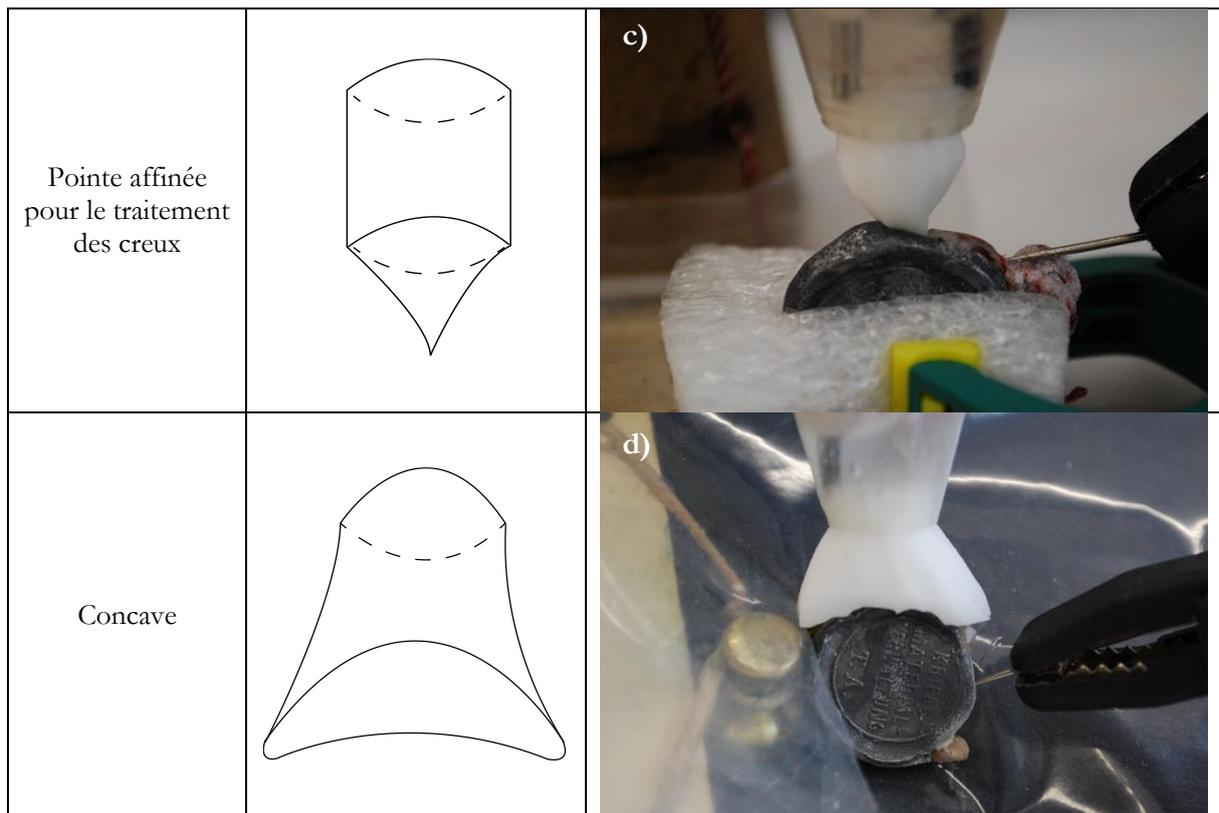


Figure 9 : Types de tampons utilisés et vue du tampon taillé en pointe avant et après mise en contact avec le sceau.

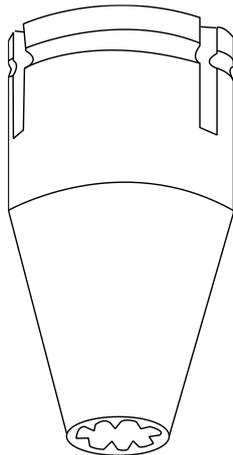
5.2. Modification de l'embout du Pleco

Le Pleco a été conçu comme un système modulaire. Ici, l'embout a été repensé de façon à pouvoir insérer un tampon du diamètre du sceau et ceci afin de réaliser une dernière réduction sur l'ensemble de la surface des faces principales du sceau en une seule fois (Figs. 10 et 11). Un embout d'un diamètre interne de 18 mm a ainsi été fabriqué. Comme cela sera démontré dans la suite de ce rapport, les résultats obtenus avec cet embout se sont avérés positifs.



Figure 10 : Vue du Pleco muni de l'embout de grand diamètre.

Embout « classique »



Nouvel embout

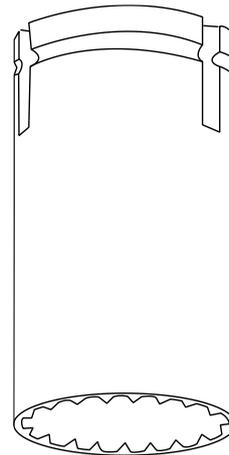


Figure 11 : les différents embouts du Pleco pour le traitement des sceaux en plomb.

Remarque: ce nouvel embout ne passait pas au niveau de la tête de piston à cause du joint O-ring inférieur de celle-ci. Ce dernier a donc été retiré. Ceci a cependant entraîné un problème d'extraction du fait du manque d'étanchéité. Elle a été corrigée en enroulant du ruban de téflon autour de la tête de piston.

6. Protocole de protection des lacs

En amont de tout traitement de la tranche et des interfaces métal/lacs, il est nécessaire de protéger ces derniers afin de minimiser les risques de dégradation des lacs par contact avec l'électrolyte. Le principe est alors d'imprégner ces derniers avec du cyclododécane appliqué à chaud sous binoculaire, afin de les isoler de l'électrolyte. Une imprégnation sur environ 1.5-2 cm, constituant la partie susceptible d'être en contact avec l'électrolyte ou le tampon, semble suffisante. L'élimination de ce produit se fait par la suite par sublimation à température ambiante. Les lacs en soie teintée doivent en plus être protégés à l'aide de paraffine. En effet, sans l'application de cette dernière, nous avons noté une coloration des lacs blancs en rouge par dégorgement des lacs de cette teinte.



Figure 12 : Lacs entrants du sceau du porte-bâtonnette imprégnés de cyclododécane.

Le protocole de protection des lacs est le suivant :

- Faire fondre du cyclododécane à environ 80°C (le cyclododécane fond à partir 60°C) dans un bécher en verre. Pour réduire la perte de chaleur, l'ouverture du bécher peut être partiellement couverte.
 - Couler des tiges de cyclododécane sur un film plastique, de préférence type Mélinex® pour pouvoir facilement les décoller. Les laisser refroidir.
 - Imprégner les lacs avec le cyclododécane en chauffant la tige à l'aide d'une spatule chauffante à environ 80°C. Ce travail doit être effectué sous binoculaire afin de s'assurer que toutes les fibres sont correctement imprégnées (Figs. 13 et 14).
- Attention !** Veiller à ne pas enrober les produits de corrosion de cyclododécane. S'il a été montré que la réduction se produit partiellement en dessous de celui-ci, le traitement est long et n'est pas optimal.
- Laisser le cyclododécane refroidir.

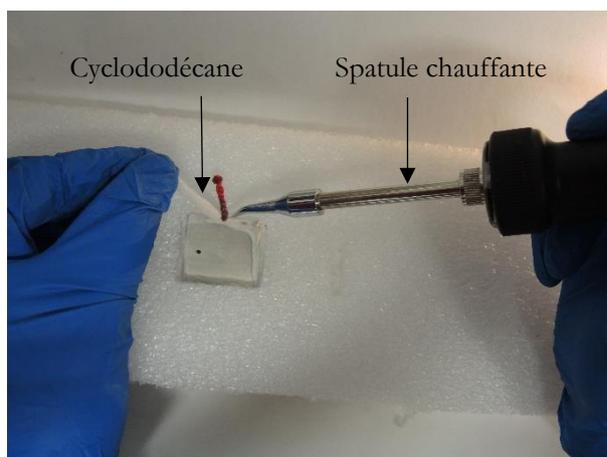


Figure 13 : Application du cyclododécane à l'aide d'une spatule chauffante sur un échantillon simulant un sceau.

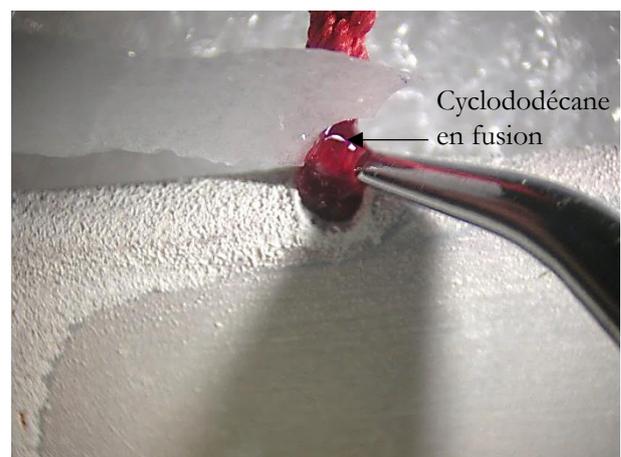


Figure 14 : Vue du cyclododécane en fusion en cours d'application sur un échantillon simulant un sceau.

Pour les lacs de soie teintée, comme nous avons pu le préciser, des étapes supplémentaires sont nécessaires pour une protection optimale :

- Faire fondre de la paraffine à environ 70°C (la paraffine fond à partir de 50°C) dans un bécher en verre.

- Couler des tiges de paraffine sur un film plastique, de préférence type Mélinex® pour pouvoir facilement les décoller. Les laisser refroidir.
- Appliquer une couche de paraffine sur les lacs préalablement imprégnés de cyclododécane à l'aide d'une spatule chauffante à environ 70°C. De même que pour l'application du cyclododécane, ce travail s'effectue sous binoculaire.
- Laisser durcir la paraffine.

II. Cas pratiques

1. Objectifs

Une fois le potentiel de réduction déterminé, le sceau sera traité localement. Du fait de la taille du tampon du Pleco, ce dernier sera déplacé plusieurs fois sur une même face et sur la tranche.

Les objectifs sont de déterminer lors des essais de traitement des différentes parties du sceau des quatre cas pratiques suivants :

- le temps de traitement nécessaire et les variations de cette durée pour chaque déplacement du Pleco sur les faces, sur la tranche et au niveau des interfaces métal/lacs
- le nombre de déplacements nécessaires à la réduction complète d'une face, de la tranche et des interfaces métal/lacs
- le temps de traitement nécessaire pour le traitement complet d'une face, de la tranche et des interfaces métal/lacs. Ce temps dépend du nombre de déplacements du pinceau et bien évidemment de la taille du sceau.
- les limites des possibilités de réduction avec le Pleco. .

2. Problématiques des différents objets

Le premier sceau étudié et rattaché au porte-baïonnette ne présente pas de problématique spécifique. En effet, dans la mesure où il s'agissait du premier essai, nous avons porté notre attention sur un cas simple : les lacs sont en chanvre non teinté et ceux entrants sont longs.

Les trois autres sceaux présentaient des problématiques différentes :

- sceau des pièces pour cycliste : le sceau est très proche de l'objet. L'accès au niveau des lacs entrants est donc particulièrement difficile.
- sceau de la courroie de tambour : il est rattaché à l'objet à l'aide de lacs en soie teintés. Le risque est donc le dégorgement des lacs rouges. Ceux entrants sont noués au sommet du sceau, de sorte qu'ils sont en contact avec la tranche de celui-ci. Cependant ils sont suffisamment longs pour que le sceau ne soit pas collé à la courroie.
- sceau de la pochette de munition : la fixation du sceau est ici similaire à celle de celui de la courroie mais la distance entre le sceau et l'objet est très courte. Les lacs sont quant à eux en chanvre.

En fonction du sceau traité, des adaptations du protocole de traitement seront nécessaires.

3. Cas pratique 1 : sceau du porte-baïonnette

3.1 Examen diagnostic

Le premier sceau sur lequel nous porterons notre attention est celui du porte-baïonnette pour cycliste (Fig. 15). Sa désignation exacte mentionnée sur son étiquette (Fig. 16) est : *Bajonnetachtasche für Radfahrer*.



Figure 15 : Porte-baïonnette.



Figure 16 : Etiquette du porte-baïonnette.

3.1.1. Description

L'objet est constitué d'une partie en forme trapézoïdale dont l'extrémité la plus large permet le passage d'une sangle ou d'une ceinture et présente une ouverture en demi-cercle. Sur cette première partie est cousu à l'extrémité la plus étroite, un système permettant le passage de la lame de la baïonnette. Enfin au-dessus est cousue une boucle. Sur la partie principale trapézoïdale est frappée l'inscription suivante : « A. Weltner / Bern ».

Le sceau de l'objet, rattaché à l'étiquette par des lacs en chanvre la traversant, porte sur une face la croix suisse (Fig.17) et sur la seconde, l'inscription (Fig.18) :

« Krieg
Material-Verwaltung
T.A. »



Figure 17 : Sceau, face croix (avant traitement).



Figure 18 : Sceau, face inscription (avant traitement).

3.1.2. Dimensions

Objet : L 19.4 x l 9.7 x h 2.8 cm

Sceau : ø 2.1 x h 0.5 cm

Lacs entrants : 8 cm

Lacs sortants : 0.1 cm

3.1.3. Matériaux

Les matériaux constitutifs de l'objet sont les suivants :

- Alliage de plomb (plomb avec un peu d'étain (2% en masse) et peut-être du chrome (composition déterminée par analyse par fluorescence des rayons X portable FRX))
- Cuir
- Chanvre
- Carton
- Encre noire.

3.1.4. Historique

Aucune date n'est mentionnée sur l'étiquette de l'objet. Néanmoins, ce type d'étiquette semble avoir été utilisé à la fin du XIX^e siècle par comparaison avec d'autres où une date est inscrite. Concernant l'histoire de la collection, nous n'avons pas de donnée précise sur la question, et ce notamment du fait de l'absence d'un inventaire. Les lieux et les conditions de conservation de l'objet n'ont pas pu être identifiés.

3.1.5. Constat d'état

Le sceau présente une couche de produits de corrosion de type carbonate de plomb, fine, uniforme et généralisée sur l'ensemble de la surface (Figs. 19 et 20).

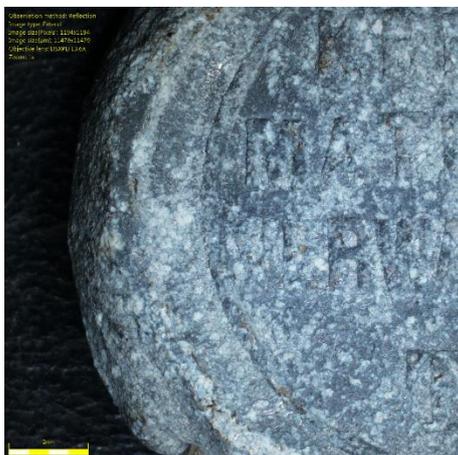


Figure 19 : Détail de la face inscription (avant traitement).



Figure 20 : Détail de la tranche au niveau du passage du lac sortant (avant traitement).

3.1.6. Diagnostic

Il est difficile de conclure quant à l'origine de l'altération du sceau sans connaître les conditions dans lesquelles l'objet a été conservé. Il est possible que l'émission d'acides organiques, responsable de la formation de carbonates de plomb, soit due au carton de l'étiquette de l'objet en contact avec le sceau, au cuir ou plus certainement aux matériaux en contact ou proches de l'objet lors de son stockage.

3.2 Définition des paramètres de traitement

La définition des paramètres de traitement a été réalisée dans un premier temps à l'aide du potentiostat. Le tracé voltammétrique obtenu (Fig. 22) ne nous permet pas ici de définir le potentiel de réduction des carbonates de plomb. En effet, le maximum du pic de réduction n'apparaît pas clairement. On observe environ 4 renflements sur le tracé qu'il est difficile d'interpréter.

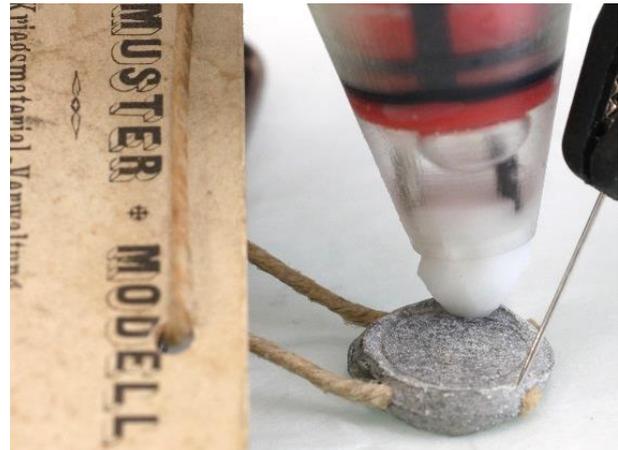


Figure 21 : Pleco sur le sceau lors de la voltammétrie.

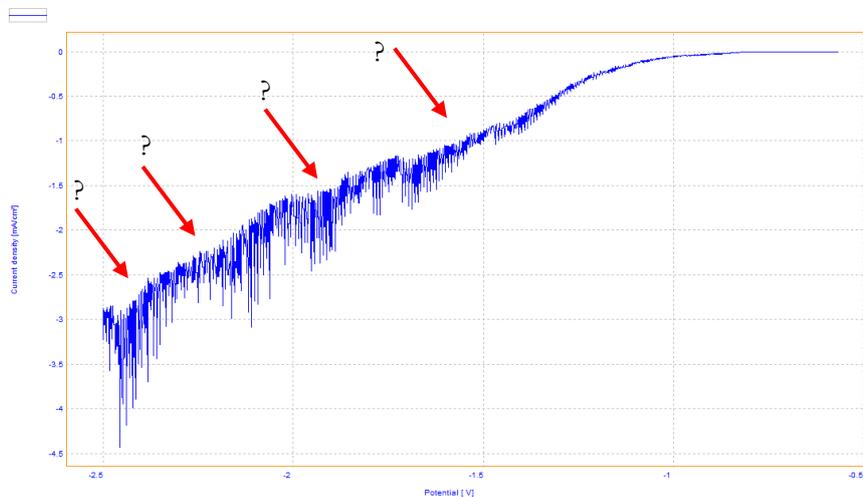


Figure 22 : Voltammétrie linéaire cathodique du sceau du porte-baïonnette. Solution : Na_2SO_4 0.1M, vitesse de balayage : 1mV/s .

Compte tenu du fait que le tracé voltammétrique ne permet de définir les paramètres de traitement, trois chronoampérométries à potentiels constants différents ont été appliquées sur trois zones distinctes durant 10 minutes (utilisation du montage avec l'alimentation stabilisée).

Essai au potentiel de -1.5V/CV sur zone corrodée 1: Ecorr autour de -0.55V/CV. Ce paramètre nous permet de nous assurer que le contact électrique via l'aiguille en acier est correct.

Temps (min)	Courant (mA)
0	2.5
0.5	2.5
1	2.5
1.5	2.7
2	2.7
2.5	2.6
3	2.6
4	2.4
5	2.4
7.5	2.1
10	1.9



L'intensité de réduction diminue continûment mais de manière lente (Fig. 23). Nous n'avons par ailleurs pas noté visuellement la réduction de produits de corrosion.

Essai au potentiel de -1.75V/CV sur zone corrodée 2: Ecorr autour de -0.60V/CV.

Temps (min)	Courant (mA)
0	4.2
0.5	4.0
1	3.9
1.5	3.8
2	3.8
2.5	3.8
3	3.7
4	3.7
5	3.6
7.5	3.3
10	3.4



Une nouvelle fois, l'intensité de réduction diminue continûment et plus rapidement que précédemment (Fig. 23). Quelques produits de corrosion réduits sont visibles en surface.

Essai au potentiel de -1.9V/CV sur zone corrodée 3: Ecorr autour de -0.51V/CV.

Temps (min)	Courant (mA)
0	4.2
0.5	4.4
1	4.3
1.5	4.4
2	4.3
2.5	4.3
3	4.2
4	4.2
5	4.1
7.5	3.7
10	3.6



De nouveau, l'intensité de réduction diminue continûment. La réduction ne semble cependant pas plus rapide qu'au potentiel de -1.75V/CV (Fig. 23). On note un début de réduction des produits de corrosion.

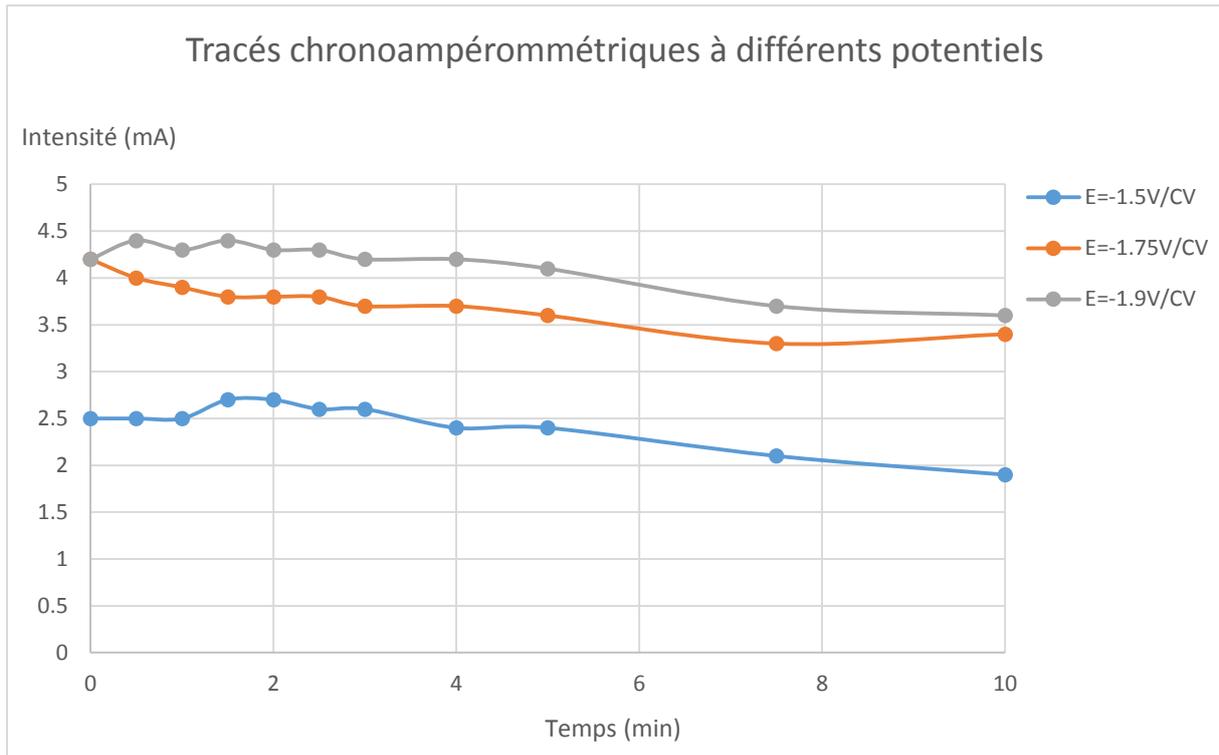


Figure 23 : Suivi de l'intensité de courant en fonction du temps du sceau à différents potentiels de réduction.

A la suite de ces essais, il a été convenu de traiter la pièce au potentiel de -1.75V/CV . Il ne semble en effet pas nécessaire de se placer au potentiel de -1.9V/CV car la réduction ne semble pas plus rapide et à -1.5V/CV , elle est plus lente.

3.3 Suivi chronoampérométrique de la réduction consolidante des carbonates de plomb

3.3.1. Traitement des faces du sceau

3.3.1.1. *Suivi du potentiel de corrosion*

Le tableau suivant présente pour les deux faces et en fonction de chaque zone traitée, le potentiel de corrosion mesuré lors du contact du Pleco sur la surface puis après 5 minutes.

	Face inscription (V/CV)		Face croix (V/CV)	
	0 min	5 min	0 min	5 min
Zone 1	-0.50	-0.37	-0.69	-0.42
Zone 2	-0.60	-0.43	-0.65	-0.47
Zone 3	-0.60	-0.42	-0.63	-0.45
Zone 4	-0.76	-0.49	-0.52	-0.46
Zone 5	-0.77	-0.52	-0.49	-0.39
Zone 6	-0.62	-0.51	-0.63	-0.42
Zone 7	-0.70	-0.51	-0.54	-0.45
Face entière	-0.53	-0.35	-0.59	-0.43

Au-delà du fait que le potentiel de corrosion croît au cours du temps ce qui semble indiquer le caractère inoffensif de la solution (phénomène de passivation), on note que pour la face inscription, le potentiel de

corrosion après 5 minutes varie entre -0.35 et -0.51 V/CV, tandis que celui de la face croix reste autour de -0.45 V/CV en moyenne. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur.

3.3.1.2. Traitement de la face inscription

La face inscription a été découpée en sept zones de traitement afin de réduire l'ensemble de la surface (Fig. 25). Le tampon utilisé présentait un profil arrondi, similaire à celui couramment utilisé avec le Pleco. Le sceau est placé à l'horizontal, sur la face qui n'est pas en cours de traitement.

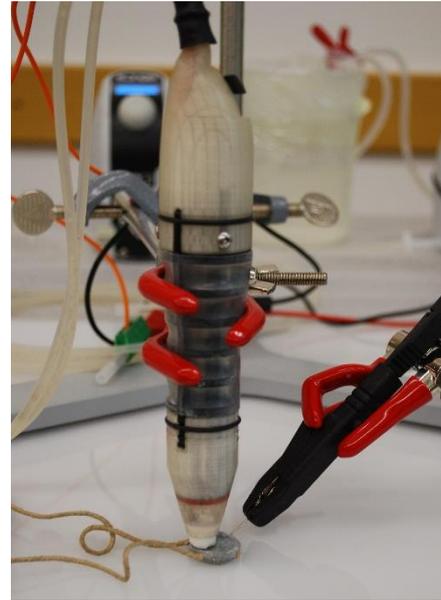
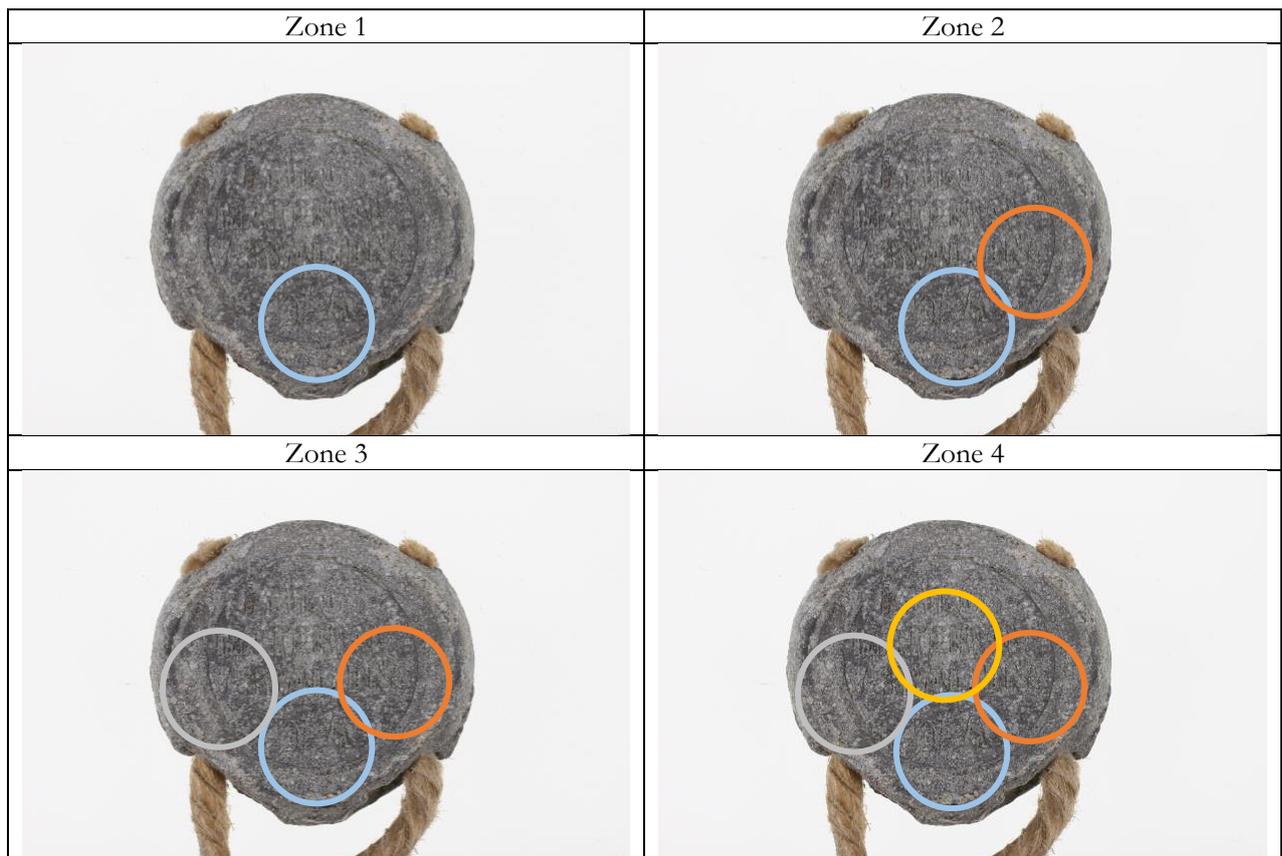


Figure 24 : Vue du Pleco en cours de traitement sur la face inscription.



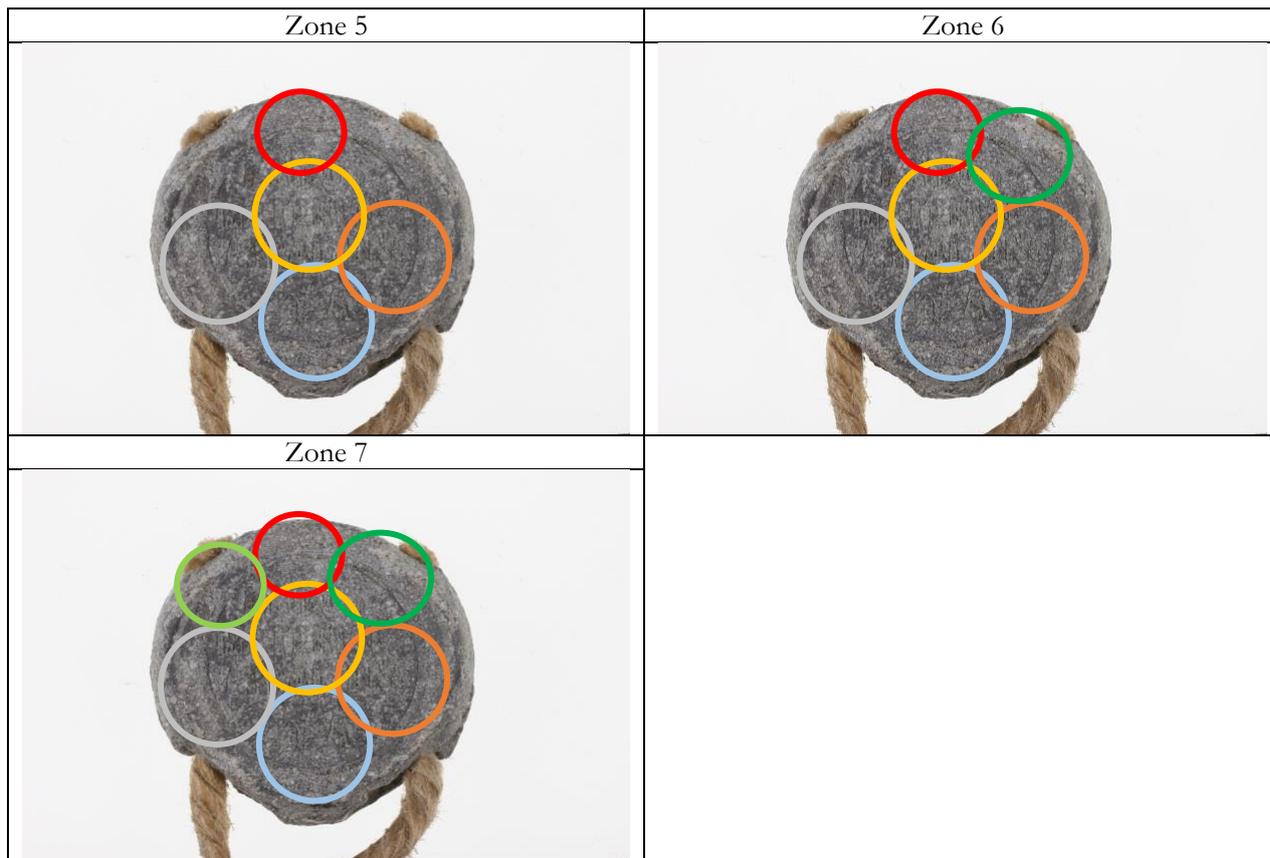


Figure 25 : Zones de réduction.

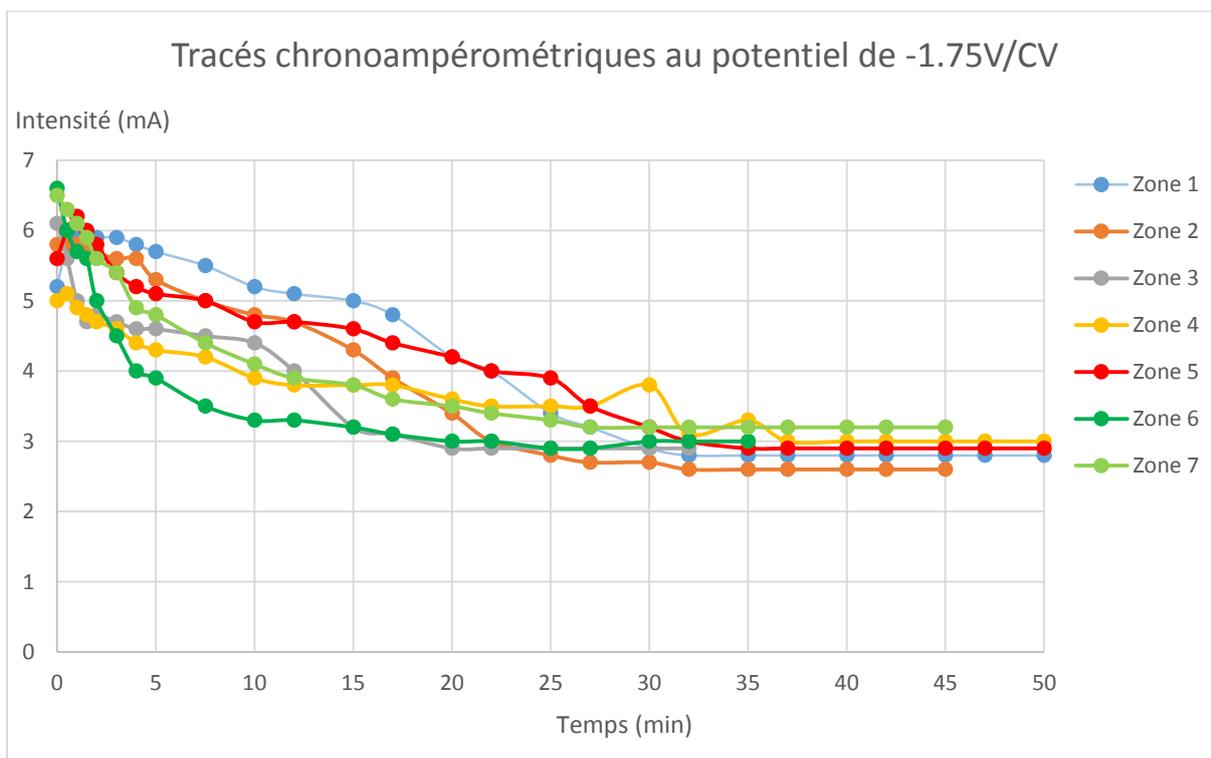


Figure 26 : Bilan du suivi de l'intensité de réduction en fonction du temps sur la face inscription.

A partir du suivi de l'évolution du courant en fonction du temps (Fig. 26), on constate qu'hormis dans le cas de la zone 6, la durée du traitement varie entre 45 et 50 minutes. L'intensité se stabilise à partir de 30-35 minutes. Le temps de traitement est donc assez uniforme sur la même face. Les variations peuvent venir des hétérogénéités de la strate de produits de corrosion et de la taille de la zone traitée. Au final, les intensités sont du même ordre de grandeur, comprises entre 2.6 et 3.2 mA. Il demeure en certains points quelques produits de corrosion non réduits. De plus, on note l'apparition de zones plus claires au niveau des superpositions de zones réduites (flèche rouge, Fig. 27). Celles-ci sont probablement dues à une sur-réduction.

Les photographies comparatives avant et après traitement sont données ci-dessous. Le suivi photographique de chaque zone après chaque réduction n'avait pas encore été mis en place.



Figure 27 : Photographies de détail de la face inscription avant et après traitement.

3.3.1.3. Traitement de la face croix

Tout comme précédemment, la face a été découpée en sept zones de traitements (Fig. 28).

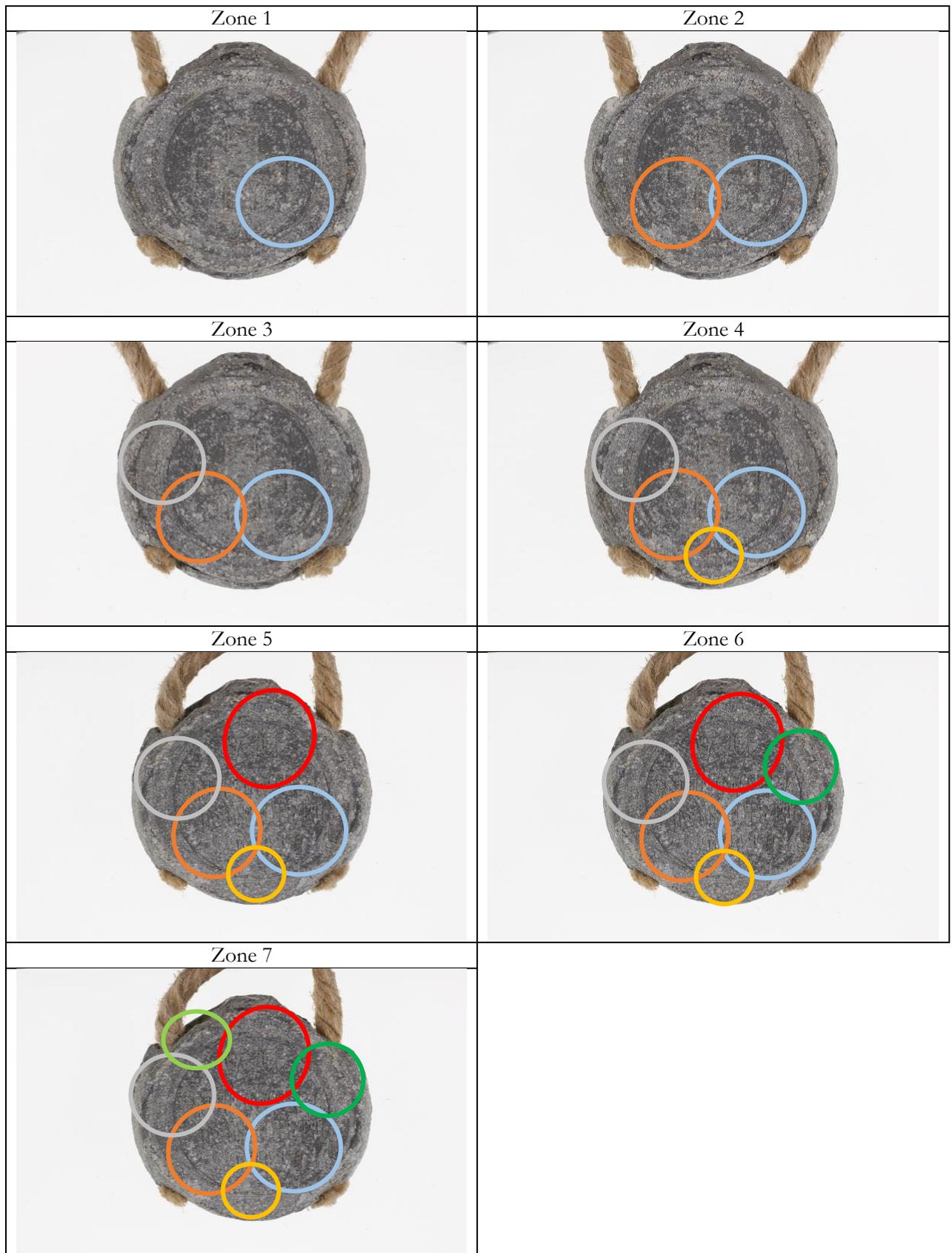


Figure 28 : Zones de réduction.

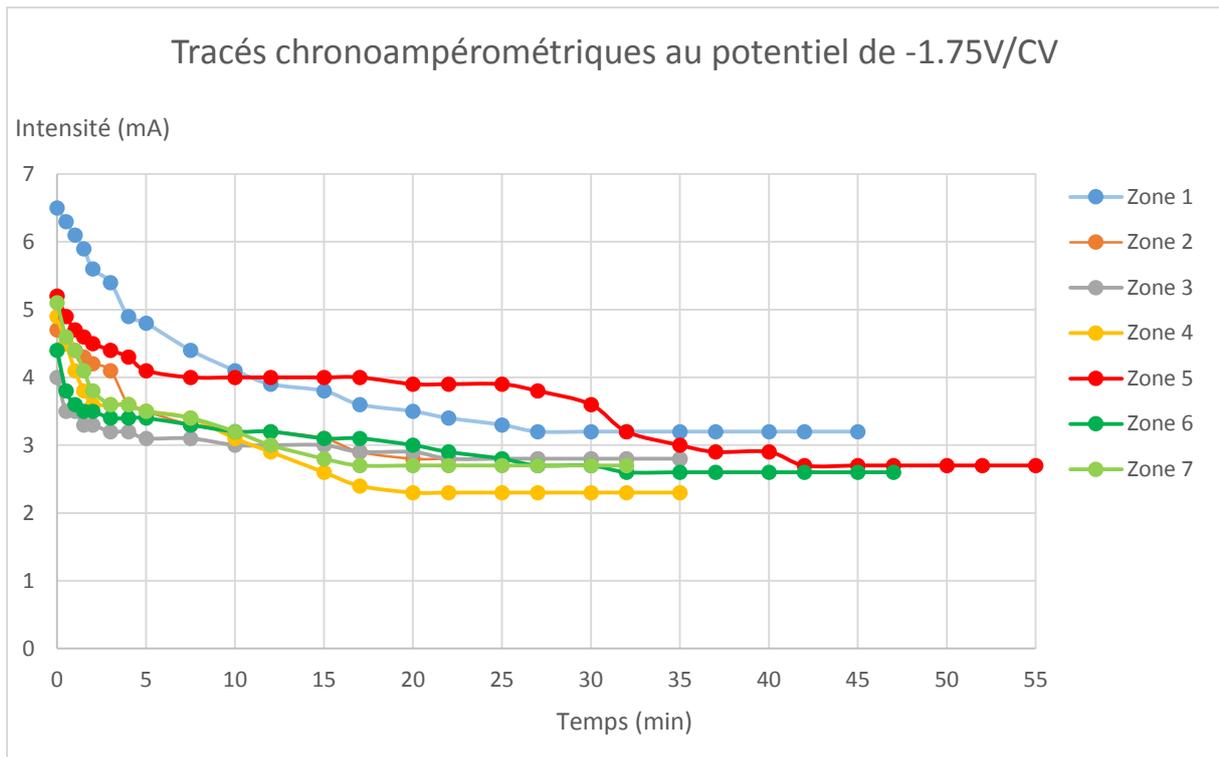
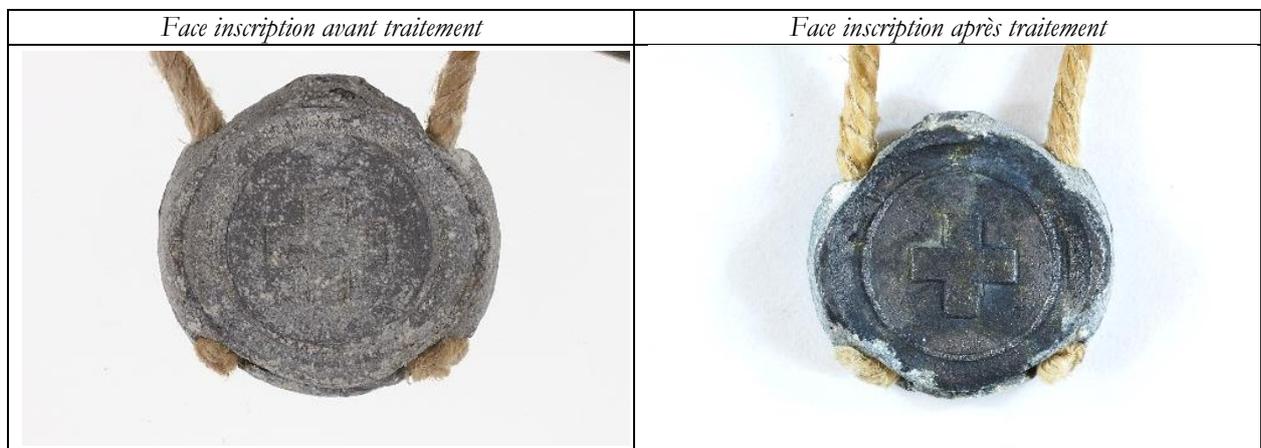
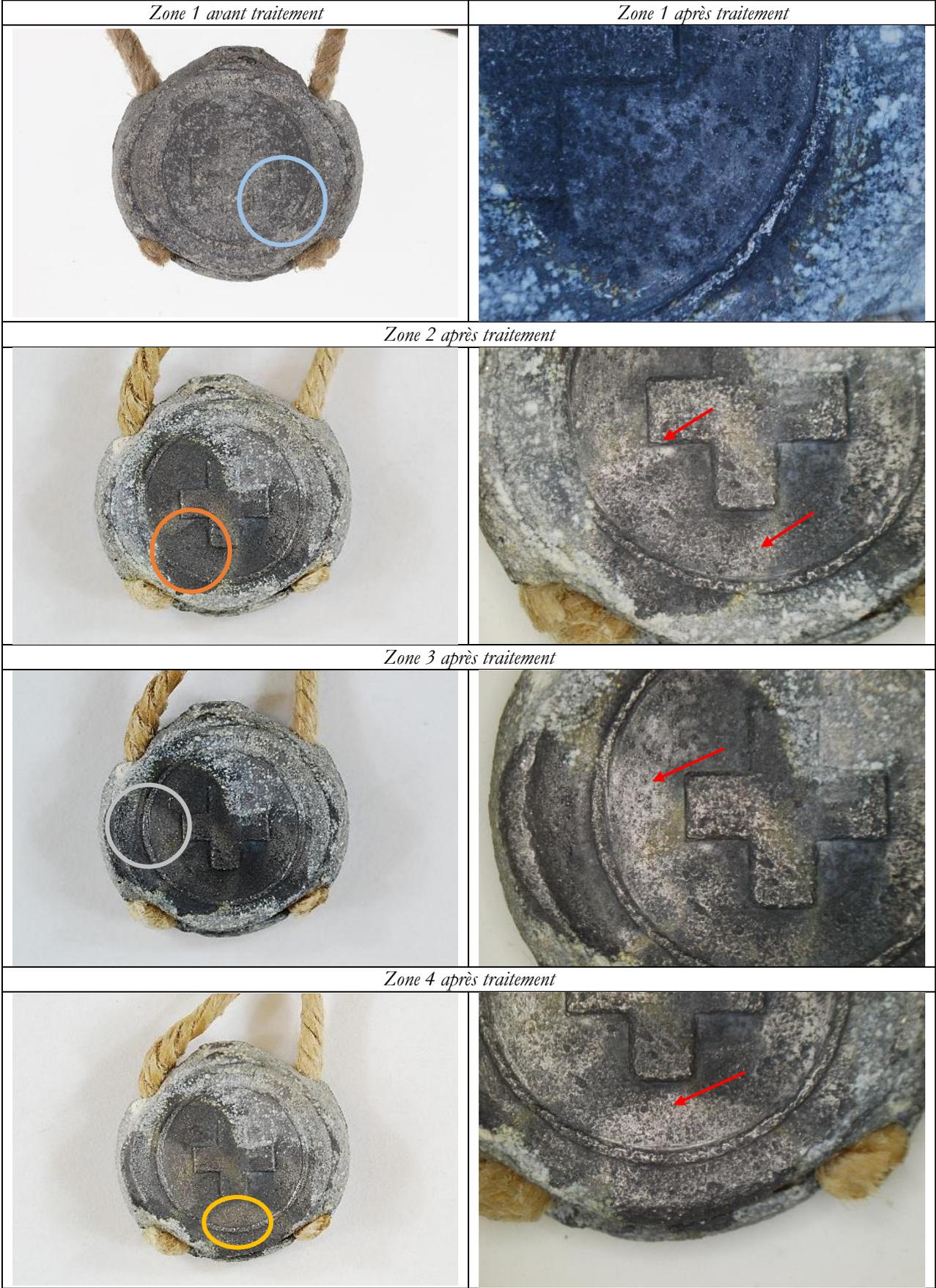


Figure 29 : Bilan du suivi de l'intensité de réduction en fonction du temps sur la face croix.

A partir du suivi de l'évolution du courant en fonction du temps (Fig. 29), on constate dans le cas de la face croix que les temps de traitement sont du même ordre de grandeur que ceux de la face inscription. L'intensité commence à se stabiliser entre 30 et 40 minutes en moyenne. Le temps de traitement est cependant moins uniforme que sur la face précédente. Les variations peuvent venir des hétérogénéités de la strate de produits de corrosion, de la taille de la zone traitée, mais également du fait que certaines zones recouvrent des surfaces précédemment réduites lors de voltammétries ou d'essais de traitement. Au final, les intensités sont du même ordre de grandeur (entre 2.3 et 3.2 mA) que celles de la première face traitée (entre 2.6 et 3.2 mA). Il demeure en certains points quelques produits de corrosion non réduits. On retrouve de nouveau la présence de zones plus claires dues à une sur-réduction au niveau des superpositions (flèche rouge, Fig. 30).

Le suivi photographique de la réduction des produits de corrosion de la face croix est présenté ci-dessous.





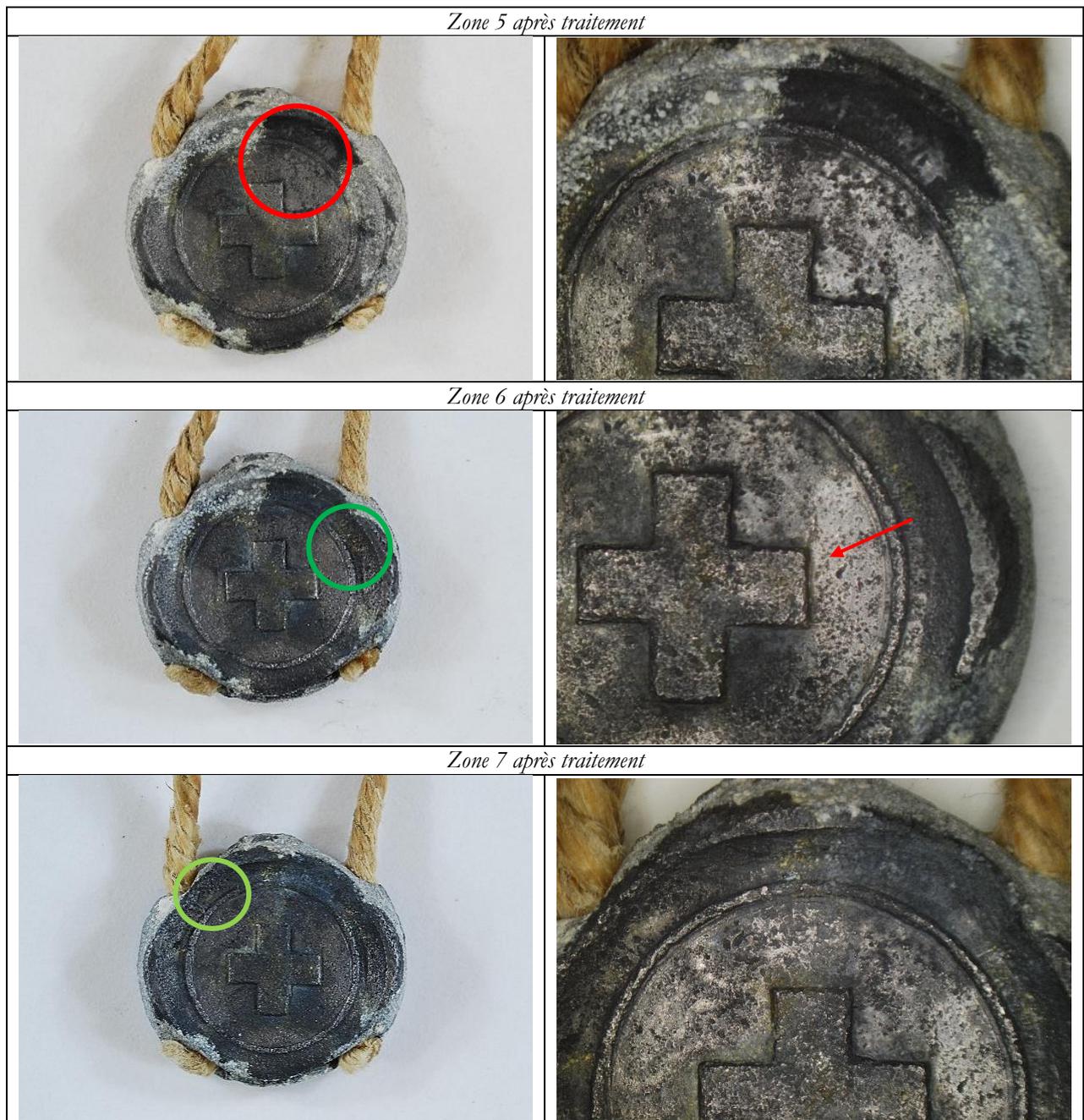


Figure 30 : Suivi photographique des zones réduites de la face croix au cours du temps.

3.3.1.4. Traitement final des deux faces

Le sceau du porte-baïonnette a donc été entièrement traité à l'aide du Pleco. Au niveau des deux faces, des produits de corrosion non réduits sont encore présents car du fait de la taille et de la forme du tampon utilisé, il était difficile de tout traiter. De plus, on peut noter une hétérogénéité de surface provoquée par la juxtaposition des zones de traitement.

Afin d'homogénéiser ces surfaces, celles-ci ont été traitées avec l'embout de grand diamètre afin de recouvrir entièrement la surface.

En amont du traitement, les lacs entrants et sortants ont été protégés à l'aide de cyclododécane afin de limiter les risques d'infiltration de l'électrolyte.

La réduction a été menée au potentiel de $-1.5V/CV$, selon les recommandations de Christian Degriigny. Compte tenu en effet de la faible quantité de produits de corrosion restants et du fait que nous nous trouvons sur une surface presque entièrement traitée, il n'était pas nécessaire d'induire des risques de sur-réduction en se plaçant à un potentiel trop élevé.

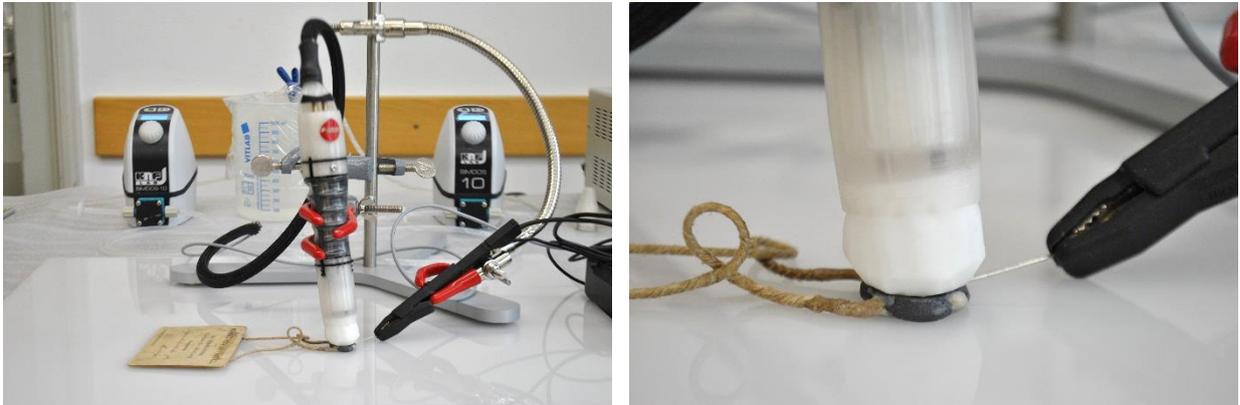


Figure 31 : Vue du Pleco en cours de traitement sur la face croix du sseau du porte-baïonnette.

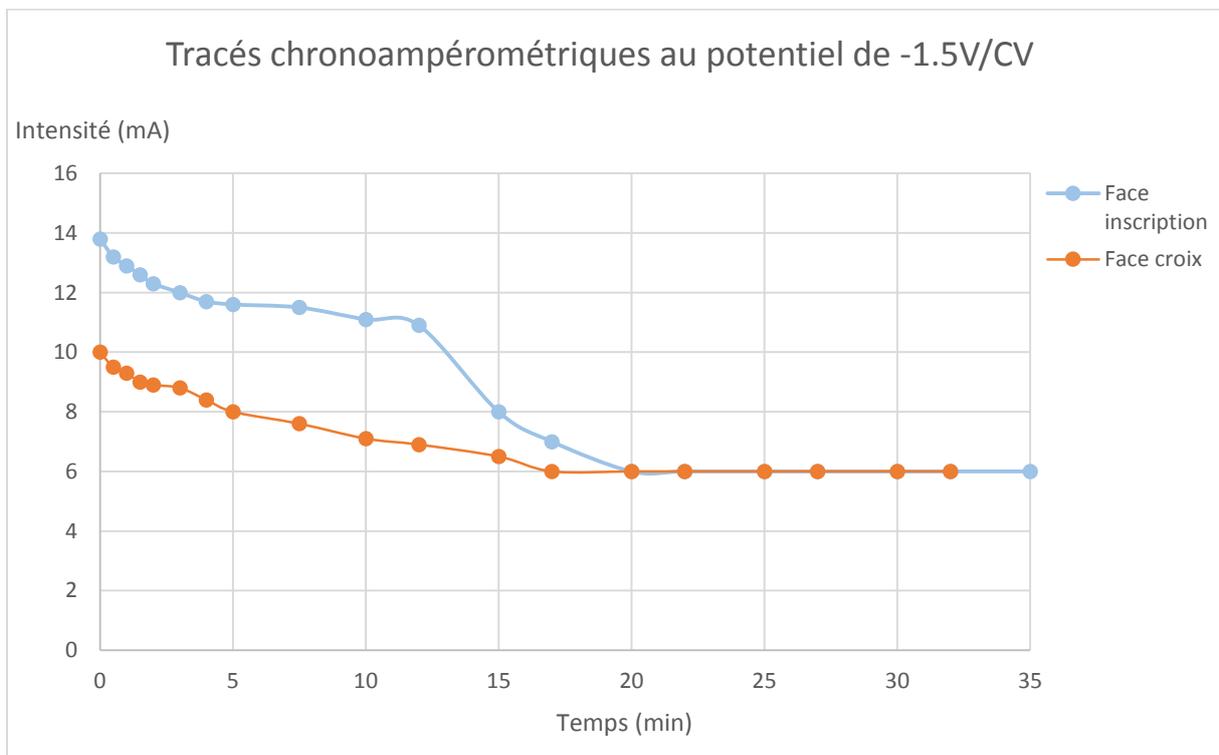


Figure 32 : Bilan du suivi de l'intensité de réduction au cours du temps sur les deux faces principales du sseau du porte-baïonnette.

Les deux faces présentent des temps de traitement très proches et courts, compris entre 32 et 35 minutes. Ceci est dû au fait qu'il reste très peu de produits de corrosion à réduire en surface. De plus les intensités finales de réduction sont identiques, égales à 6 mA.

On constate que l'ensemble des produits de corrosion est réduit et que la surface est plus homogène. Les taches provoquées par des sur-réductions se sont atténuées.

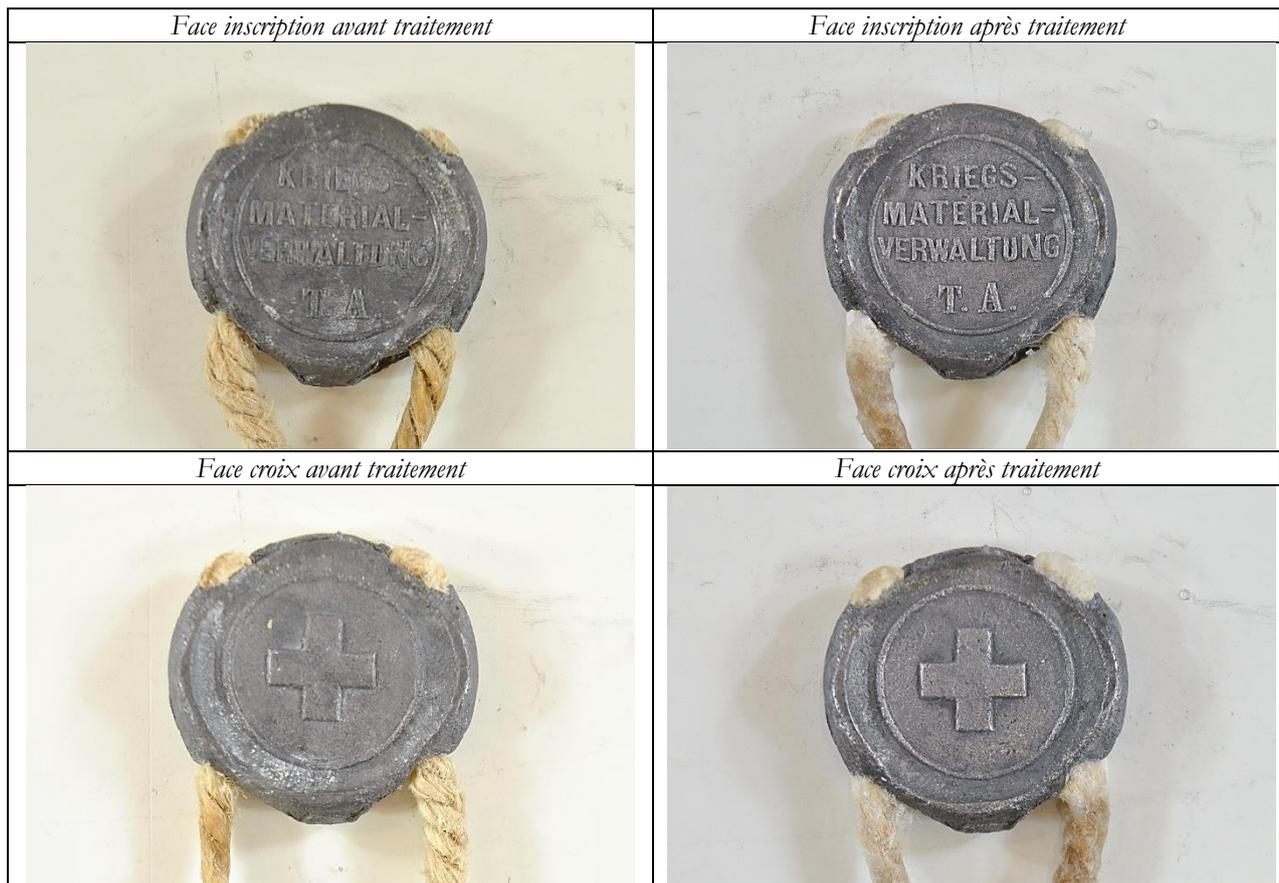


Figure 33 : Vues du sceau après homogénéisation de la surface avec le Pleco muni de l'embout de grand diamètre.

3.3.1.5. Conclusion

Ainsi, le temps de traitement pour chaque zone sur les deux faces est variable mais reste compris entre 35 et 50 minutes. Ces variations sont principalement dues à des différences au niveau de la strate de produits de corrosion et de la taille de la surface traitée. Deux journées de travail sont nécessaires pour traiter les deux faces du sceau. Le temps aurait pu être raccourci si nous avions dès le départ utilisé le tampon plus large.

Ces premiers essais montrent qu'il serait nécessaire de limiter les superpositions de réduction afin d'éviter les problèmes de sur-réduction en certaines zones. En appliquant cette approche, il reste donc quelques produits de corrosion qui ne seront pas réduits.

En outre, les premiers essais de traitement avec l'embout de grand diamètre se sont avérés très positifs. Ils ont en effet permis une homogénéisation de la surface. Ceci montre également les nouvelles possibilités d'utilisation du Pleco et les modifications qui peuvent être réalisées.

3.3.2. Traitement de la tranche du sceau

3.3.2.1. *Suivi du potentiel de corrosion*

Le potentiel de réduction est, comme pour les faces, suivi sur les quatre sections de la tranche du sceau. Pour rappel, le tableau récapitulatif des valeurs obtenues sur les deux faces est donné.

	0 min (V/CV)	5 min (V/CV)
Tranche 1	-0.49	-0.32
Tranche 2	-0.60	-0.40
Tranche 3	-0.69	-0.42
Tranche 4	-0.64	-0.45

	Face inscription (V/CV)		Face croix (V/CV)	
	0 min	5 min	0 min	5 min
Zone 1	-0.50	-0.37	-0.69	-0.42
Zone 2	-0.60	-0.43	-0.65	-0.47
Zone 3	-0.60	-0.42	-0.63	-0.45
Zone 4	-0.76	-0.49	-0.52	-0.46
Zone 5	-0.77	-0.52	-0.49	-0.39
Zone 6	-0.62	-0.51	-0.63	-0.42
Zone 7	-0.70	-0.51	-0.54	-0.45

On constate que le potentiel de corrosion obtenu au niveau des sections de la tranche est proche de celui des faces. On note néanmoins que dans le cas de la tranche 1, le potentiel prend des valeurs plus élevées que ce qui a jusqu'alors été relevé.

3.3.2.2. *Traitement de la tranche*

La tranche du sceau a été découpée en quatre parties correspondant aux sections entre différents lacs (Fig. 34). Le sceau est placé à la verticale, sur la tranche opposée à celle qui est en traitement (Fig. 35). Les lacs sont quant à eux protégés à l'aide de cyclododécane.

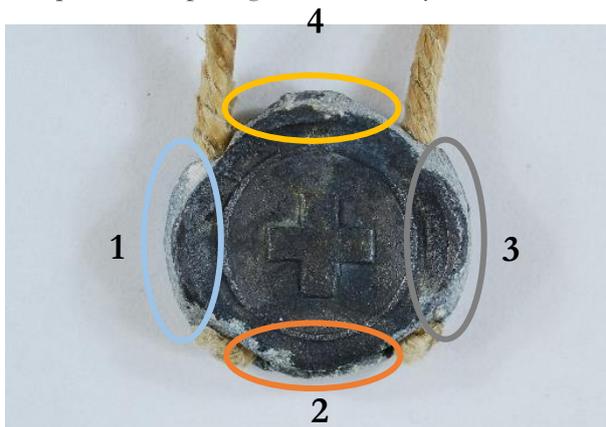


Figure 34 : Zones de réduction.



Figure 35 : Vue du Pleco en cours de traitement sur la tranche du sceau.

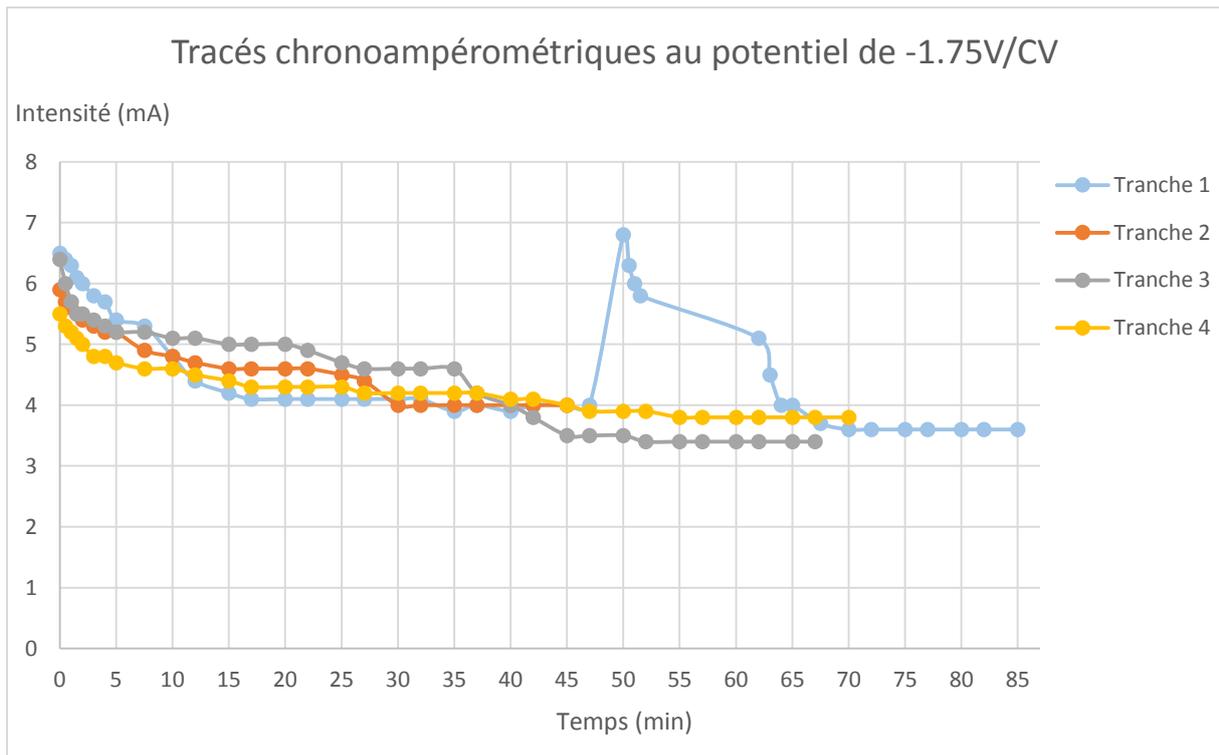


Figure 36 : Bilan du suivi de l'intensité de réduction en fonction du temps sur la tranche.

Le temps de réduction des différentes sections de la tranche est assez variable. Pour la première, nous avons constaté que l'intensité de réduction se stabilisait à partir de 30 minutes. Afin de s'assurer de la réduction complète des produits de corrosion, le traitement a été poursuivi 15 minutes. Cependant, au terme de cette réduction, des produits de corrosion demeuraient en surface. Une seconde polarisation sur la même zone durant 25 minutes a permis la réduction complète des carbonates de plomb. Le temps de traitement des sections 3 et 4 est assez similaire. La réduction de la seconde section est plus courte, mais il s'agit de la surface la moins étendue.

Si les produits de corrosion situés au niveau des interfaces métal/lacs étaient en contact avec le tampon, ceux-ci ont été réduits au plus proche des lacs. Ils demeurent néanmoins certaines zones de la tranche et les creux au niveau des lacs entrants qui n'ont pas été réduits (Fig. 37).



Figure 37 : Reste de produits de corrosion au niveau des interfaces.



Figure 38 : Suivi photographique des zones de la tranche au cours du temps.

3.3.2.3. Conclusion

La forme du tampon semble adaptée à la réduction des produits de corrosion se situant sur la tranche du sceau. Il est en effet possible de traiter en une seule fois chaque section et de réduire les produits de corrosion au plus proche des lacs. Aucune décohésion au niveau de ceux-ci conduisant à l'infiltration de l'électrolyte n'a été relevée. On constate, hormis dans le cas de la tranche 2 que le temps de réduction est relativement long. Ceci peut provenir du fait que les zones réduites sont de plus grandes dimensions que celles des deux faces traitées précédemment.

Une journée de travail est nécessaire pour réduire la tranche du sceau.

3.3.3. Traitement des interfaces métal/lacs

3.3.3.1. *Suivi du potentiel de corrosion*

Le potentiel de corrosion est, comme pour les faces et la tranche, suivi au niveau des zones des quatre interfaces métal/lacs du sceau. Pour rappel, les tableaux récapitulatifs des valeurs obtenues sur les deux faces et la tranche sont donnés.

	0 min (V/CV)	5 min (V/CV)
Interface lacs entrants 1	-0.46	-0.35
Interface lacs entrants 2	-0.60	-0.36
Interface lacs sortants 1	-0.46	-0.35
Interface lacs sortants 2	-0.48	-0.41

	Face inscription (V/CV)		Face croix (V/CV)	
	0 min	5 min	0 min	5 min
Zone 1	-0.50	-0.37	-0.69	-0.42
Zone 2	-0.60	-0.43	-0.65	-0.47
Zone 3	-0.60	-0.42	-0.63	-0.45
Zone 4	-0.76	-0.49	-0.52	-0.46
Zone 5	-0.77	-0.52	-0.49	-0.39
Zone 6	-0.62	-0.51	-0.63	-0.42
Zone 7	-0.70	-0.51	-0.54	-0.45

	0 min (V/CV)	5 min (V/CV)
Tranche 1	-0.49	-0.32
Tranche 2	-0.60	-0.40
Tranche 3	-0.69	-0.42
Tranche 4	-0.64	-0.45

On constate que le potentiel de corrosion après 5 minutes présente des valeurs légèrement plus élevées que celles mesurées pour les faces et la tranches. Celles-ci restent néanmoins dans le même ordre de grandeur.

3.3.3.2. Traitement des interfaces

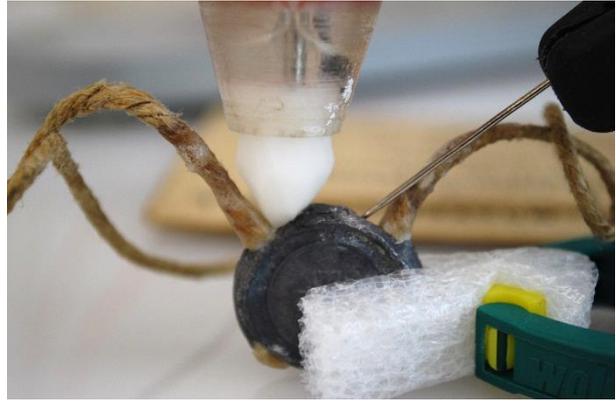


Figure 39 : Vue du Pleco en cours de traitement sur l'interface des lacs entrants.

Interface lacs entrants 1

Cette interface a été découpée en trois zones (Fig. 40).

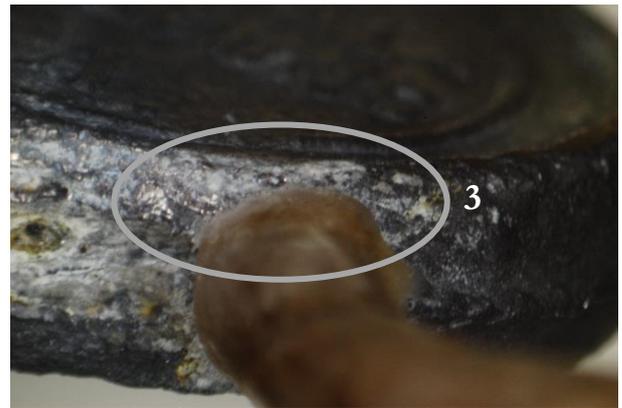
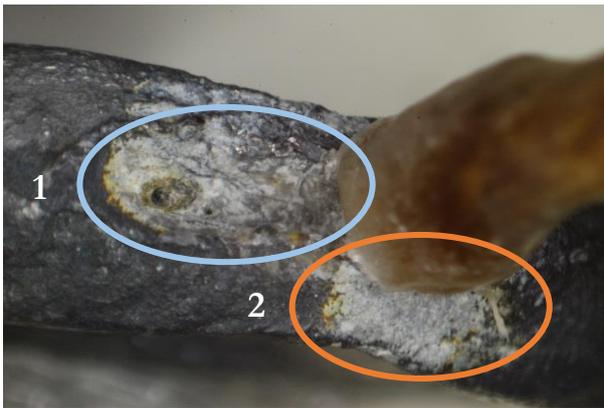


Figure 40 : Zones de réduction.

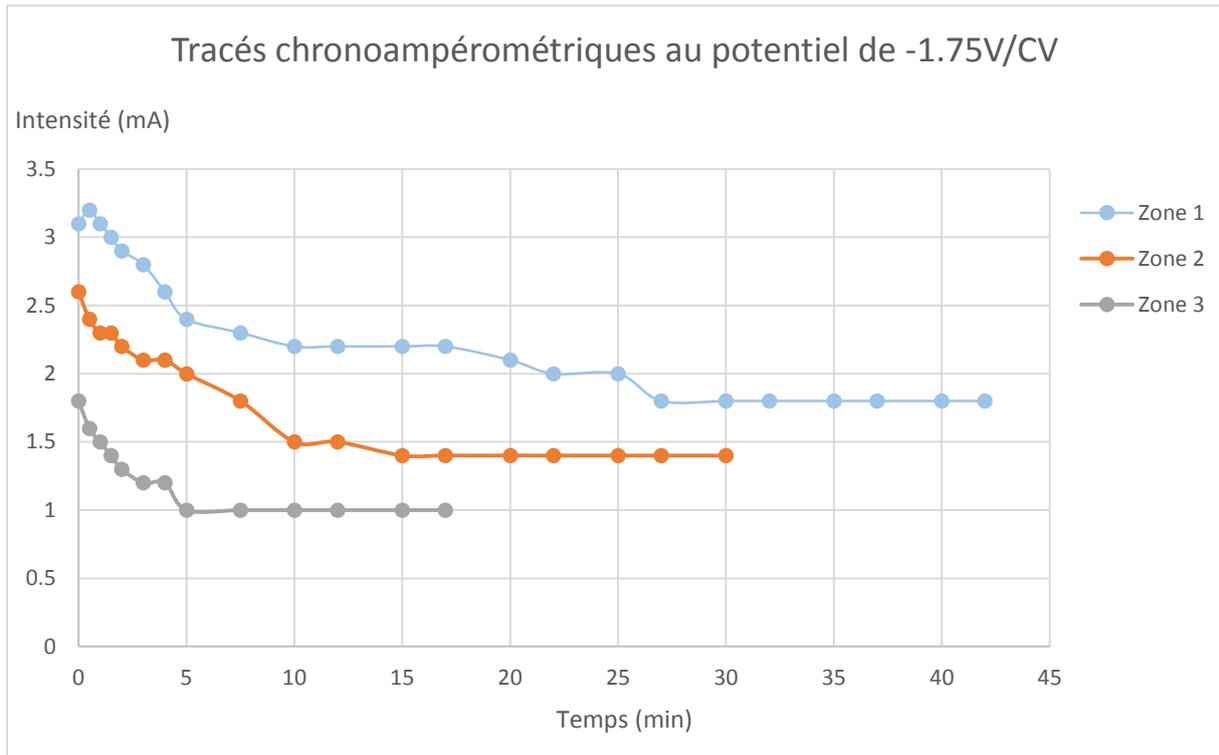
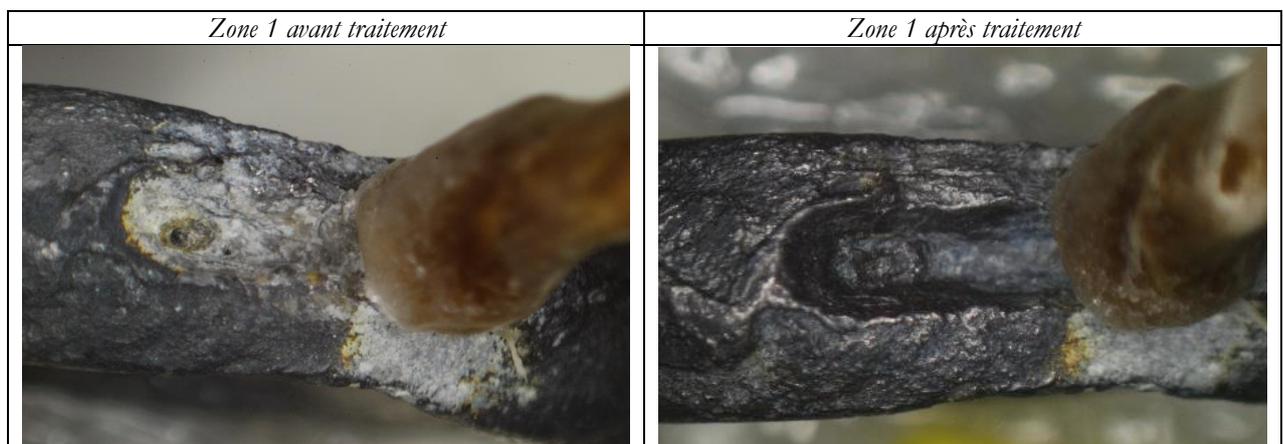


Figure 41 Bilan du suivi de l'intensité de réduction en fonction du temps sur la première interface des lacs entrants.

Les temps de traitement varient en fonction des zones considérées (Fig. 41). Ceci vient du fait que celles-ci n'ont pas toutes la même aire. L'intensité finale est plus basse (entre 1 et 1.8 mA) que lors des précédentes réductions où elle était en moyenne de 3 mA. Ceci vient également du fait que les zones traitées sont plus petites. Pour pouvoir comparer les résultats obtenus, nous devrions travailler en densité de courant, en tenant compte de l'aire de la surface traitée, et non en courant.

Dans la première zone, l'intensité se stabilise à partir de 27 minutes, dans la seconde à partir de 15 minutes, et dans la dernière à partir de 5 minutes. La zone 3 était de taille très réduite et présentait peu de produits de corrosion.

Aucune décohésion au niveau des lacs, conduisant à une infiltration de l'électrolyte, n'a été relevée. Les produits de corrosion sont réduits au plus proches de ceux-ci. De plus contrairement au cas des deux faces, aucune sur-réduction n'a été observée.



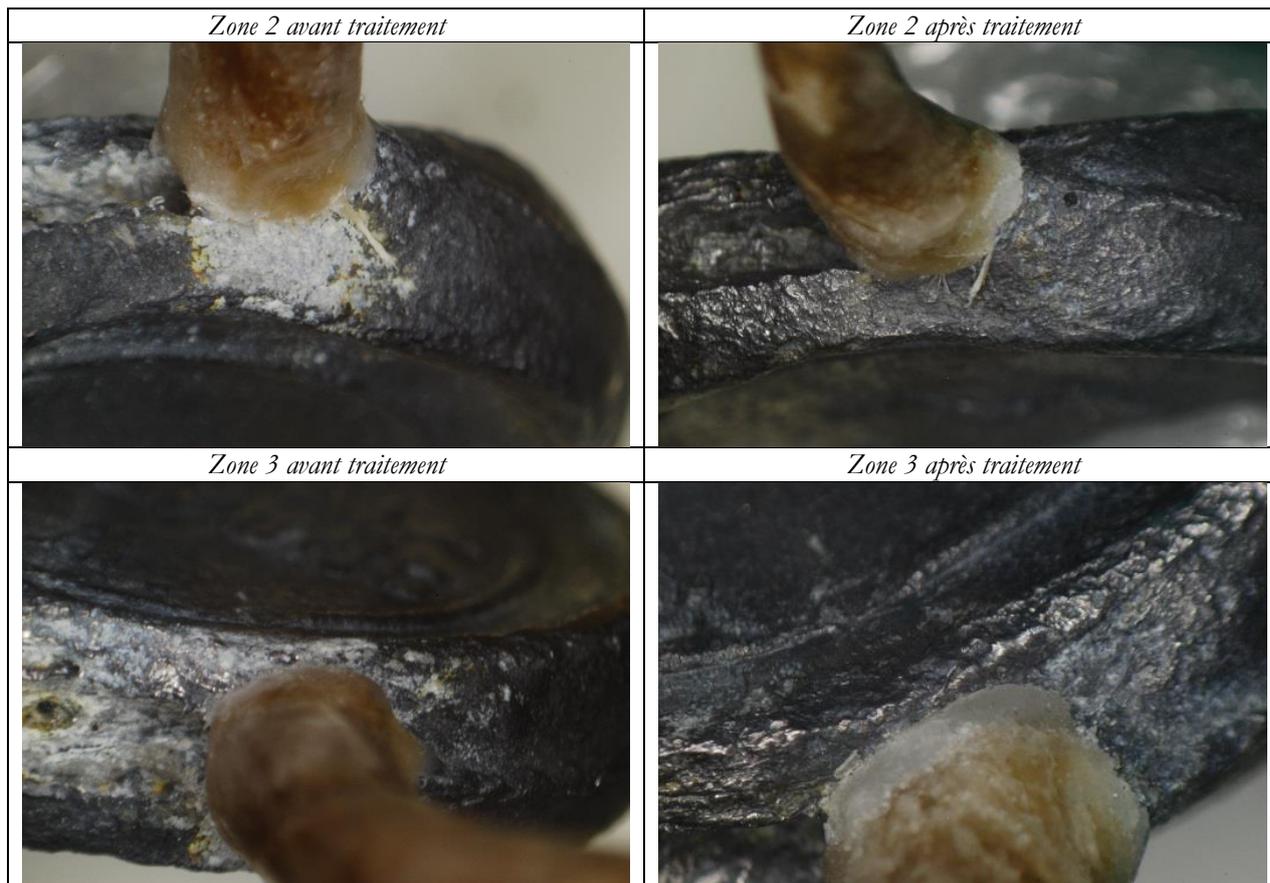


Figure 42 : Suivi photographique des zones réduites au niveau de la première interface des lacs entrants au cours du temps.

Interfaces lacs entrants 2

Cette interface a été découpée en trois zones (Fig.33).

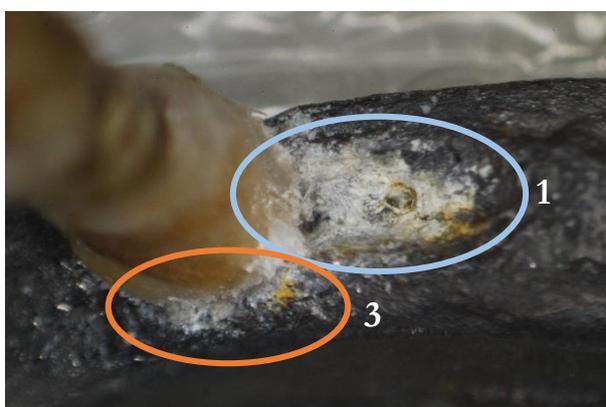


Figure 43 : Zones de réduction.

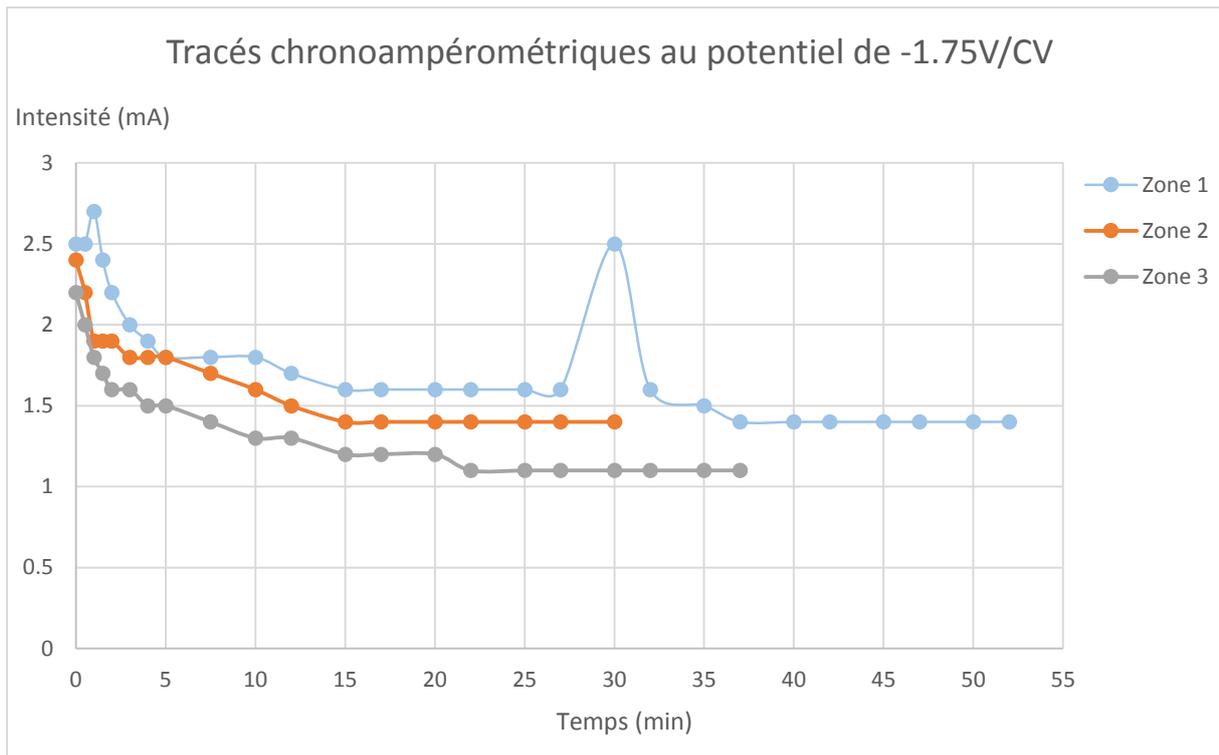


Figure 44 : Bilan du suivi de l'intensité de réduction en fonction du temps sur la seconde interface des lacs entrants.

On constate dans le cas de la zone 1, correspondant au creux dans lequel se trouve le lac entrant, que l'intensité se stabilise à partir de 15 minutes. La réduction a alors été poursuivie 15 minutes de plus pour s'assurer de la réduction complète des produits de corrosion. Or après 30 minutes, il demeurait des carbonates de plomb au fonds du creux. Le tampon dont la pointe était affinée a alors été utilisée afin d'aller au plus profond du creux et de remplir ce dernier d'électrolyte (Fig. 45). La réduction s'est alors poursuivie durant 25 minutes de plus durant lesquelles l'intensité a décré et nous avons constaté une réduction de la plus grande partie des produits de corrosion. Il en reste quelques un au fond du creux. Néanmoins nous pouvons nous demander du fait de la tension de surface de l'eau, si la solution parvient à mouiller jusqu'au fond.



Figure 45 : Vue du tampon taillé en pointe affiné pour le traitement des creux.

Dans le cas de la zone 2 et 3, l'intensité se stabilise respectivement à partir de 15 et 22 minutes. Le traitement a été poursuivi 15 minutes de plus.

Les intensités finales sont très proches les unes des autres (entre 1.2 et 1.4 mA). Elles sont également du même ordre de grandeur que pour la première interface (entre 1 et 1.8 mA).

Aucune décohéssion au niveau des lacs, conduisant à une infiltration de l'électrolyte, n'a été relevée. Les produits de corrosion sont réduits au plus proches de ceux-ci.

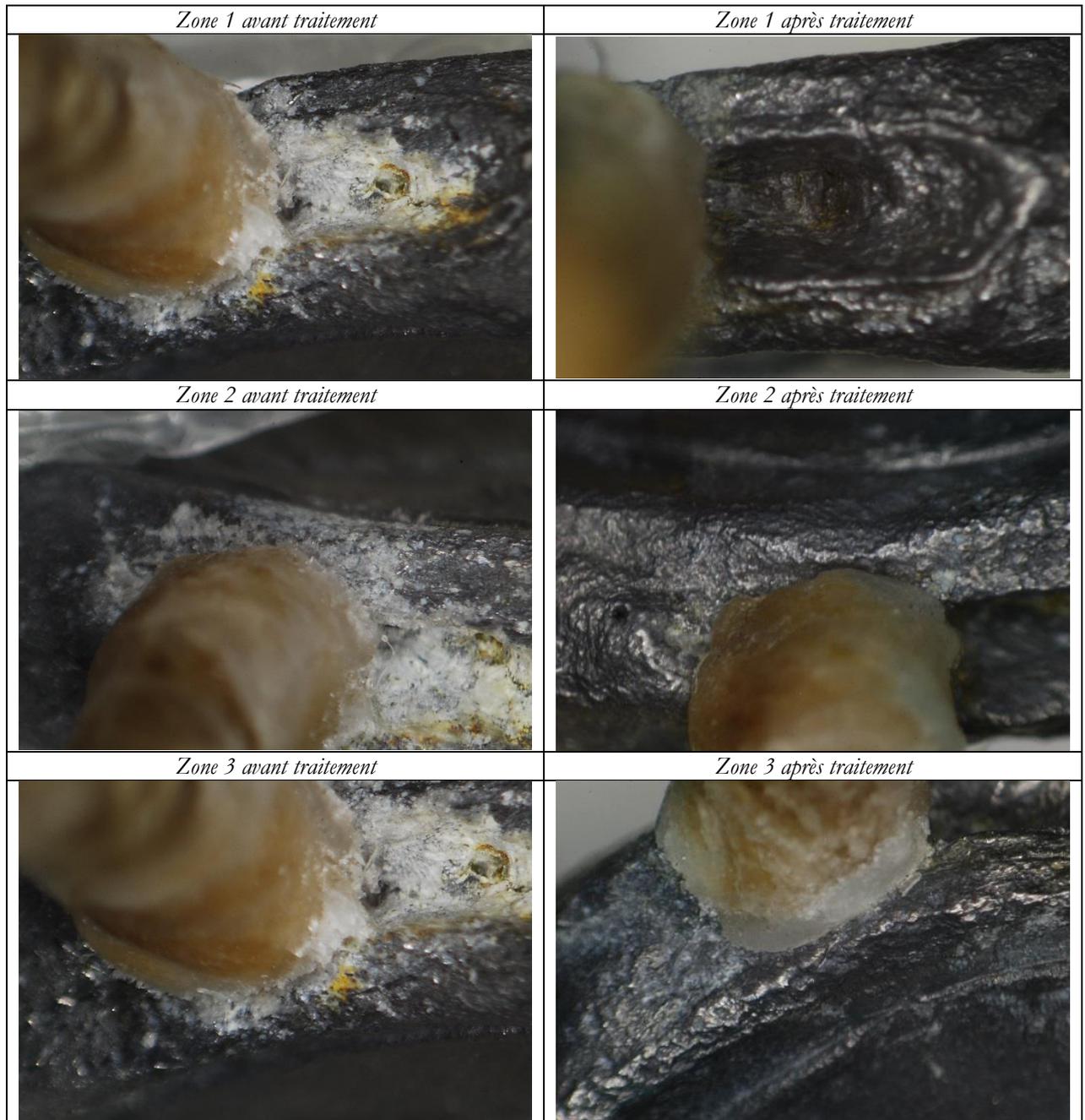


Figure 46 : Suivi photographique des zones réduites au niveau de la seconde interface des lacs entrants au cours du temps.

Interface lacs sortants 1

Cette interface a été découpée en quatre zones (Fig.47).



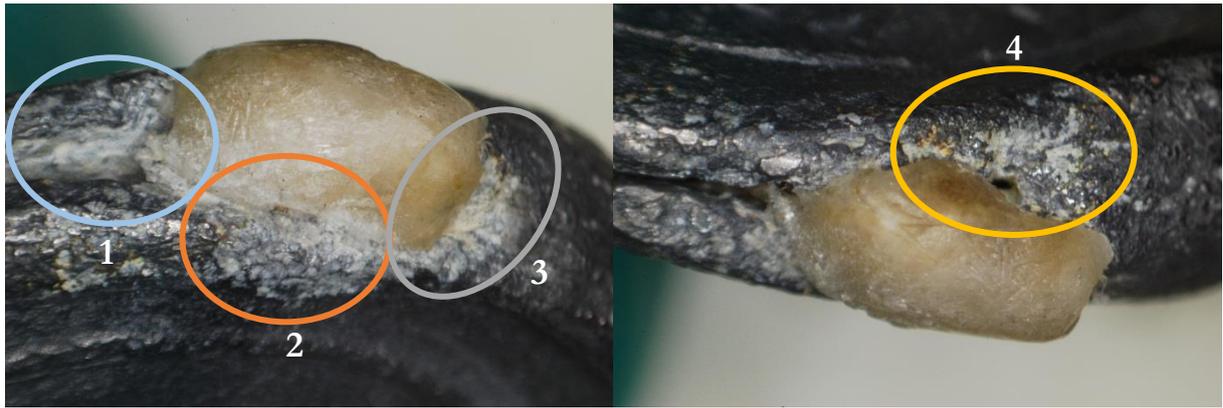


Figure 47 : Zones de réduction.

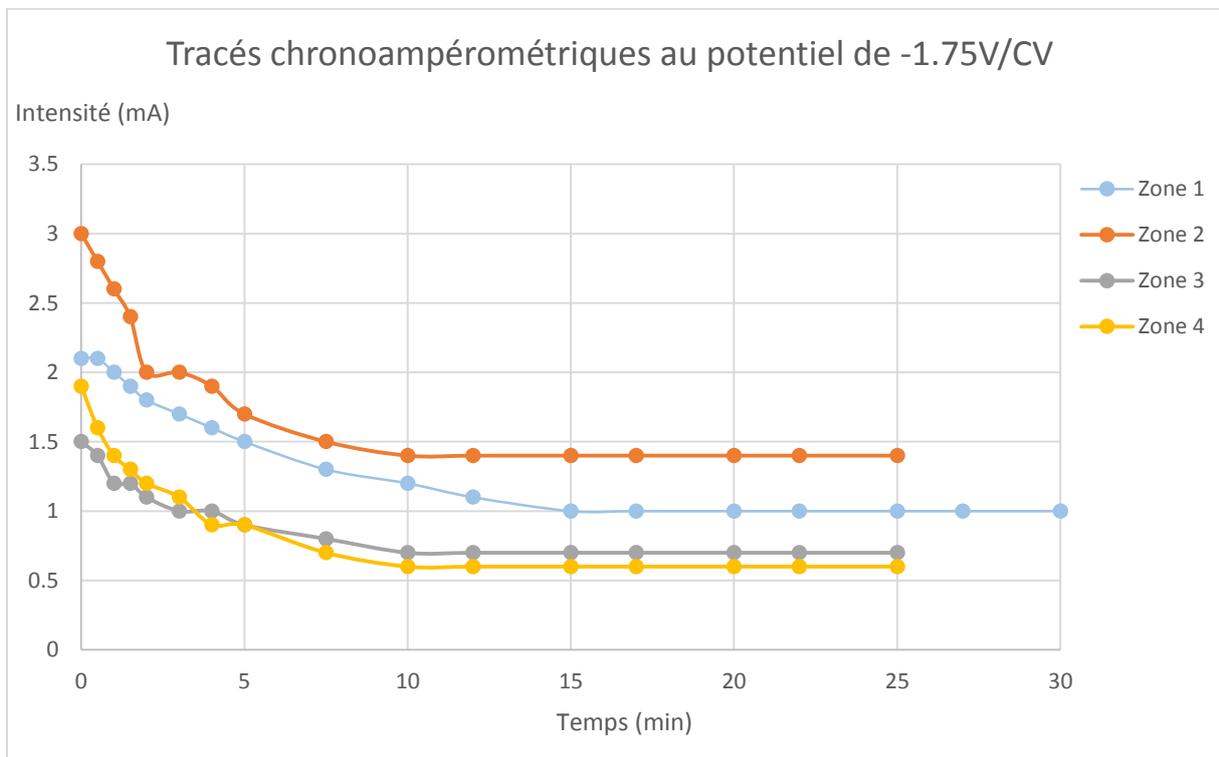


Figure 48 : Bilan du suivi de l'intensité de réduction en fonction du temps sur la première interface des lacs sortants.

Les temps de traitement pour chacune des zones sont similaires et relativement courts. Ceci vient du fait que les zones traitées sont de petites dimensions. De plus, on constate que les valeurs des intensités finales sont du même ordre de grandeur (entre 0.6 et 1.4 mA). Elles sont néanmoins plus basses que celles mesurées au niveau des interfaces des lacs entrants. De nouveau, afin de pouvoir réellement comparer ces intensités, il serait nécessaire de travailler en densité de courant.

Aucune infiltration de l'électrolyte au niveau des lacs et aucune sur-réduction en certains points n'ont été relevés. Les produits de corrosion sont réduits au plus proche des lacs. Ils demeurent néanmoins des carbonates de plomb à l'intérieur du sceau et pour lesquels il est difficile d'avoir accès (Fig. 49).



Figure 49 : Reste de produits de corrosion à l'intérieur du sceau.

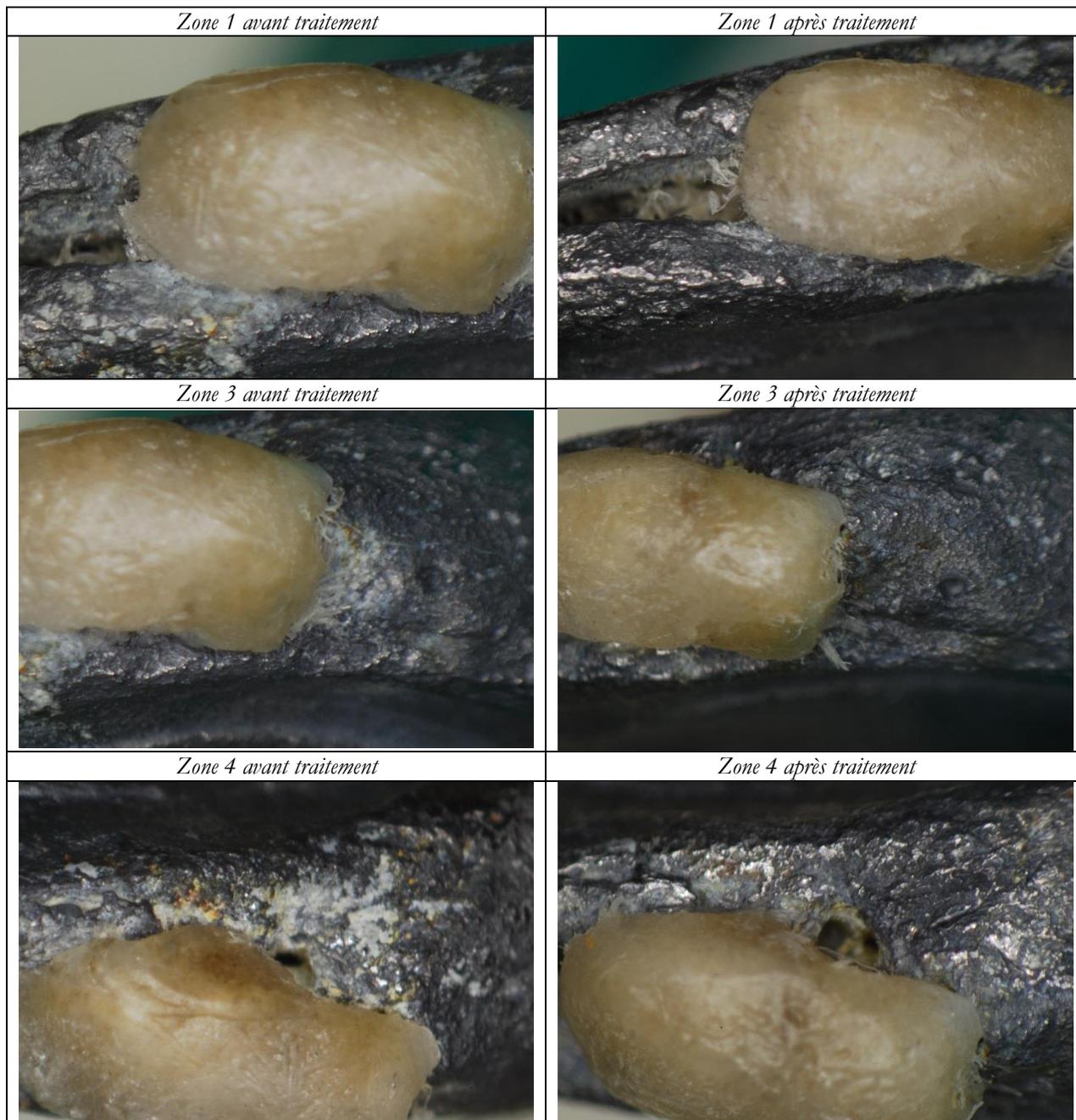


Figure 50 : Suivi photographique des zones réduites au niveau de la première interface des lacs sortants au cours du temps.

Interface lacs sortants 2

Cette dernière interface a été découpée en deux zones (Fig.41).



Figure 51 : Zones de réduction.

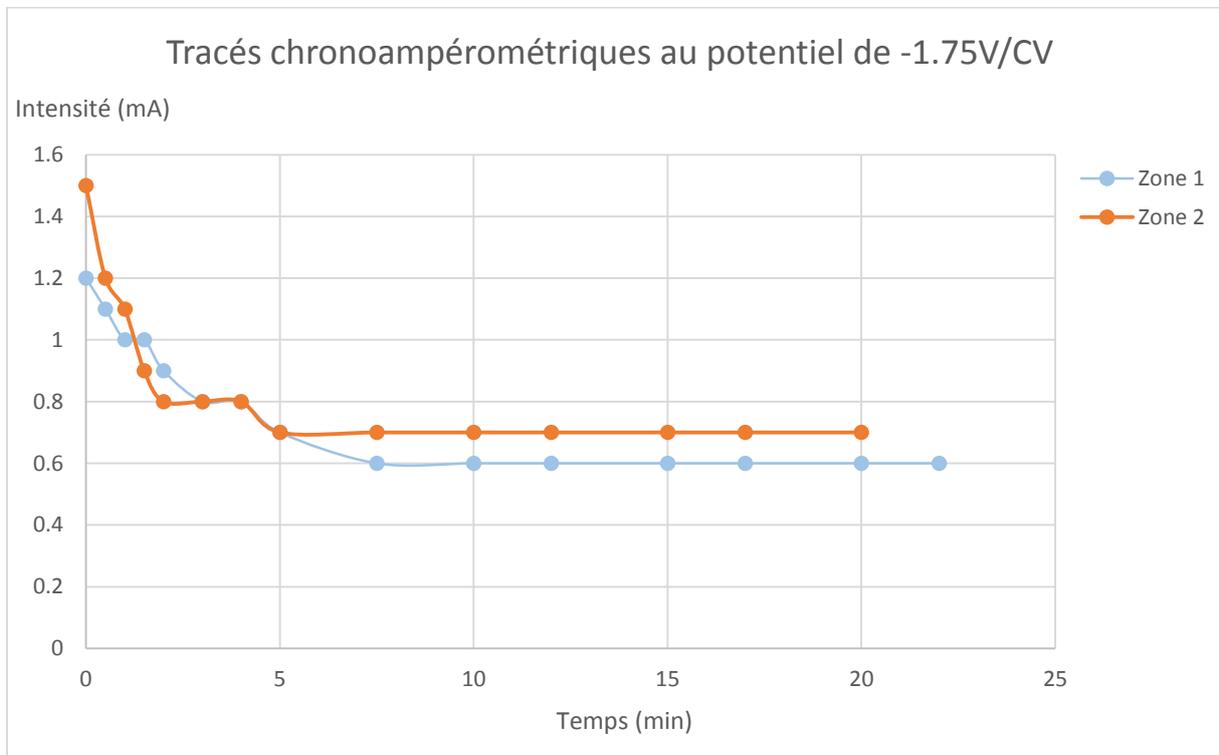


Figure 52 : Bilan du suivi de l'intensité de réduction en fonction du temps sur la seconde interface des lacs sortants.

On note ici que les temps de traitement sont relativement courts, de l'ordre de 20 minutes. Les surfaces sont petites et ils ne restent que quelques produits de corrosion. Les intensités finales (entre 0.6 et 0.7 mA) ont des valeurs proches de celles obtenues au niveau de la précédente interface.

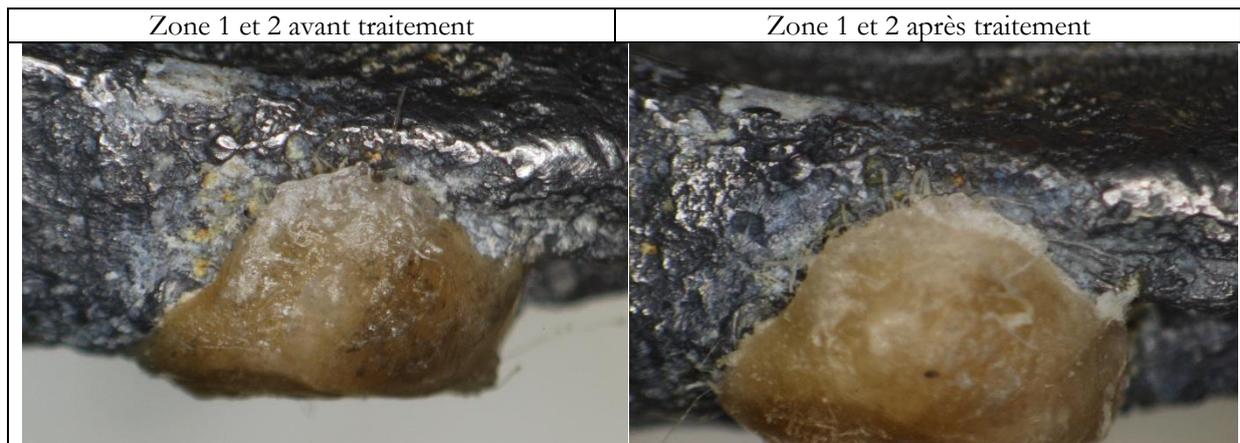


Figure 53 : Suivi photographique des zones réduites au niveau de la seconde interface des lacs sortants au cours du temps.

3.3.3.3. Conclusion

L'utilisation d'un tampon en forme de pointe assure la réduction des produits de corrosion au plus proche des lacs. Il demeure néanmoins difficile de traiter ceux qui sont au fond des creux. L'électrolyte a sans doute du mal à s'infiltrer jusqu'à ces zones, et ce bien que la pointe du tampon ait été affinée.

Le traitement de l'ensemble des interfaces a demandé environ 1 journée et demie.

En fonction de la zone à traiter, le sceau sera placé dans des positions différentes afin de mettre le tampon le plus en contact possible avec les produits de corrosion (Fig.54).

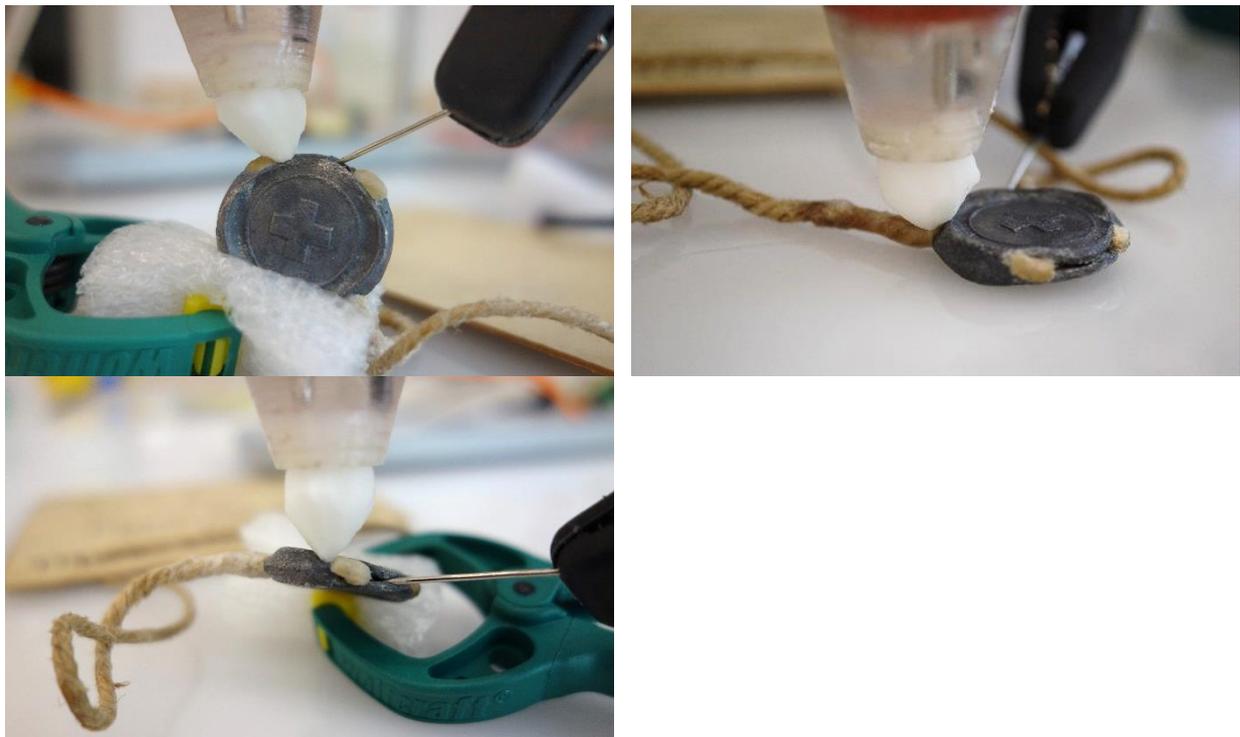


Figure 54 : Différents exemples de positionnement du sceau pour le traitement des interfaces.

3.4 Conclusion

Cette première tentative de réduction des produits de corrosion d'un sceau complet à l'aide du Pleco s'est avérée positive (Fig. 55). En effet, l'ensemble des produits de corrosion a pu être réduit et donne un résultat satisfaisant. Des tampons de formes différentes ont dû être découpés afin de s'adapter aux variations de

profil du sceau. Nous avons par ailleurs pu constater l'apparition de zones plus claires sur-réduites dues à une superposition de surfaces traitées. Ce problème a été résolu en effectuant une dernière réduction avec le Pleco muni de l'embout de grand diamètre à un potentiel plus bas que celui de réduction des carbonates de plomb. Ceci a permis une homogénéisation de la surface. Précisons tout de même que ces zones plus claires tendent à s'atténuer avec le temps sans doute par formation d'oxydes de plomb plus sombres.

Le traitement complet de ce sceau a demandé environ 4 jours et demi de travail. Ce temps diminuera sans doute par la suite dans la mesure où il s'agissait ici du premier essai définissant les paramètres de traitement. On constate que sur des surfaces de même type que les temps de traitement et les intensités de courant finales sont du même ordre de grandeur :

- Faces : temps de réduction entre 35 et 50 minutes ; intensité finale : entre 2.3 et 3.2 mA
- Tranche : temps de réduction entre 35 et 50 minutes ; intensité finale : entre 3.4 et 4.0 mA
- Interfaces lacs sortants : temps de réduction entre 20 et 30 minutes ; intensité finale : entre 0.6 et 1.8 mA
- Interfaces lacs entrants : des différences plus importantes sont constatées : temps de réduction entre 17 et 50 minutes ; intensité finale : entre 1 et 1.8 mA. Ces différences importantes au niveau du temps de traitement viennent de variations dans la taille de la zone traitée.

Si nous rapportons le courant en densité de courant, nous trouverions sans doute des intensités finales très proches pour l'ensemble des différentes parties du sceau.

Le traitement mis en œuvre ici présente certaines limites dans la mesure où il est difficile de réduire les produits de corrosion qui se situent dans les creux et ce même en utilisant un tampon ayant une pointe très fine. De plus nous nous trouvons ici dans un « cas simple », car les lacs étaient suffisamment longs pour permettre le déplacement du sceau dans des positions facilitant le positionnement du tampon.



Figure 55 : Vues avant et après traitement du sceau avec le Pleco.

4. Cas pratique 2 : sceau des pièces pour cycliste

4.1 Examen diagnostique

Le sceau constituant ce second cas pratique est celui d'un ensemble de deux pièces pour cycliste (Fig. 56). Son étiquette indique : *Mantelträger für Radfahrer* (Fig. 57).



Figure 56 : Ensemble de deux pièces pour cycliste.



Figure 57 : Etiquette de l'ensemble des deux pièces pour cycliste.

4.1.1. Description

Ces deux objets identiques sont constitués d'un axe principal plat en métal sur lequel est fixée à une extrémité une boucle métallique au moyen d'une courroie en cuir avec passant et à la seconde extrémité est enroulée une courroie de cuir percée régulièrement de trous (le système boucle/courroie est similaire à celui d'une ceinture). Sur la partie plane centrale de l'axe métallique est vissé un système permettant de maintenir un axe circulaire au moyen d'un serrage par vis.



Figure 58 : Détail du système de fixation du sceau sur l'objet.

Le sceau, rattaché à une étiquette par des lacs passant au travers du système de fixation de la courroie en cuir pour la boucle (Fig. 58), est similaire à celui du porte-baïonnette traité précédemment. Il porte ainsi sur une face la croix suisse (Fig. 59) et sur la seconde, l'inscription (Fig. 60) :

« Krieg
Material-Verwaltung
T.A. »



Figure 59 : Sceau, face croix (avant traitement).



Figure 60 : Sceau, face inscription (avant traitement).

4.1.2. Dimensions

Objet : L 18 x l 2.5 x h 8 cm

Sceau : \varnothing 2.5 x e 0.6 cm

Lacs entrants : 0.7 cm (distance entre sceau et objet)

Lacs sortants : 0.2 cm

4.1.3. Matériaux

Cet objet composite est fait de :

- Alliage de plomb (plomb avec un peu d'étain (0.2% en masse) et peut-être du chrome (composition déterminée par analyse FRX))
- Alliage ferreux
- Cuir
- Peinture noire
- Chanvre
- Carton
- Encre noire.

4.1.4. Historique

De même que pour le porte-baïonnette, aucune date n'est mentionnée sur l'étiquette de l'objet. Par comparaison avec des étiquettes du même type, les pièces dateraient de la fin du XIXe siècle. Par ailleurs, nous ne disposons pas d'informations relatives à l'histoire de cet objet. Les lieux et les conditions de conservation n'ont pu être identifiés.

4.1.5. Constat d'état

Les produits de corrosion de type carbonate de plomb recouvrent entièrement la surface du sceau. La couche est peu épaisse, uniforme et de couleur blanche (Figs. 61 et 62). L'épaisseur de cette couche est plus importante que celle du sceau du porte-baïonnette. Sur la face croix en contact avec le cuir de l'objet, on relève que les produits de corrosion, en partie teintés en jaunâtre et particulièrement pulvérulents, se sont déposés sur le cuir.

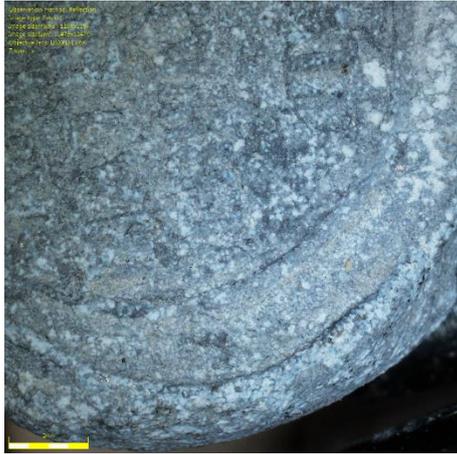


Figure 61 : Détail de la face inscription (avant traitement).



Figure 62 : Détail de la tranche au niveau du passage des lacs sortants (avant traitement).

4.1.6. Diagnostic

Du fait du manque d'information relative à l'histoire des objets, il est difficile d'en conclure quant à l'origine de l'altération. La présence du cuir pourrait cependant être une source possible d'acide organique de par les agents tannants utilisés pour la fabrication du cuir, mais également des produits d'entretien. Ces derniers expliqueraient notamment la teinte jaunâtre prise par les produits de corrosion. Les matériaux en contact ou proches de l'objet lors de son stockage sont également une source possible et non négligeable d'émission d'acides organiques.

4.2 Définition des paramètres de traitement

Le tracé voltammétrique définissant les paramètres de traitement et obtenu à l'aide du potentiostat présente deux renflements (Fig. 63). Le premier, à $-1.5\text{V}/\text{CV}$, pourrait correspondre au pic de réduction des oxydes de plombs. Le second à $-2.3\text{V}/\text{CV}$, serait selon notre hypothèse, celui des carbonates de plomb.

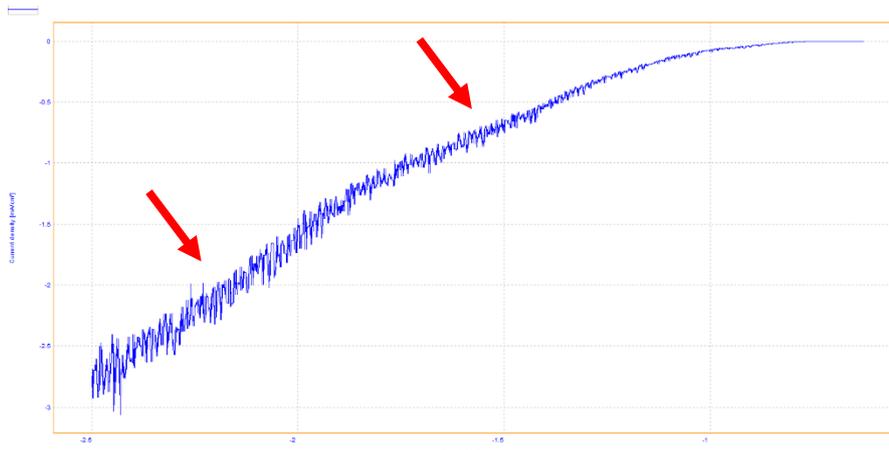


Figure 63 : Voltammétrie linéaire cathodique du sceau des pièces pour cycliste. Solution : Na_2SO_4 0.1M, vitesse de balayage : $0.1\text{mV}/\text{s}$.

Afin de s'assurer que le potentiel de $-2.3\text{V}/\text{CV}$ est bien celui correspondant à la réduction des carbonates de plomb, deux essais de traitement sur deux zones différentes ont été menés à ce potentiel durant 10 minutes.

Essai au potentiel de -2.3V/CV sur zone corrodée 1 (après voltammétrie) : Ecorr autour de -0.60V/CV.

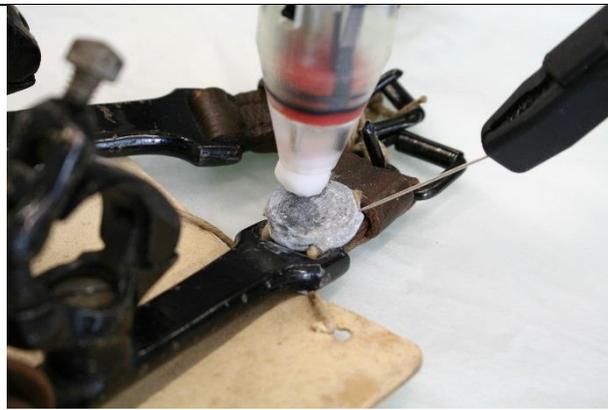
Temps (min)	Courant (mA)
0	8
0.5	7.9
1	7.8
1.5	7.8
2	7.7
2.5	7.6
3	7.6
4	7.6
5	7.6
7.5	7.6
10	7.0



L'intensité de réduction diminue continûment au cours du temps (Fig. 64).

Essai au potentiel de -2.3V/CV sur zone corrodée 2 : Ecorr autour de -0.60V/CV.

Temps (min)	Courant (mA)
0	7.8
0.5	7.6
1	7.6
1.5	7.5
2	7.5
2.5	7.4
3	7.5
4	7.4
5	7.4
7.5	7.2
10	7.1



Une nouvelle fois, l'intensité de réduction diminue continûment et de manière similaire au premier essai (Fig. 64). On note un début de réduction des produits de corrosion.

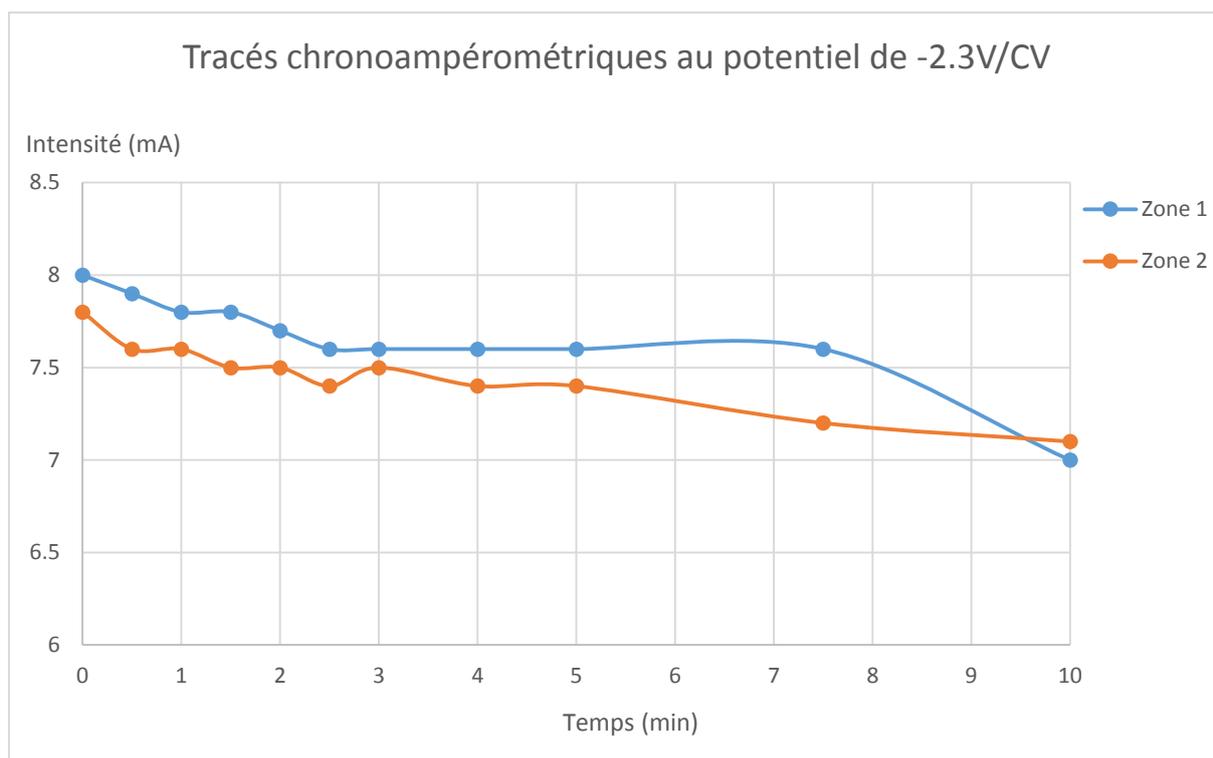


Figure 64 : Suivi de l'intensité de réduction en fonction du temps du sceau au potentiel de -2.3V/CV.

Il a donc été convenu de traiter le sceau au potentiel de -2.3V/CV. La valeur est ici plus négative que dans le cas du sceau du porte-baïonnette. Ceci vient du fait que la couche de produits de corrosion est plus épaisse. Le pic de réduction obtenu lors de la voltammétrie est alors décalé vers de valeurs plus négatives.

4.3 Suivi chronoampérométrique de la réduction consolidante des carbonates de plomb

4.3.1. Traitement des faces du sceau

4.3.1.1. *Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps*

Le tableau suivant expose en fonction des deux faces et des zones traitées, le potentiel de corrosion mesuré lors du contact du Pleco sur la surface, puis après 5 minutes.

	Face inscription (V/CV)		Face croix (V/CV)	
	0 min	5 min	0 min	5 min
Zone 1	-0.55	-0.47	-0.49	-0.39
Zone 2	-0.61	-0.47	-0.52	-0.46
Zone 3	-0.67	-0.51	-0.60	-0.49
Zone 4	-0.76	-0.54	-0.46	-0.47
Zone 5	-0.66	-0.35	-0.74	-0.51
Zone 6	-0.50	-0.41	-0.80	-0.55
Face entière	-0.81	-0.48	-0.66	-0.38

Le potentiel de corrosion, comme pour celui du sceau précédent, croît au cours du temps. Ceci traduit un phénomène de passivation et donc le caractère inoffensif de l'électrolyte. Le potentiel final pour la face inscription est compris entre -0.54 et -0.35 V/CV et celui pour la face croix, entre -0.55 et -0.39 V/CV. On constate donc que ces deux faces ont un comportement similaire avec des valeurs de potentiel de corrosion du même ordre de grandeur.

4.3.1.2. *Traitement de la face inscription*

Six zones de traitement ont été nécessaires pour couvrir l'ensemble de la surface (Fig. 66). Le cadre dans la zone 1 correspond à une zone au niveau de laquelle un premier essai de traitement a été effectué mais où il demeurait des produits de corrosion. Elle correspond à une partie des zones 2 et 5. Le tampon utilisé présentait un profil arrondi, similaire à celui couramment utilisé avec le Pleco. Le sceau est placé à l'horizontal, sur la face qui n'est pas en cours de traitement (Fig. 65).

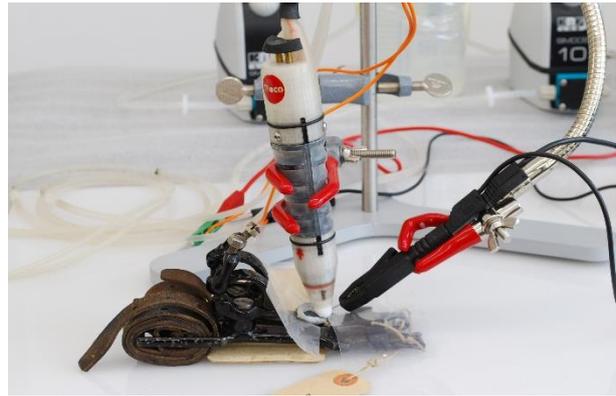


Figure 65 : *Vue du Pleco en cours de traitement sur la face inscription du sceau.*

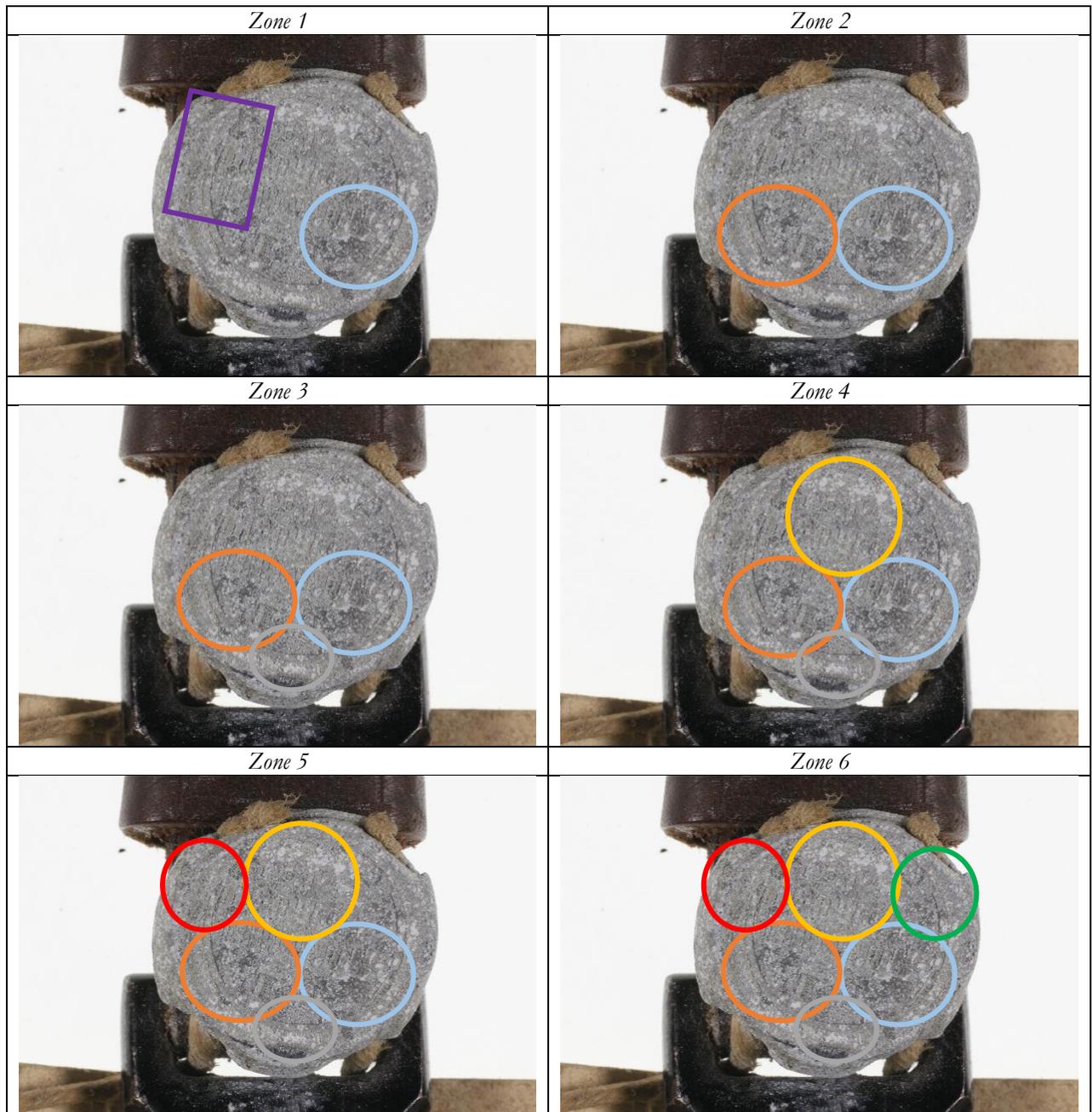


Figure 66 : *Zones de réduction.*

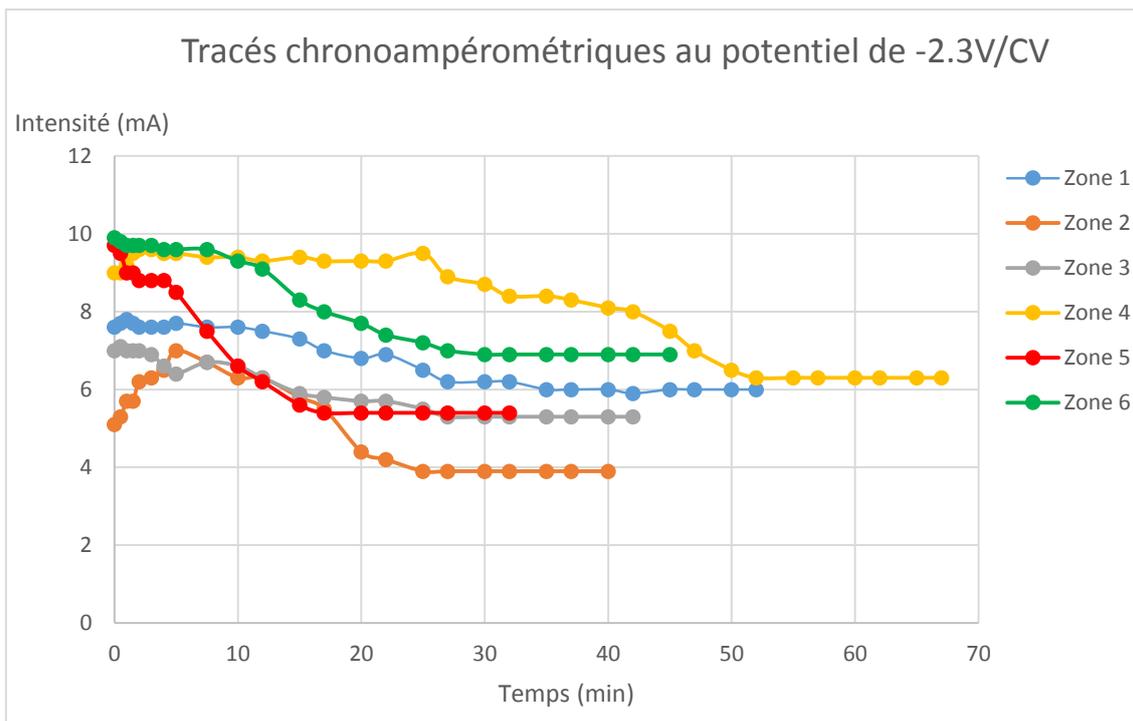
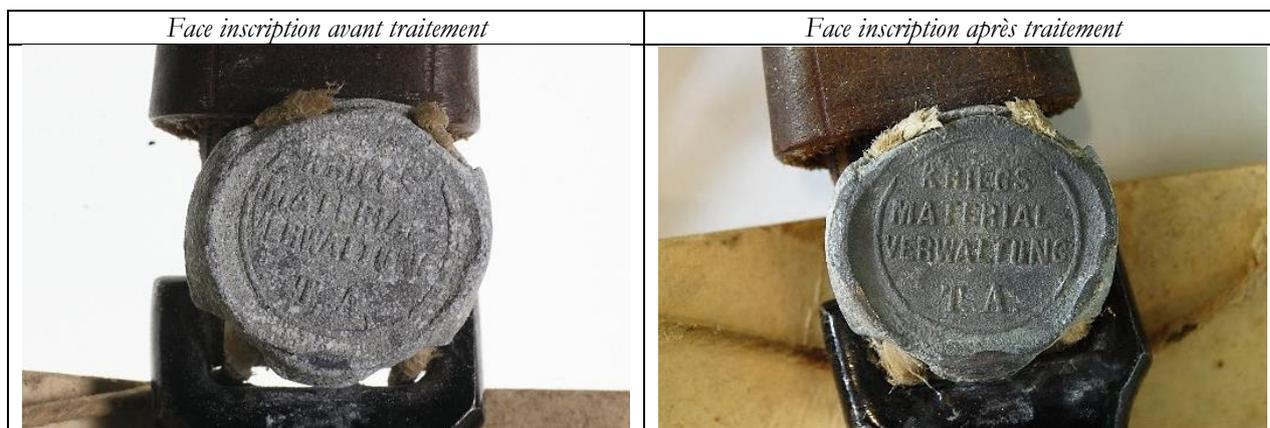


Figure 67 : Bilan du suivi de l'intensité de réduction en fonction du temps sur la face inscription.

Le suivi de l'évolution du courant en fonction du temps montre que suivant la zone traitée, le temps de réduction des carbonates de plomb est variable. On constate en effet que l'intensité de réduction se stabilise à partir de 17 minutes (zone 5) pour le plus rapide et à partir de 52 minutes pour le plus lent (zone 4). Ceci dépend à la fois de l'hétérogénéité de la surface, de l'aire de la zone, mais également du fait que certaines zones recouvrent des surfaces déjà réduites lors de précédents essais. La zone 5 recouvre une zone qui avait fait l'objet d'un premier test de réduction, de même que la zone 2, qui fait également partie des surfaces réduites le plus rapidement. La zone 4 correspond à une grande surface à traiter. Pour les zones de taille semblable (zones 1, 2 et 6), l'intensité commence à se stabiliser entre 25 et 35 minutes. Les valeurs finales de l'intensité sont comprises entre 3.9 et 6.9 mA. On note une amplitude importante dans ces valeurs. Ceci peut provenir du fait que nous travaillons ici en courant et non en densité de courant. Afin de comparer plus justement ces valeurs, elles devraient être rapportées en densité de courant. Comme pour le traitement du sceau du porte-baïonnette, des marques plus claires se forment au niveau des zones de superposition de traitement (flèche rouge, Fig. 68). Ces marques tendent à s'atténuer au cours du temps, sans doute par formation d'oxydes de plomb.

Le suivi photographique du traitement de réduction en fonction des zones considérées est présenté ci-après.



Zone 1 après traitement



Zone 2 après traitement



Zone 3 après traitement



Zone 4 après traitement

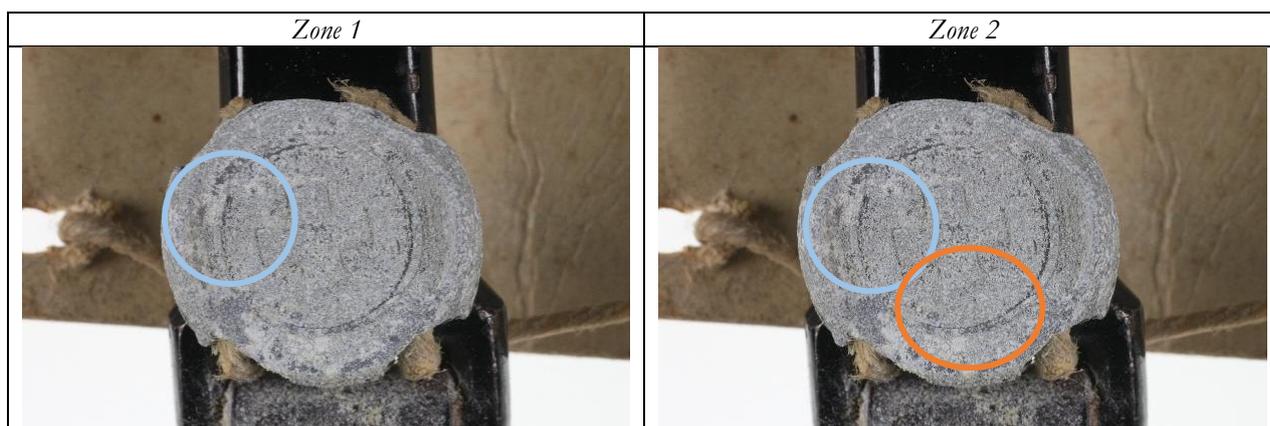




Figure 68 : Suivi photographique des zones réduites de la face inscription au cours du temps.

4.3.1.3. Traitement de la face croix

Tout comme la face inscription, la face croix a été découpée en six zones de réduction (Fig. 69).



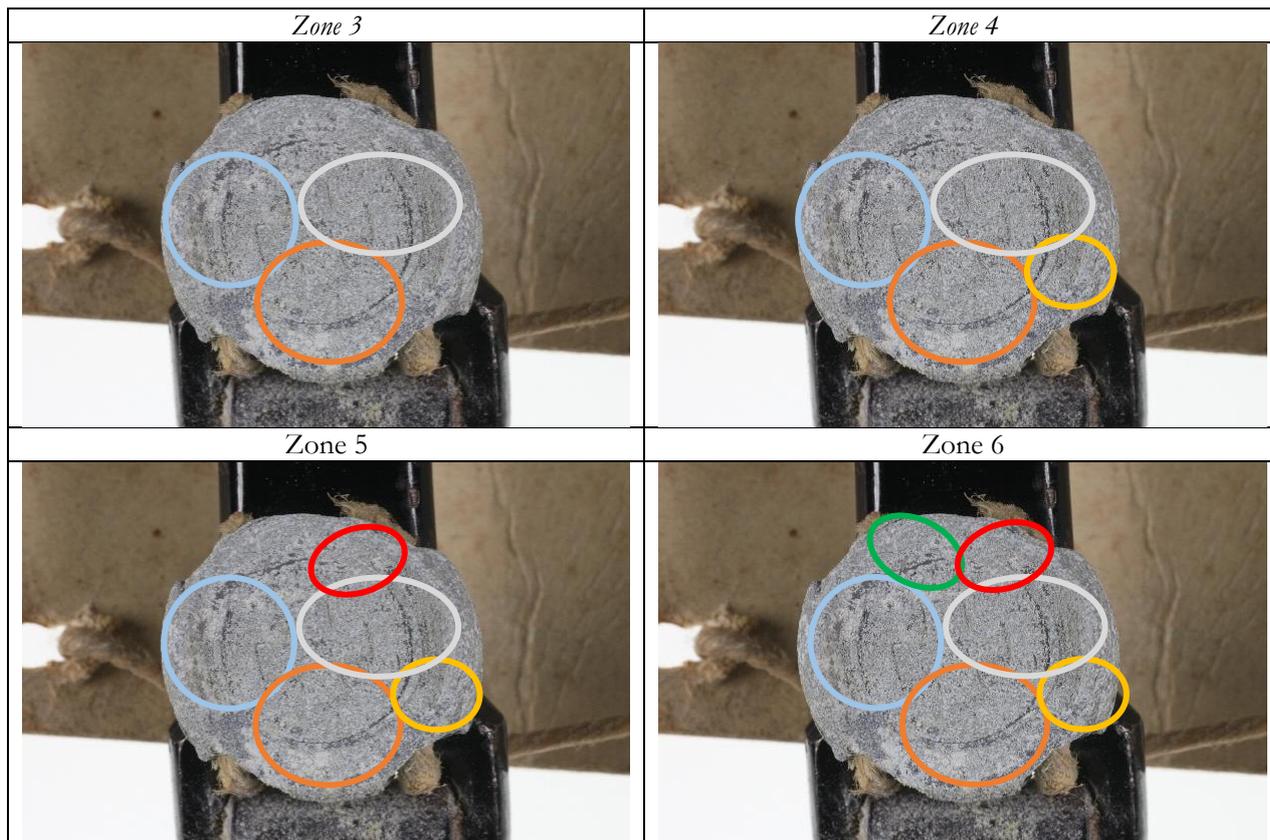


Figure 69 : Zones de réduction.

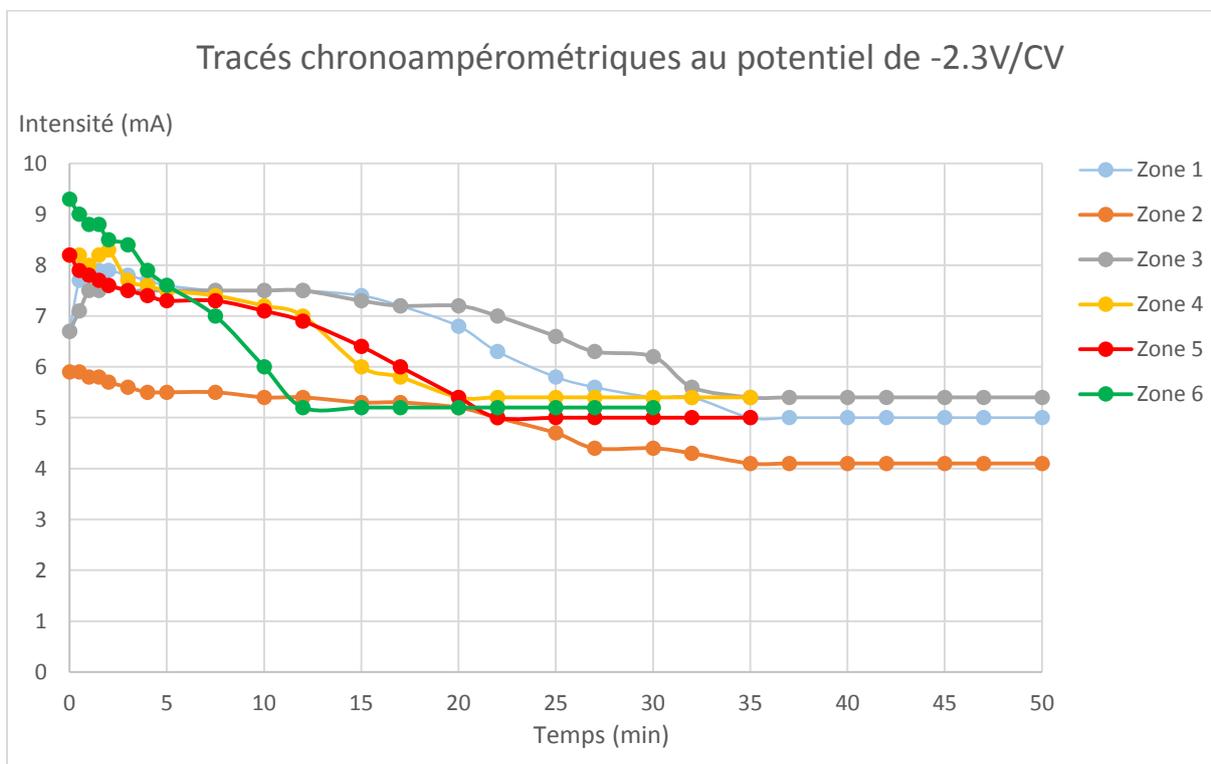
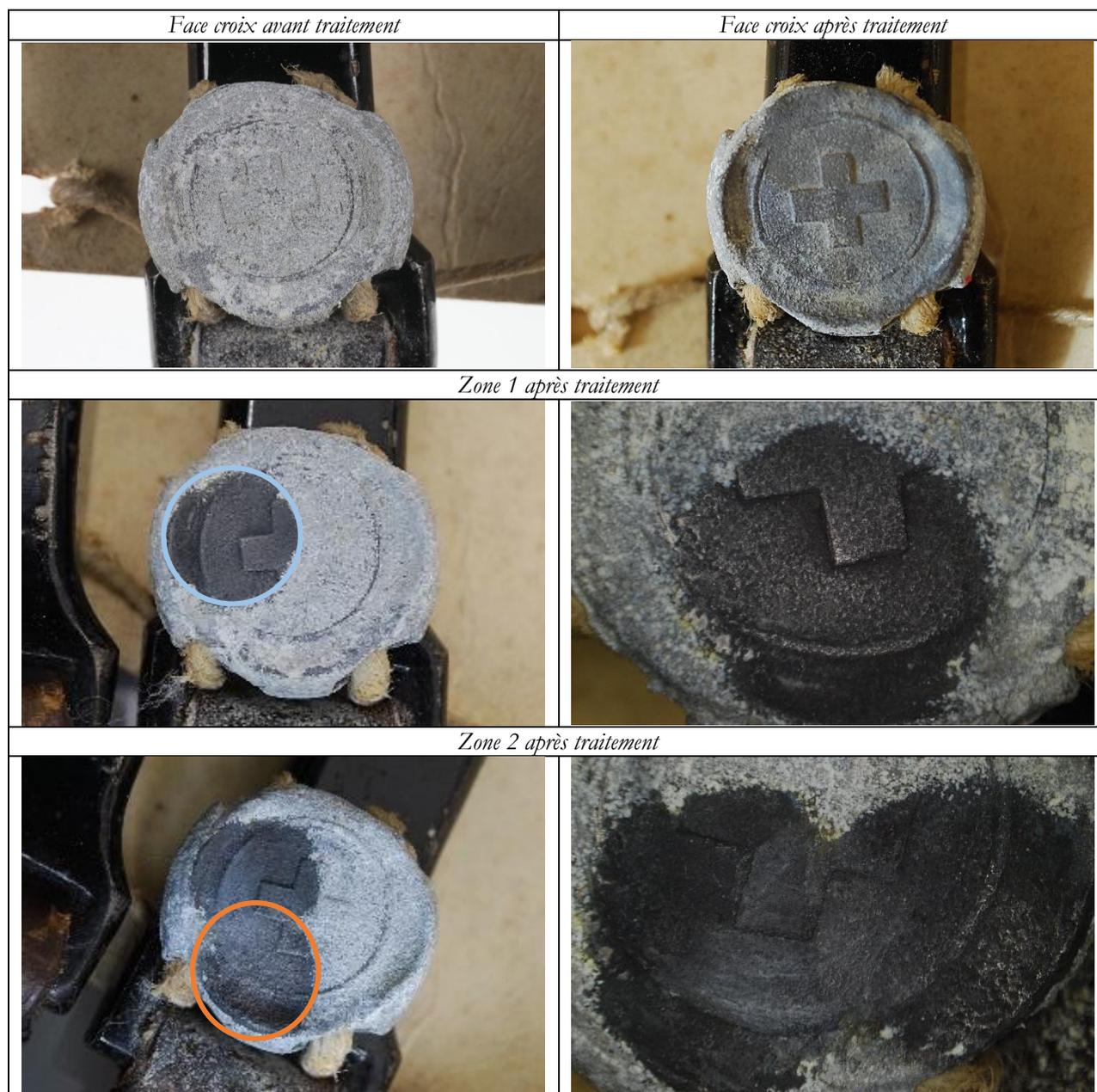


Figure 70 : Bilan du suivi de l'intensité de réduction en fonction du temps sur la face croix.

Le temps de traitement sur chacune des zones varie entre 30 et 50 minutes. L'intensité de courant se stabilise à partir de 35 minutes au niveau des trois zones les plus grandes (1, 2 et 3) et entre 15 et 20 minutes pour

les trois autres zones de plus petites dimensions. Pour des surfaces de même aire, la durée de la réduction des produits de corrosion est homogène. De plus, les valeurs d'intensité de courant finale sont du même ordre de grandeur, comprises entre 4.1 et 5.4 mA et dans l'intervalle obtenu lors du traitement de la face inscription, entre 3.9 et 6.9 mA. Les temps de traitement sont également proches. Ils demeurent quelques produits de corrosion en surface qui seront par la suite réduits, comme nous avons pu le voir avec le sceau du porte-baïonnette au moyen d'un tampon de plus gros diamètre et à un potentiel inférieur à celui appliqué pour les premières réductions. Quelques marques plus claires sont présentes au niveau des zones de superpositions (flèche rouge, Fig. 71).



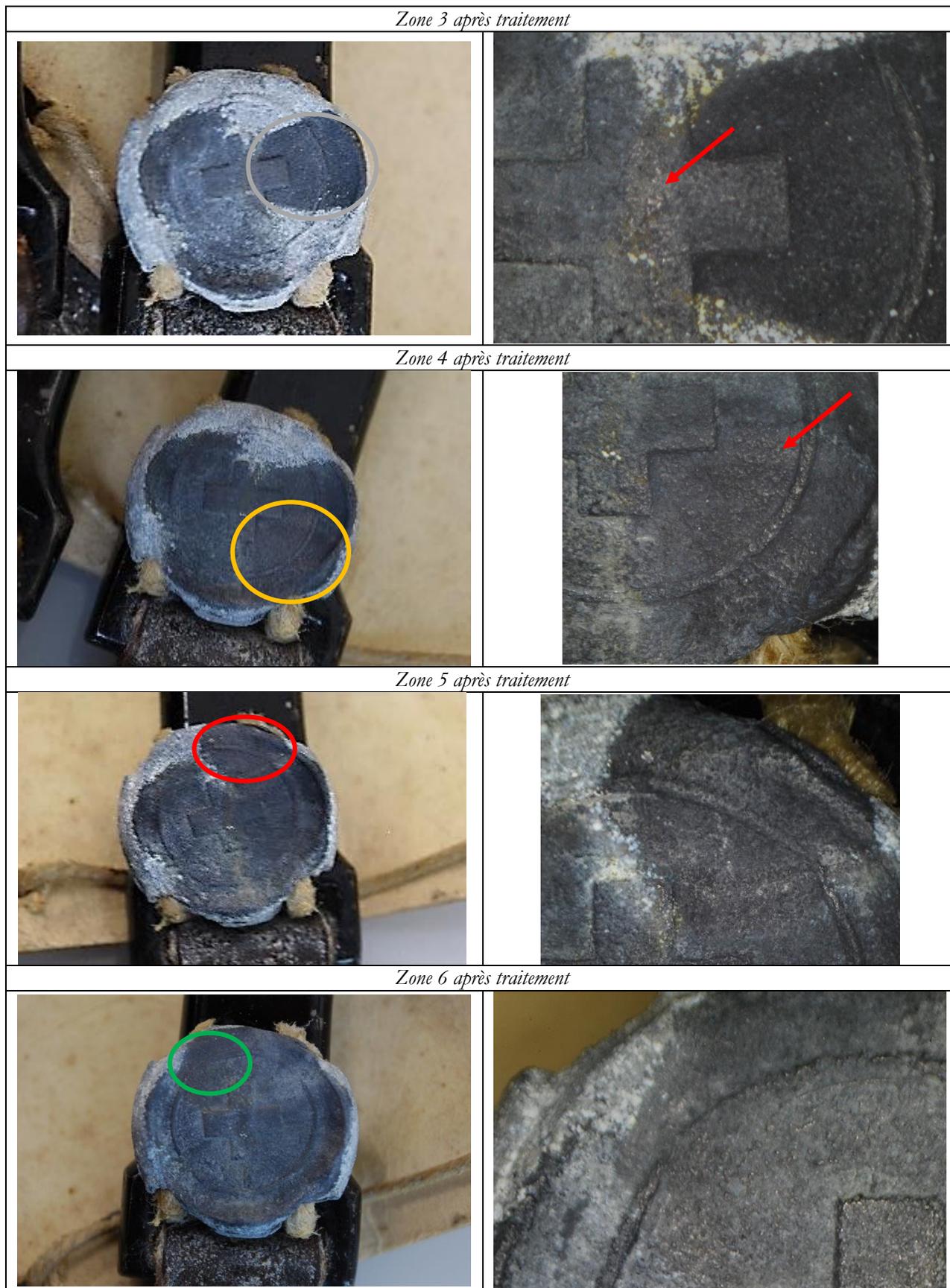


Figure 71 : Suivi photographique des zones réduites de la face croix au cours du temps.

4.3.1.4. Traitement final des deux faces

Les deux faces du sceau ont été traitées entièrement au moyen du Pleco par déplacement en différentes zones. Cependant les surfaces demeurent hétérogènes et ils restent quelques produits de corrosion. Afin d'homogénéiser celles-ci, une dernière réduction sur l'ensemble de la face est réalisée à l'aide de l'embout de grand diamètre.

En amont du traitement, les lacs entrants et sortants ont été protégés à l'aide de cyclododécane afin de limiter les risques d'infiltration de l'électrolyte.

La réduction a été menée au potentiel de $-1.7V/CV$ environ, afin de limiter les risques de sur-réduction en se plaçant à un potentiel trop négatif.

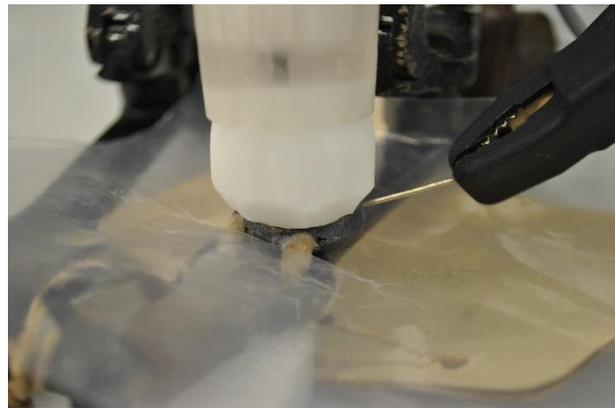
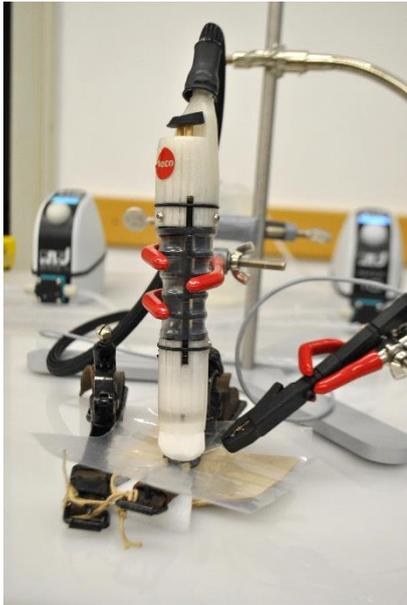


Figure 72 : Vue du Pleco en cours de traitement sur la face croix du sceau des pièces pour cycliste.

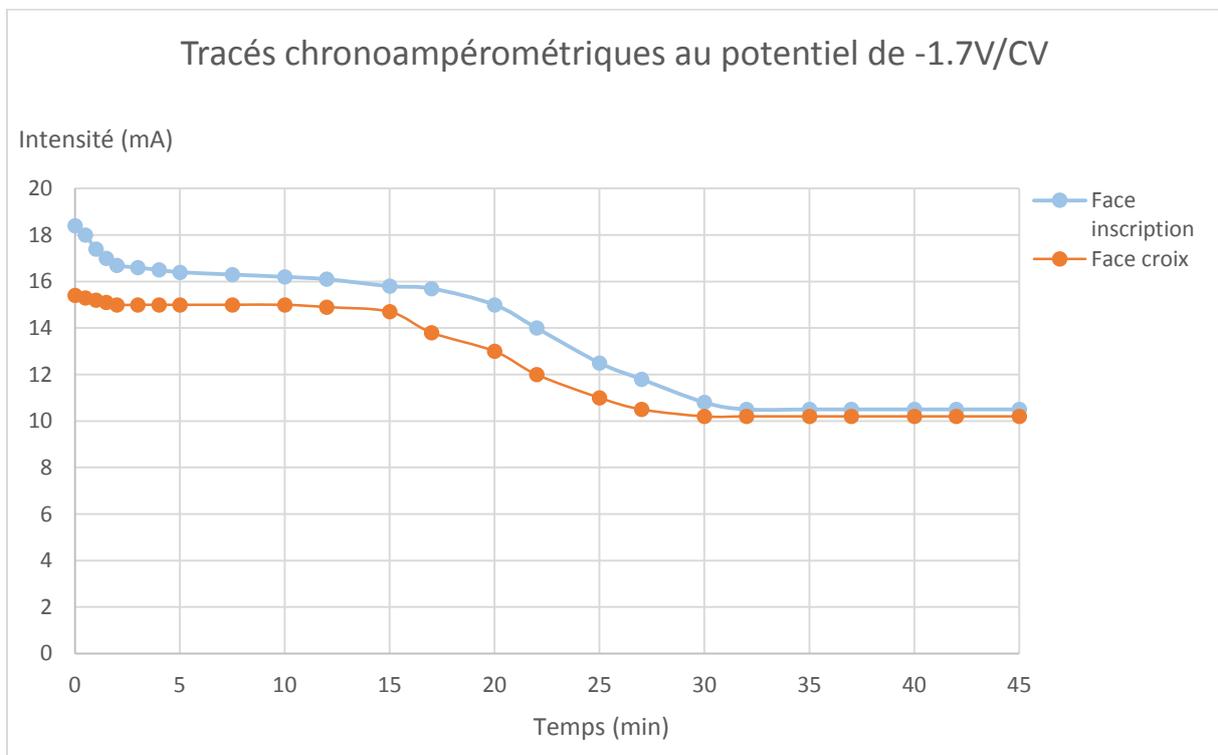


Figure 73 : Bilan du suivi de l'intensité de réduction au cours du temps sur les deux faces principales du sceau des pièces pour cycliste.

On constate que les temps de traitement sont d'une part identique (45 minutes) et d'autre part du même ordre de grandeur que ceux relatif au sceau du porte-baïonnette (35 minutes). De plus, les intensités finales de réduction sont très proches (10.5 mA pour la face inscription et 10.2 mA pour la face croix).

Après la réduction, l'aspect des deux faces apparaît plus homogène. Les hétérogénéités dues aux zones sur-réduites se sont atténuées et les derniers produits de corrosion ont été réduits.

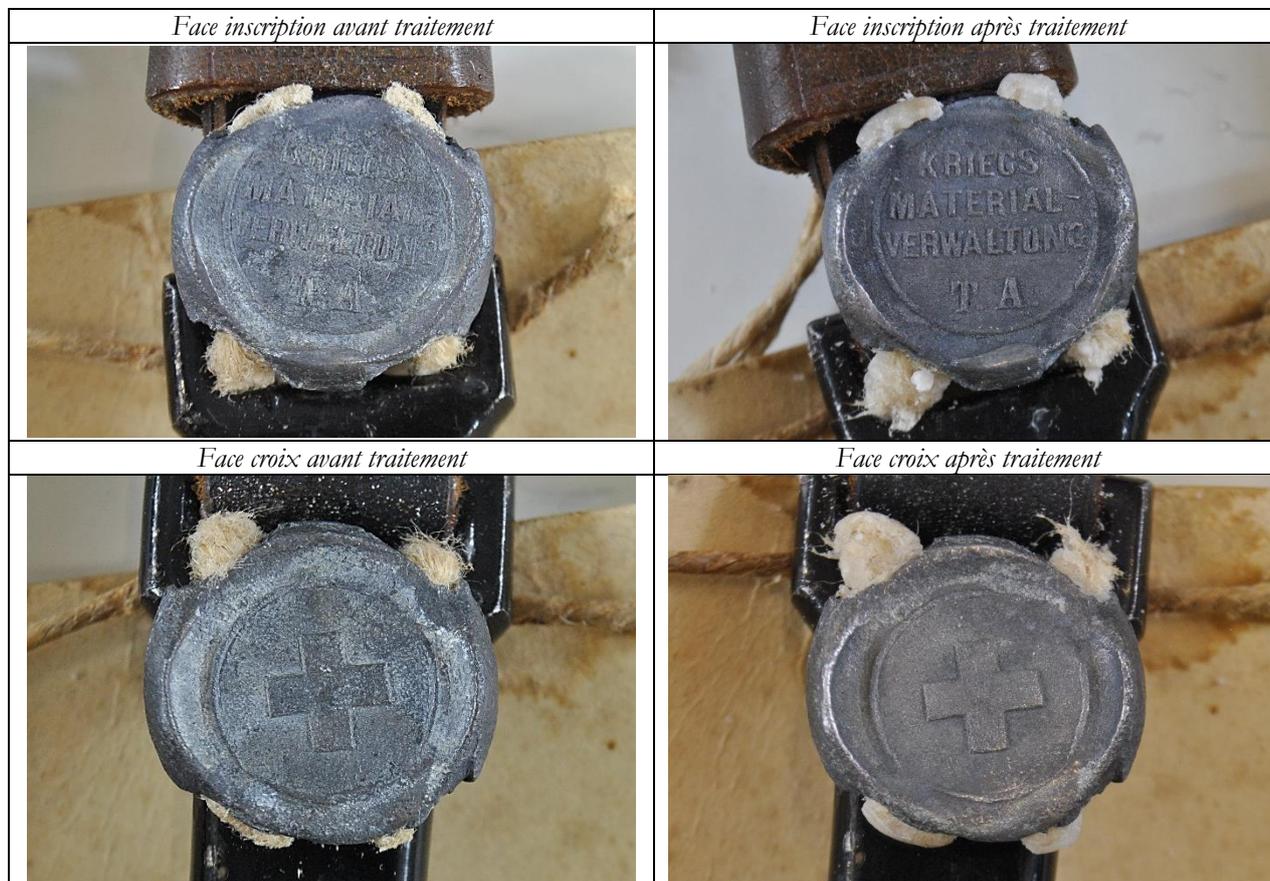


Figure 74 : Vues du sceau après homogénéisation de la surface avec le Pleco muni de l'embout de grand diamètre.

4.3.1.5. Conclusion

Les temps de traitement varient en fonction de la zone considérée et sont compris entre 30 et 65 minutes. Les plus grandes variations ont été notées au niveau de la face inscription. Dans le cas de la face croix, les durées de réduction sont du même ordre de grandeur. Les résultats sont proches de ceux obtenus pour le sceau du porte-baïonnette. En effet, pour rappel, les temps de traitement étaient compris entre 35 et 50 minutes.

L'intensité de courant finale est cependant plus élevée et présente une plus grande amplitude pour ce sceau (entre 3.9 et 6.9 mA) que pour celui du porte-baïonnette (entre 2.3 et 3.2). Cette différence peut provenir du fait que les zones traitées du sceau des pièces pour cycliste sont de plus grandes aires que celles du sceau du porte-baïonnette. Si l'on rapportait ces valeurs au centimètre carré pour obtenir la densité de courant, les valeurs seraient peut-être plus proches. Six zones de traitement ont été nécessaires pour couvrir chacune des faces du sceau contre sept pour le sceau du porte-baïonnette. Dans ces deux exemples, deux journées de travail ont été nécessaires pour traiter les deux faces de chaque sceau. Une dernière réduction à l'aide d'un tampon couvrant l'ensemble de la surface du sceau et à un potentiel inférieur à celui appliqué, demeura néanmoins nécessaire afin de réduire les derniers produits de corrosion présents en surface. Celle-ci a également permis une homogénéisation de la surface.

4.3.2. Traitement de la tranche du sceau

4.3.2.1. *Préparation pour le traitement*

Protection des lacs

Ce sceau présente une difficulté au niveau des lacs entrants. En effet, la distance entre le sceau et l'objet est très petite et il est ainsi difficile d'imprégner ces lacs. Il est donc important lors du traitement de contrôler en permanence qu'aucune infiltration ne se produise et de refaire régulièrement la protection de cyclododécane. Dans notre cas, l'électrolyte s'est infiltré dans un des lacs entrants, mais heureusement sans gravité. La solution n'est pas remontée jusqu'à l'étiquette. L'excès d'électrolyte dans les lacs a été absorbé à l'aide d'un papier absorbant, les lacs ont ensuite été rincés par tamponnage avec un coton imbibé d'eau déminéralisée, puis à nouveau sécher avec un papier absorbant.

Protection de l'objet et support (Fig. 75)

Un film plastique a été placé entre le sceau et l'objet pour prévenir tout risque de projection de la solution sur l'objet. Une simple fente a été percée dans un rectangle de film de polyéthylène et le sceau a été passé au travers. En outre, afin de traiter la tranche se situant entre les deux lacs entrants, un support en mousse de polyéthylène a été créé pour assurer l'accès à cette partie. L'objet a été placé en position oblique (Fig. 75).

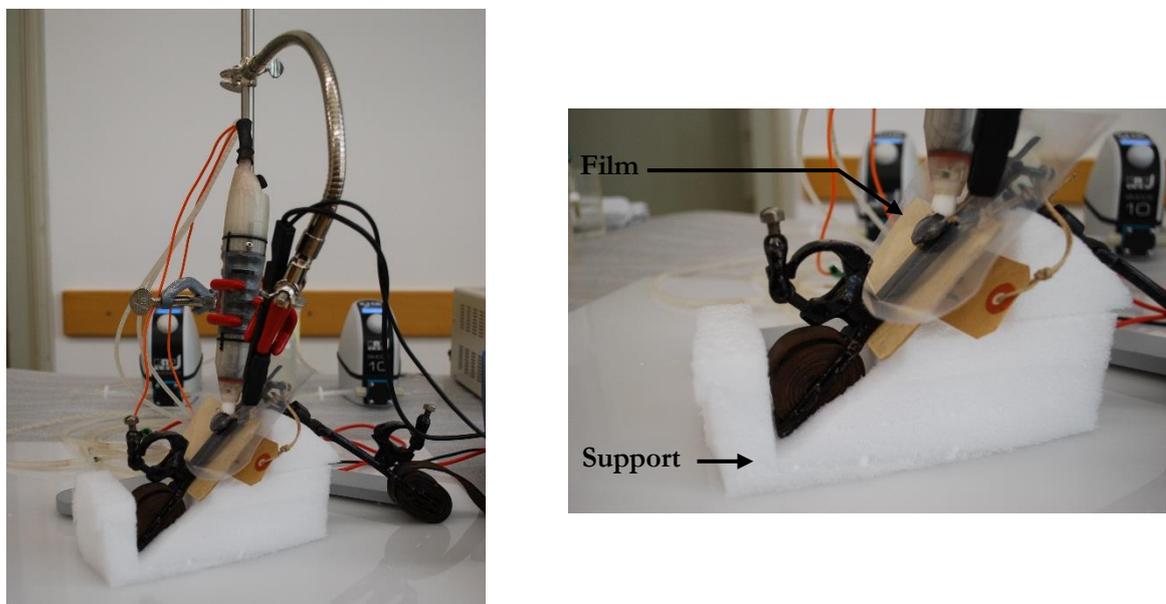


Figure 75 : Système de protection et de support de l'objet pendant le traitement.

4.3.2.2. *Suivi du potentiel de corrosion*

Le potentiel de corrosion des quatre sections de la tranche du sceau a été suivi au cours du temps. Pour rappel, le tableau des valeurs obtenues sur les faces est donné.

	0 min (V/CV)	5 min (V/CV)
Tranche 1	-0.37	-0.32
Tranche 2	-0.58	-0.33
Tranche 3	-0.48	-0.35
Tranche 4	-0.43	-0.31

	Face inscription (V/CV)		Face croix (V/CV)	
	0 min	5 min	0 min	5 min
Zone 1	-0.55	-0.47	-0.49	-0.39
Zone 2	-0.61	-0.47	-0.52	-0.46
Zone 3	-0.67	-0.51	-0.60	-0.49
Zone 4	-0.76	-0.54	-0.46	-0.47
Zone 5	-0.66	-0.35	-0.74	-0.51
Zone 6	-0.50	-0.41	-0.80	-0.55

Le potentiel de corrosion présente des valeurs plus élevées que celui mesuré au niveau des faces. Il s'agit néanmoins de valeurs ayant déjà été obtenues sur la face inscription en zone 5. Comme précédemment le métal se passive.

4.3.2.3. Traitement de la tranche

La tranche du sceau a été découpée en quatre sections, correspondant aux zones entre deux lacs (Fig. 62).

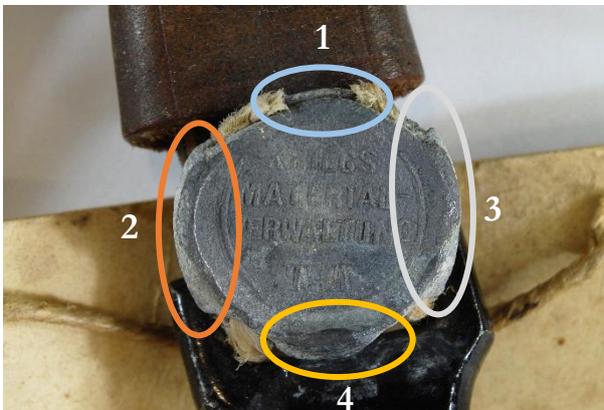


Figure 76 : Zones de réduction.

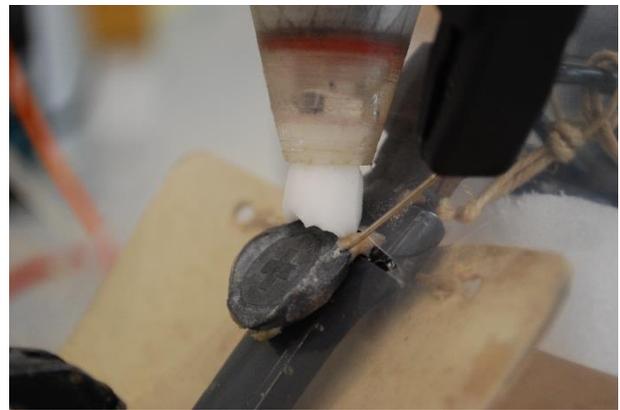


Figure 77 : Vue du Pleco en cours de traitement de la tranche.

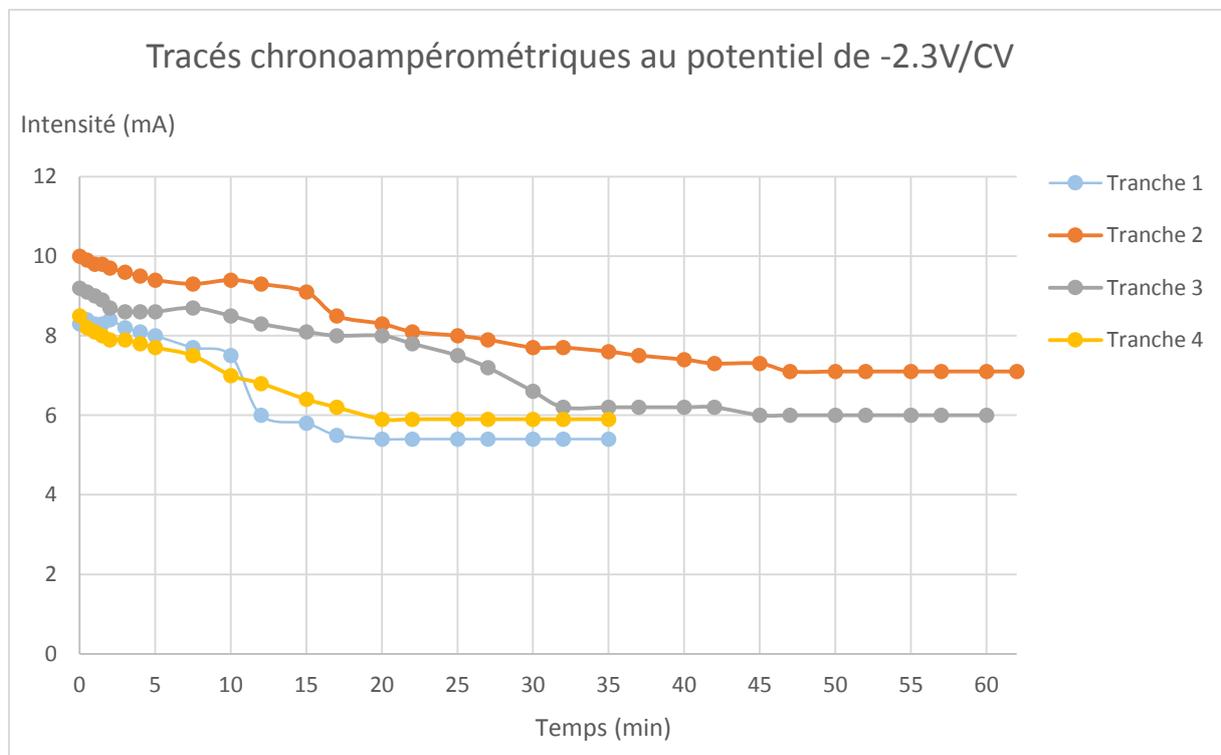


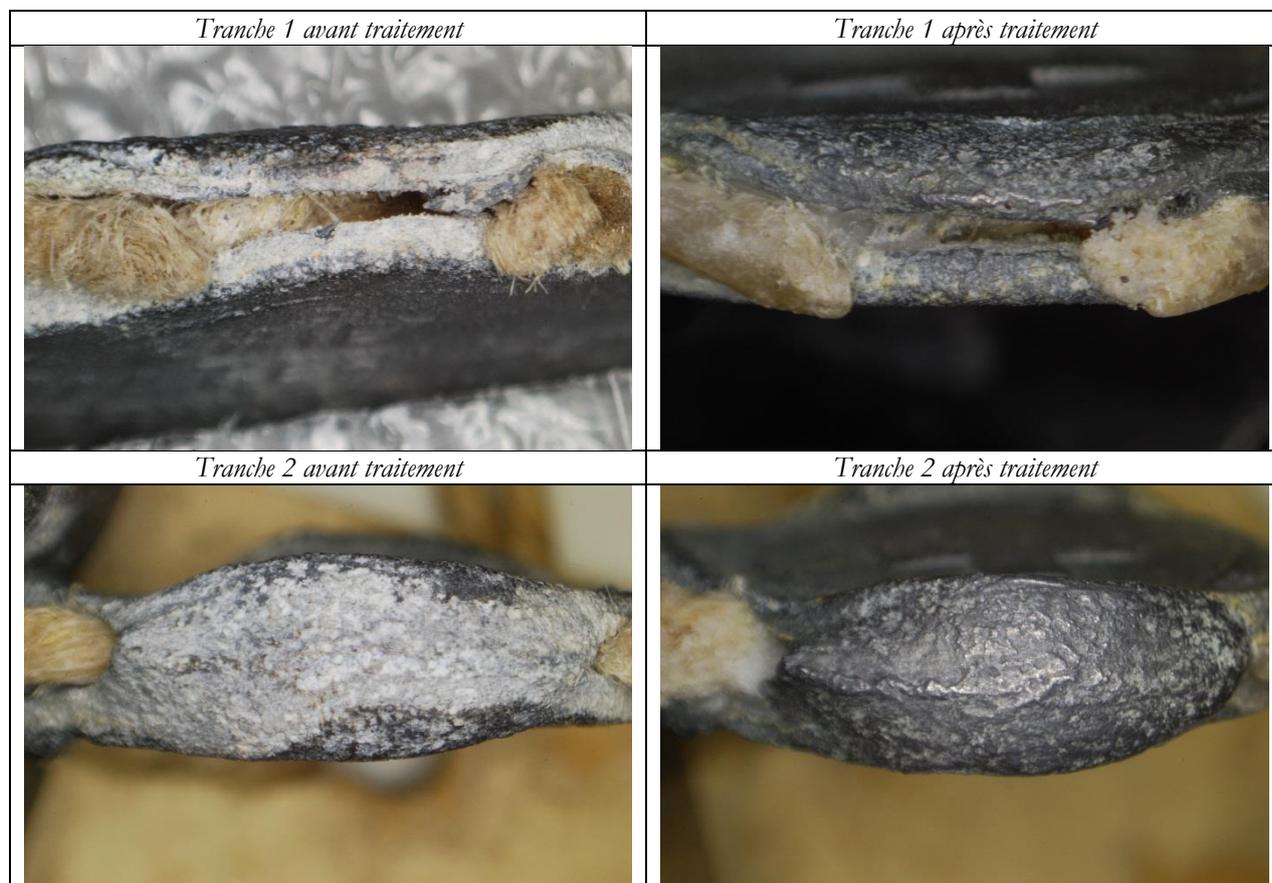
Figure 78 : Bilan du suivi de l'intensité de réduction en fonction du temps sur la tranche.

Les sections de la tranche de même dimension (1 et 4, 2 et 3) demandent un temps de traitement similaire. L'intensité commence à se stabiliser à partir de 15 minutes pour les sections 1 et 4 et à partir de 45 minutes pour les deux autres qui sont de tailles plus importantes. Les temps de traitement sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour le sceau du porte-baïonnette. Les résultats étaient cependant moins reproductifs. Les intensités finales sont d'autre part proches pour les sections du même type : entre 5.4 et 5.9 mA pour les zones 1 et 4 et entre 6.0 et 7.1 pour les zones 2 et 3. De même que pour les faces du sceau, les valeurs finales de l'intensité sont plus élevées que celles du sceau du porte-baïonnette comprises entre 3.4 et 4 mA.

Les produits de corrosion proches des lacs en contact avec le tampon ont été réduits (Fig. 80). Il demeure néanmoins des carbonates de plomb en certaines zones et au niveau des creux (Fig. 79).



Figure 79 : Reste de produits de corrosion dans les creux et proche des interfaces.



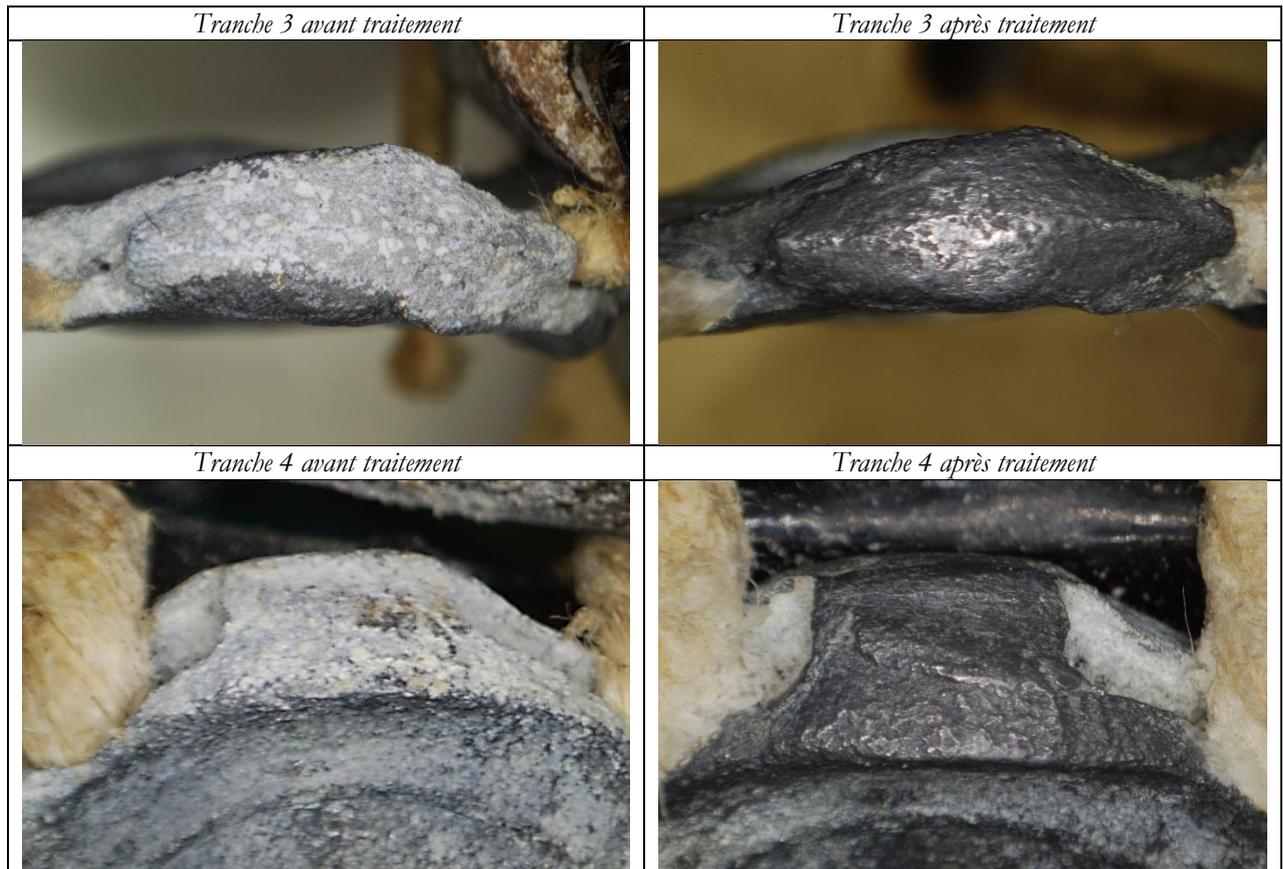


Figure 80 : Suivi photographique des zones de la tranche au cours du temps.

4.3.2.4. Conclusion

Ces nouveaux essais confirment que la forme du tampon est celle qui semble le plus adaptée à la réduction des produits de corrosion situés sur les tranches du sceau. Bien qu'il soit proche de l'objet, il a été possible de traiter les produits de corrosion, et ceci d'une part en positionnant l'objet à l'oblique et d'autre part en orientant le Pleco pour que le tampon recouvre entièrement la surface à traiter.

De même que pour le sceau du porte-baïonnette, une journée de traitement est nécessaire.

4.3.3. Traitement des interfaces métal/lacs

Remarque : un film de PE a de nouveau été placé entre le sceau et l'objet pour limiter les risques de contact entre l'électrolyte et le cuir (Fig. 81), et le support a été réutilisé pour réduire les produits de corrosion.



Figure 81 : Vue du Pleco en cours de traitement de l'interface métal/lacs entrants

4.3.3.1. Suivi du potentiel de corrosion

Le potentiel de corrosion de l'objet est suivi au niveau des quatre interfaces métal/lacs. Pour comparaison, les tableaux récapitulatifs des valeurs obtenues au niveau des faces et de la tranche sont donnés.

	0 min (V/CV)	5 min (V/CV)
Interface lacs entrants 1	-0.80	-0.42
Interface lacs entrants 2	-0.82	-0.42
Interface lacs sortants 1	-0.46	-0.35
Interface lacs sortants 2	-0.60	-0.45

	Face inscription (V/CV)		Face croix (V/CV)	
	0 min	5 min	0 min	5 min
Zone 1	-0.55	-0.47	-0.49	-0.39
Zone 2	-0.61	-0.47	-0.52	-0.46
Zone 3	-0.67	-0.51	-0.60	-0.49
Zone 4	-0.76	-0.54	-0.46	-0.47
Zone 5	-0.66	-0.35	-0.74	-0.51
Zone 6	-0.50	-0.41	-0.80	-0.55

	0 min (V/CV)	5 min (V/CV)
Tranche 1	-0.37	-0.32
Tranche 2	-0.58	-0.33
Tranche 3	-0.48	-0.35
Tranche 4	-0.43	-0.31

Le potentiel de corrosion mesuré après 5 minutes est du même ordre de grandeur que les valeurs obtenues au niveau des deux faces. On note à nouveau un phénomène de passivation, le potentiel croissant au cours du temps.

4.3.3.2. Traitement des interfaces

Interface lacs entrants 1

Cette interface a été découpée en trois zones (Fig. 82).



Figure 82 : Zones de réduction.

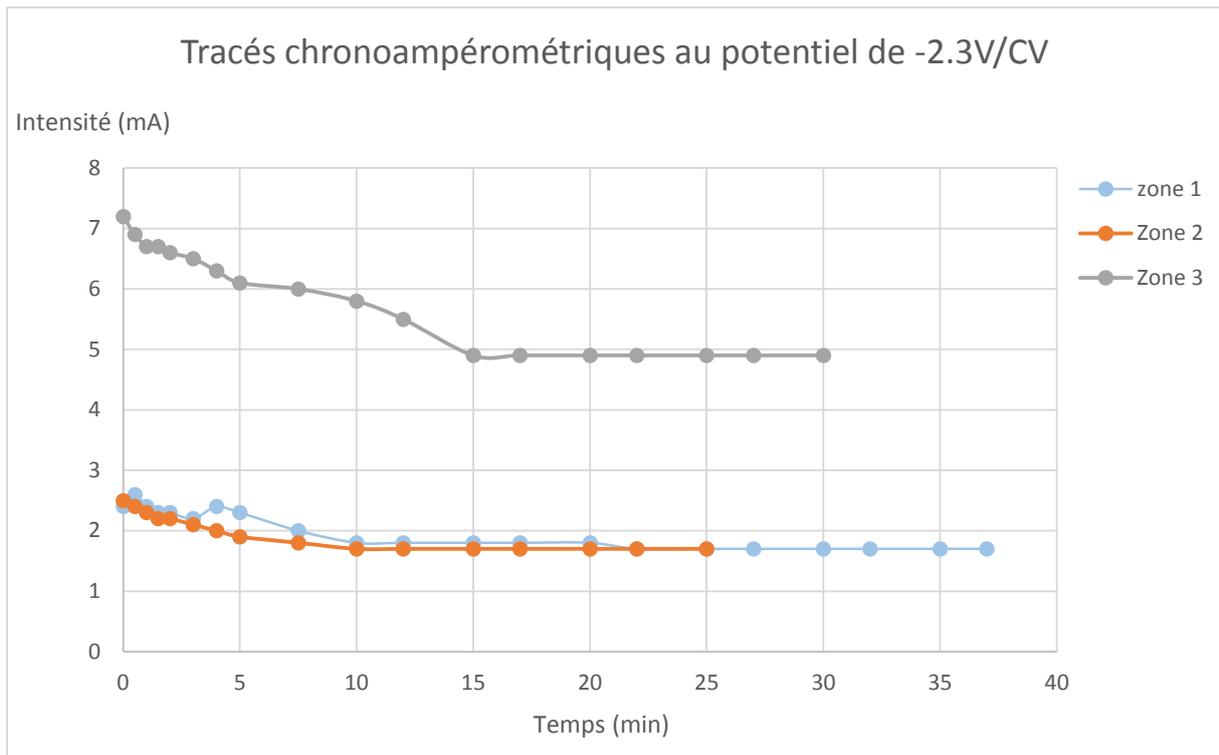


Figure 83 : Bilan du suivi de l'intensité de réduction en fonction du temps sur la première interface des lacs entrants.

Les temps de traitement varient en fonction de la zone considérée, mais restent dans le même ordre de grandeur. Ils sont compris entre 25 et 37 minutes. On constate comme pour le premier sceau que la réduction des produits de corrosion au niveau du creux (zone 1) est plus longue que pour les autres zones. En outre, les intensités finales pour les zones 1 et 2 sont similaires à celles obtenues lors des essais sur le sceau du porte-baïonnette (comprises entre 1 et 2 mA). Les valeurs élevées obtenues pour la zone 3 sont dues au fait que la surface traitée est plus grande que les deux premières.

Les produits de corrosion situés au niveau du creux (zone 1) ont pu être réduits, même ceux situés le plus profondément. En outre, de même que pour le traitement de la section de la tranche située entre les deux lacs entrants, le fait de placer l'objet à l'oblique et de pouvoir incliner le Pleco permet de réduire les produits de corrosion bien que la distance entre le sceau et l'objet soit courte.

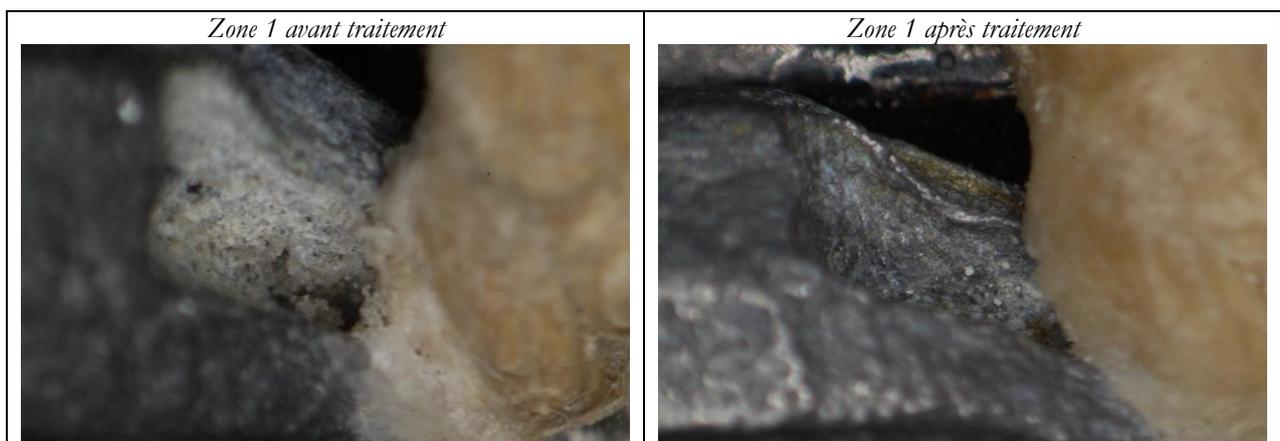




Figure 84 : Suivi photographique des zones réduites au niveau des lacs entrants au cours du temps.

Interface lacs entrants 2

Cette interface a également été découpée en trois zones.

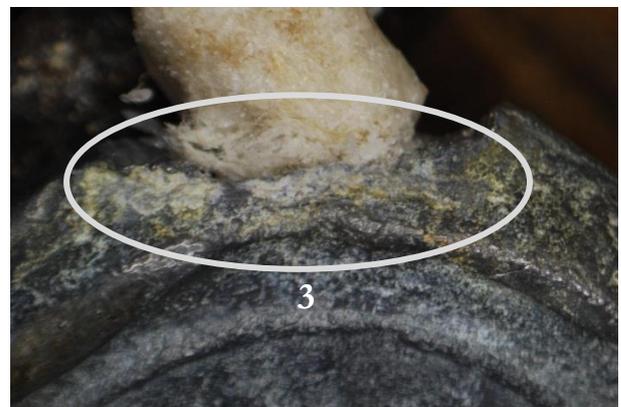
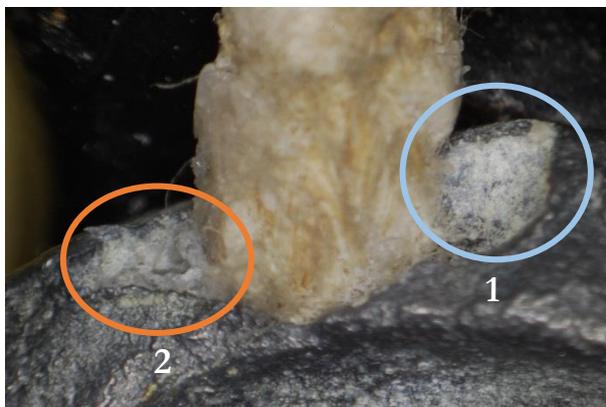


Figure 85 : Zones de réduction.

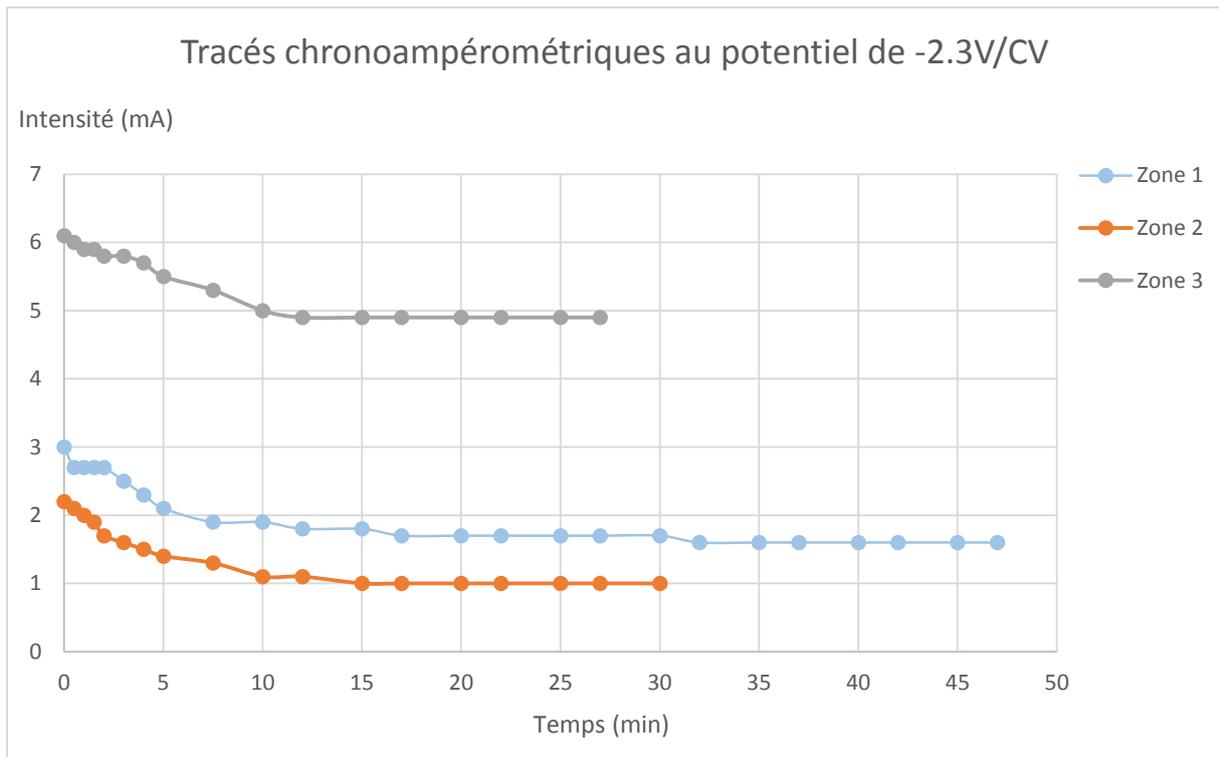


Figure 86 : Bilan du suivi de l'intensité de réduction en fonction du temps sur la seconde interface des lacs entrants.

On constate que les résultats sont très proches de ceux obtenus pour la première interface. La durée du traitement varie entre 27 et 47 minutes. De même que précédemment, la zone en creux (zone 1) demande un temps de réduction plus important que celles qui sont planes. Les intensités finales pour les zones les plus petites (1 et 2) sont comprises entre 1.0 et 1.6 mA. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celle de la première interface. De nouveau, nous remarquons que la zone 3 de plus grande dimension présente des valeurs finales d'intensité plus élevées.

Les produits de corrosion ont pu être réduits au plus proche des lacs sans qu'ils ne soient altérés et au plus profond du creux.

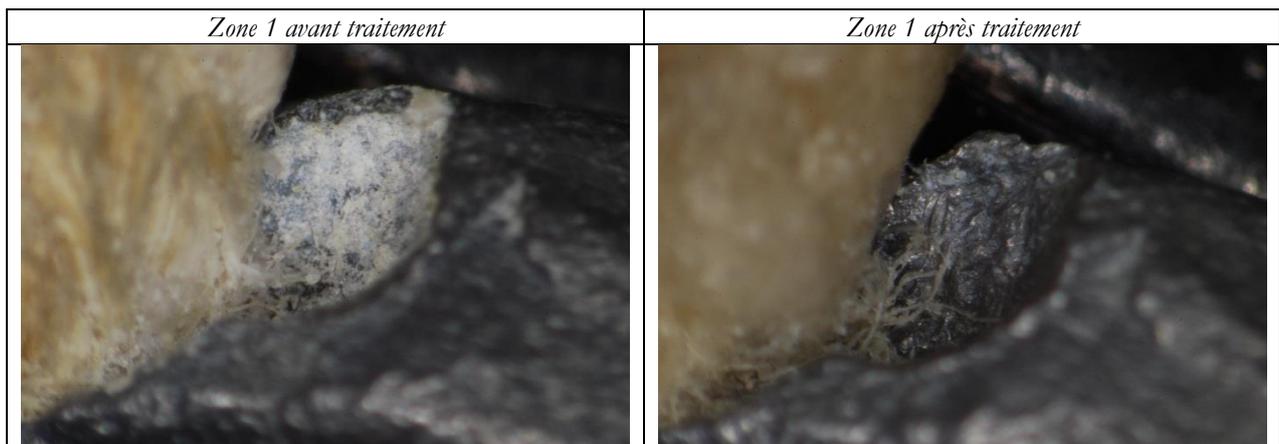




Figure 87 : Suivi photographique des zones réduites au niveau de la seconde interface des lacs entrants en fonction du temps.

Interface lacs sortants 1

Trois zones de traitement ont été nécessaires pour couvrir l'ensemble de la première interface des lacs sortants.

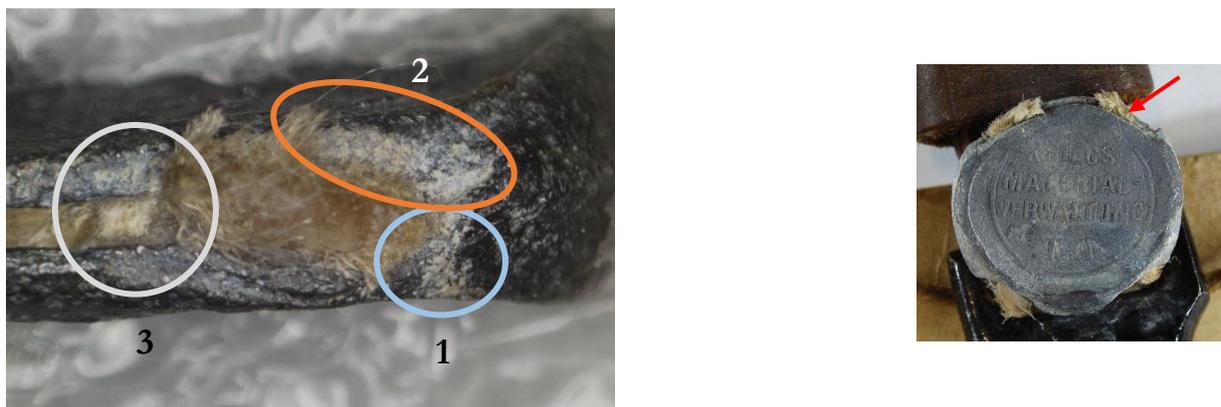


Figure 88 : Zones de réduction.

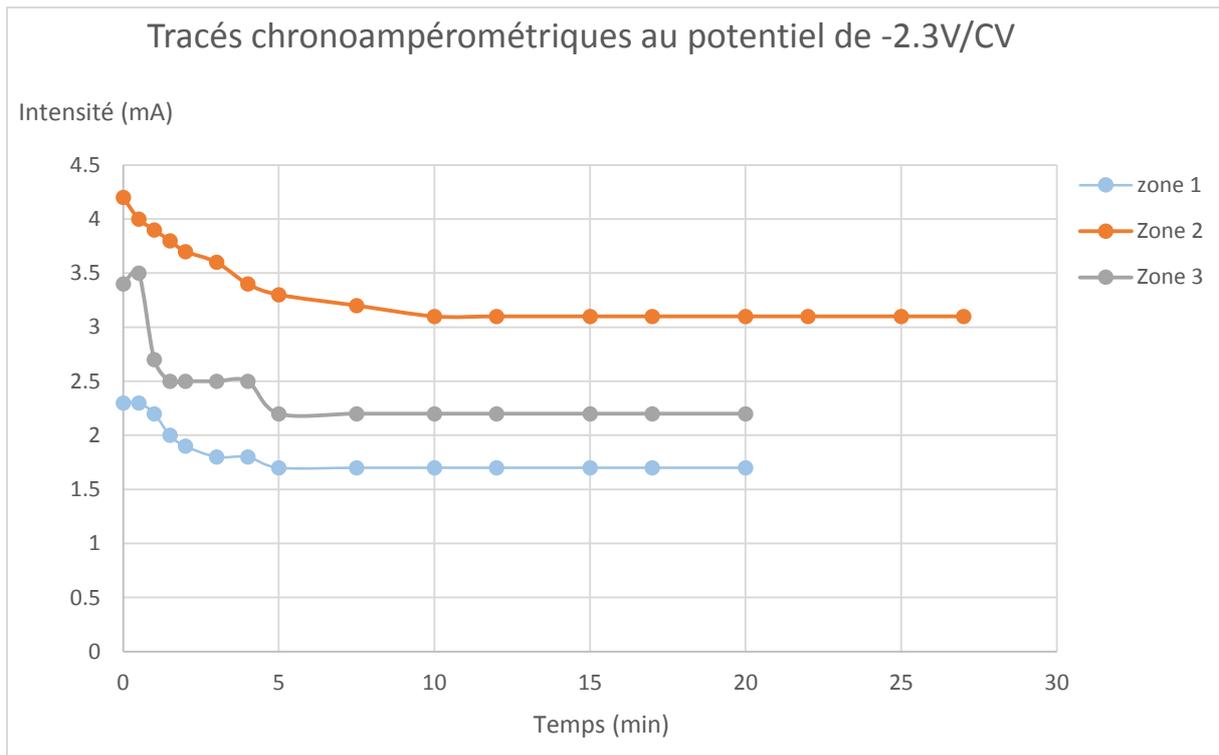
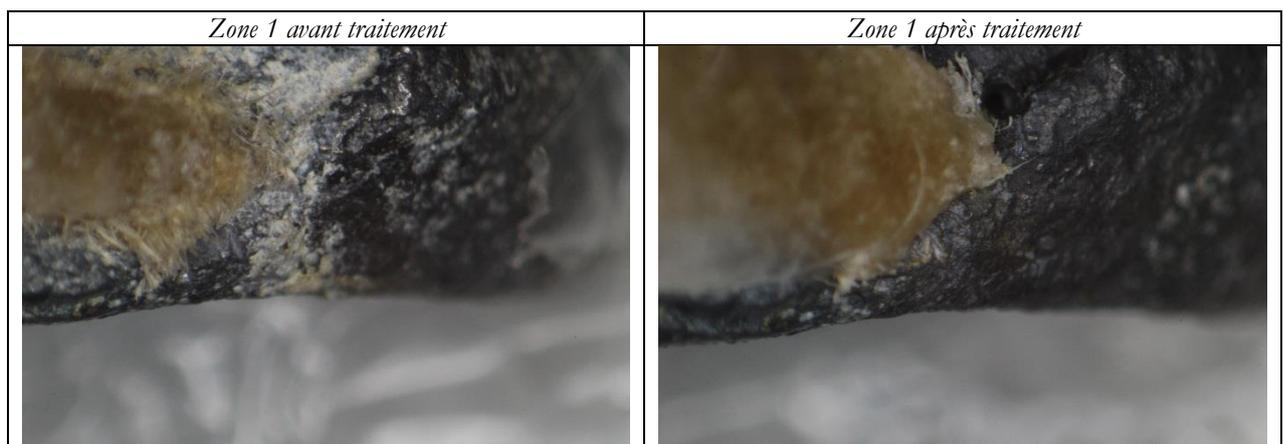


Figure 89 : Bilan du suivi de l'intensité de réduction en fonction du temps sur la première interface des lacs sortants.

Les temps de traitement sont relativement proches, compris entre 20 et 27 minutes. L'intensité de réduction se stabilise à partir de 5 ou 12 minutes. Ces durées relativement courtes sont dues au fait que nous nous trouvons dans des zones de petites dimensions avec peu de produits de corrosion. L'intensité de réduction finale est comprise entre 1.7 mA pour la surface la plus petite (zone 1) et 3.1 mA pour la plus grande (zone 2).

Les produits de corrosion ont pu être réduits au plus proche des lacs sans que ces derniers ne soient altérés. Aucune décohésion conduisant à une infiltration de l'électrolyte n'a été observée au niveau des lacs.



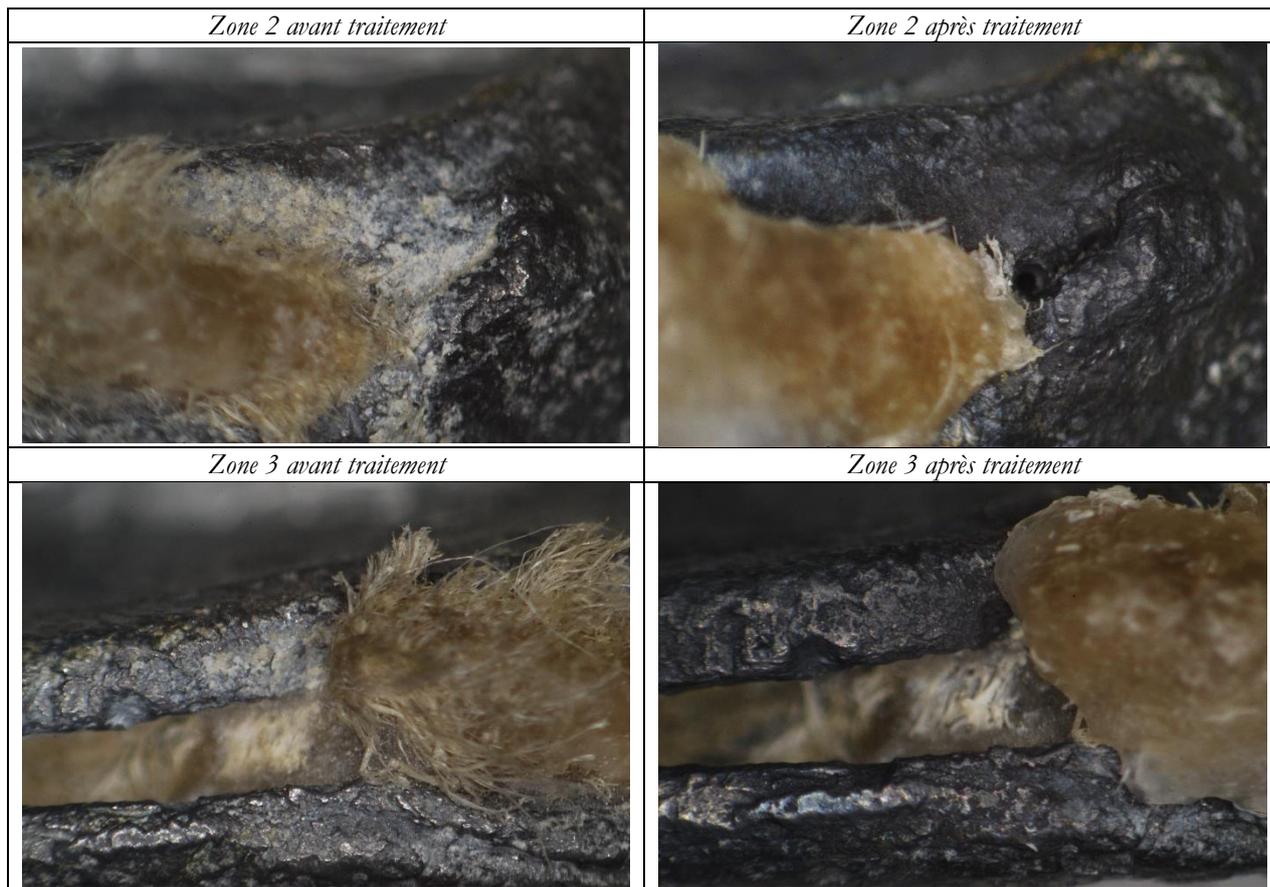


Figure 90 : Suivi photographique des zones réduites au niveau de la première interface des lacs entrants au cours du temps.

Interface lacs sortants 2

Cette interface a été découpée en deux zones de réduction.



Figure 91 : Zones de réduction.

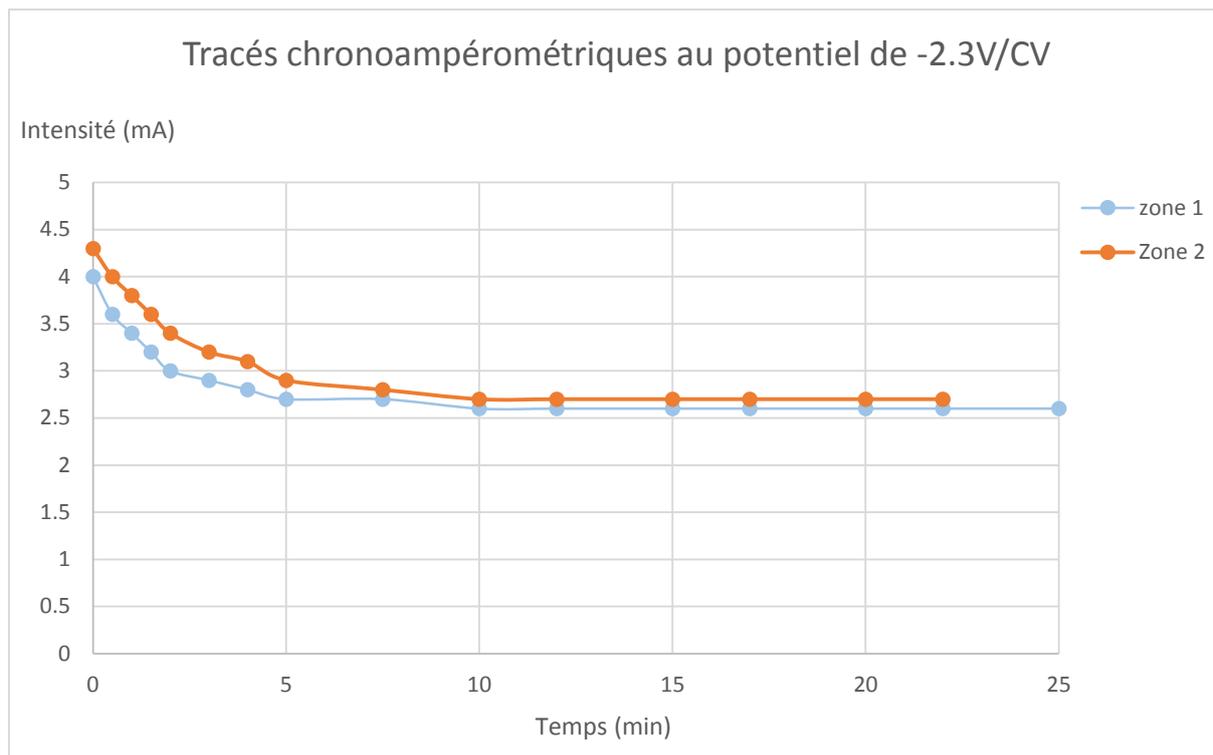


Figure 92 : Bilan du suivi de l'intensité du courant en fonction du temps sur la seconde interface des lacs sortants.

Les résultats obtenus sont très proches à la fois au niveau du temps de traitement (entre 22 et 25 minutes) et au niveau des valeurs de l'intensité finale (entre 2.6 et 2.7 mA). De plus, ils sont également dans les mêmes ordres de grandeur que ceux pour la première interface des lacs sortants.

En outre, nous avons pu remarquer que les produits de corrosion situés au niveau de l'ouverture entre les deux lacs ont été réduits assez profondément (Fig. 93).



Figure 93 : Vue de l'ouverture entre les deux lacs sortants après traitement.

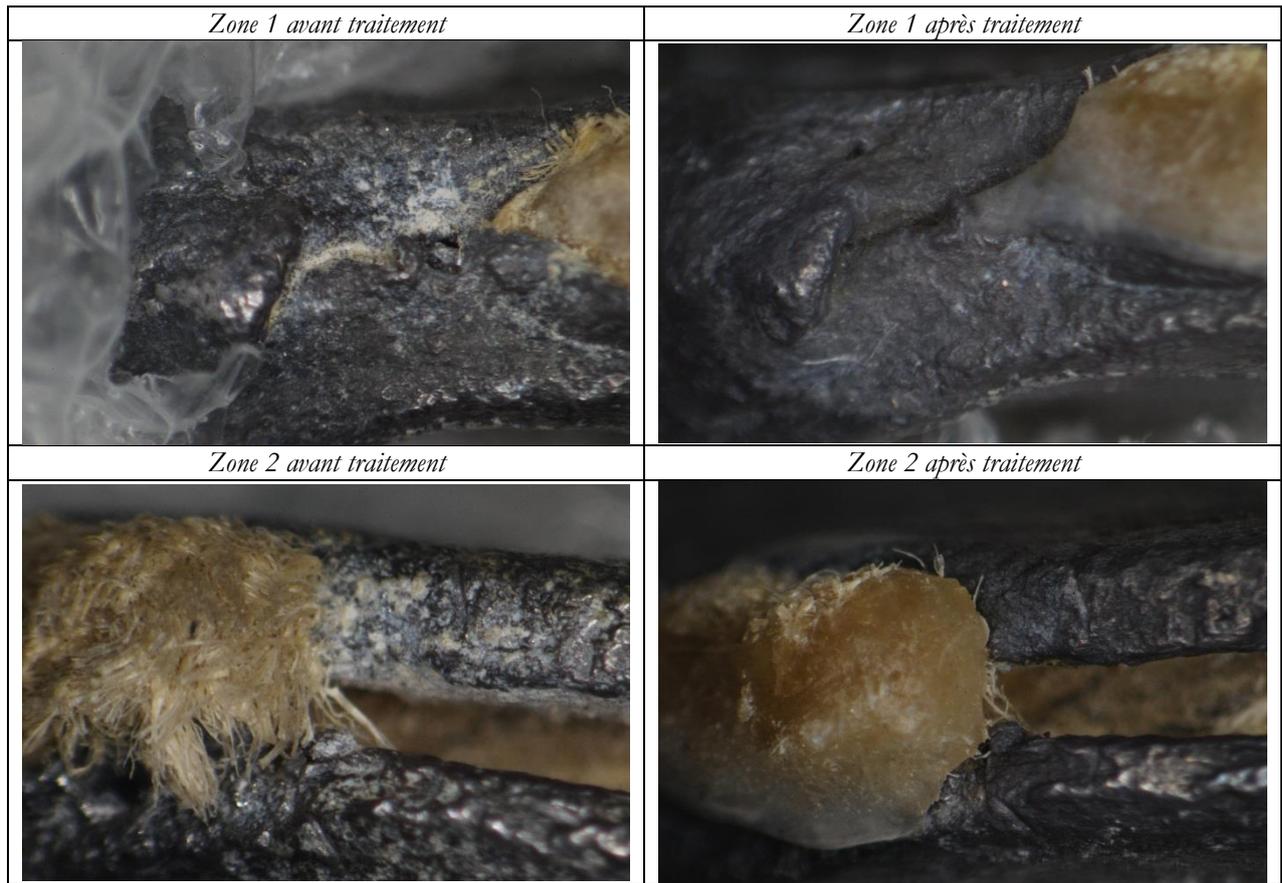


Figure 94 : Suivi photographique des zones réduites au niveau de la seconde interface des lacs sortants au cours du temps.

4.3.3.3. Conclusion

La forme de pointe apparaît donc bien comme étant le profil du tampon le plus adapté pour la réduction des produits de corrosion présents à l'interface avec les lacs. Ceci a de nouveau été démontré pour le traitement de ce sceau. Les produits de corrosion ont pu être réduits et ce même au plus profond des creux. Par ailleurs, aucune décohésion conduisant à une infiltration de l'électrolyte au niveau des lacs n'a été observée.

Le traitement de l'ensemble des interfaces a demandé une journée de travail.

4.4 Conclusion

Ce second traitement complet d'un sceau s'est avéré tout autant positif que le premier. En effet, bien qu'il demeure des produits de corrosion non réduits sur les deux faces principales (réduits ultérieurement), la plus grande partie a pu être traitée. La courte distance entre l'objet et le sceau n'a finalement pas posé de problème majeur. Par inclinaison de l'objet et du Pleco, il est possible de se placer au plus proche de sceau sans entraîner de dégradations sur le reste de l'objet. Les produits de corrosion ont ainsi pu être réduits au plus proche des lacs entrants.

Le temps de traitement s'est avéré plus court que celui pour le sceau du porte-baïonnette : 4 jours contre 4.5 jours.

On constate que sur des surfaces de même type que les temps de traitement et les intensités de courant finales peuvent varier, passant du simple au double. La strate de produits de corrosion étant homogène, ceci

provient principalement du fait que les zones traitées sont d'aires diverses entraînant ainsi des variations dans le temps de traitement et dans l'intensité de courant finale :

- Faces : temps de réduction entre 32 et 67 minutes (en moyenne entre 30 et 50 minutes), intensité finale : entre 3.9 et 6.9 mA. Les plus grandes variations ont été notées sur la face inscription.
- Tranche : temps de réduction entre 35 et 62 minutes ; intensité finale : entre 5.4 et 7.1 mA
- Interfaces lacs entrants : temps de réduction entre 25 et 47 minutes ; intensité finale : entre 1 et 4.9 mA.
- Interfaces lacs sortants : temps de réduction entre 20 et 27 minutes ; intensité finale : entre 1.7 et 3.1 mA.

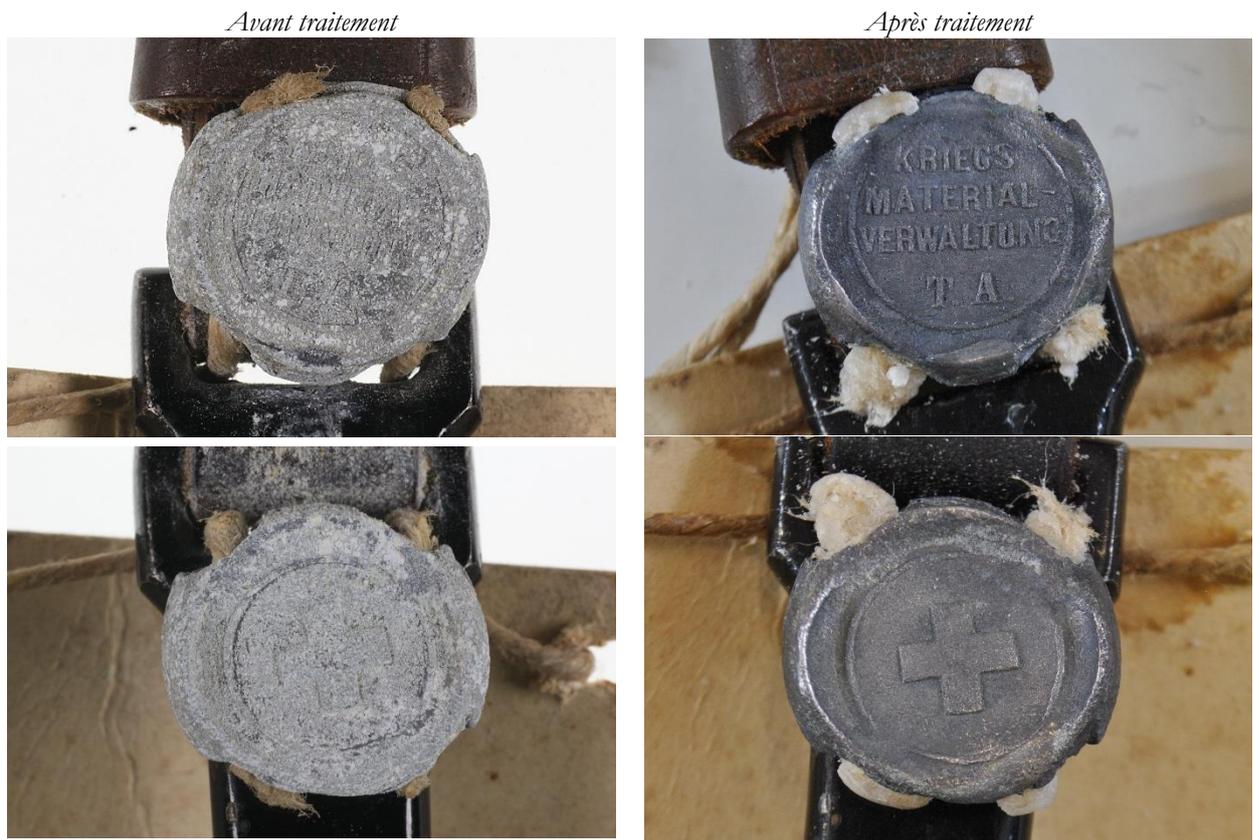


Figure 95 : Vues avant et après traitement du sceau avec le Pleco.

5. Cas pratique 3 : sceau de la courroie

5.1 Examen diagnostique

Le sceau qui nous intéresse ici est celui de la courroie pour tambour (Fig. 96). Sa désignation plus précise mentionnée sur son étiquette (Fig. 97) est : *Tragriemen für Trommeln*.



Figure 96: Courroie de tambour.



Figure 97 : Etiquette de la courroie de tambour.

5.1.1. Description

L'objet est une courroie plane de forme rectangulaire. A l'une des extrémités, la courroie se replie sur elle-même et est maintenue au moyen d'un rivet passant entre deux trous. Un troisième trou est présent entre ceux servant à la fixation du rivet. À la seconde extrémité deux trous sont également présents avec un rivet dans l'un. La courroie n'est cependant pas repliée sur elle-même.

Sur la face interne, elle est tamponnée « +MOD98 » et est frappée « 9 SG LEHMANN BERN 8 ».

Le sceau, rattaché à l'étiquette et à l'objet par des lacs de soie teintés rouge et blanche, porte sur une face la croix suisse (Fig. 98) et sur la seconde, l'inscription (Fig. 99) :

« Krieg
Material-Verwaltung
T.A. »



Figure 98 : Sceau, face croix (avant traitement).



Figure 99 : Sceau, face inscription (avant traitement).

5.1.2. Dimensions

Objet : L 85.8 x l3.2 x e 3.6 cm

Sceau : ø 2 x 0.5 cm

Lacs entrants : 6.1 cm

Lacs sortants : 2.0 cm

5.1.3. Matériaux

Les matériaux constitutifs de l'objet sont les suivants :

- Alliage de plomb (plomb avec un peu d'étain (0.2% en masse) (composition déterminée par analyse FRX))
- Alliage ferreux
- Cuir
- Peinture noire
- Carton
- Soie
- Encre noire

5.1.4. Historique

Aucune date n'est mentionnée sur l'étiquette de l'objet. Néanmoins, elle est similaire à celle des deux autres sceaux et daterait donc de la fin du XIXe siècle. Concernant l'histoire de la collection, nous n'avons pas de donnée précise sur la question, et ce notamment du fait de l'absence d'un inventaire. Les lieux et les conditions de conservation de l'objet n'ont pas pu être identifiés.

5.1.5. Constat d'état

Le sceau présente une fine couche irrégulière et discontinue de produits de corrosion de type carbonate de plomb, de couleur blanche et compacts. (Figs. 100 et 101). Ce sceau est moins corrodé que les deux précédents que nous avons traités, dont les produits de corrosion recouvraient entièrement la surface.

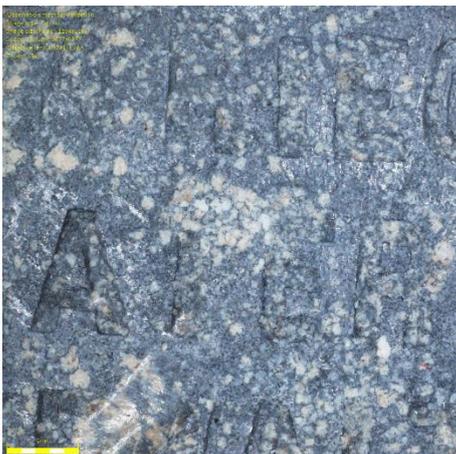


Figure 100 : Détail de la face inscription (avant traitement).



Figure 101 : Détail de la tranche au niveau du passage des lacs entrants (avant traitement).

5.1.6. Diagnostic

Il est difficile de conclure quant à l'origine de l'altération du sceau sans connaître les conditions dans lesquelles l'objet a été conservé. Nous ne devons pas omettre l'hypothèse de l'émission d'acides organiques par le carton de l'étiquette de l'objet en contact avec le sceau, ainsi que par le cuir et qui pourrait entraîner

la formation de carbonates de plomb. Néanmoins, les matériaux en contact ou proche de l'objet lors de son stockage sont probablement la source la plus plausible d'acides organiques.

5.2 Définition des paramètres de traitement

Comme pour les deux sceaux précédemment étudiés (porte-baïonnette et pièces pour cycliste), le traitement proposé est la réduction consolidante par voie électrolytique à l'aide du nouveau pinceau électrolytique le Pleco, et ce afin de réduire localement les carbonates de plomb. Bien que les lacs entrants seraient peut-être suffisamment longs pour permettre un traitement en immersion, nous avons préféré celui avec le Pleco, car il s'agissait notamment du premier sceau avec lacs en soie teintés traité et nous souhaitions voir si ces derniers posaient ou non des problèmes lors de la réduction (dégorgement de la teinture).

Le tracé voltammétrique obtenu pour la définition des paramètres de traitement (Fig. 103) montre un premier renflement à environ -1.4V/CV , (trait orange) correspondant selon notre hypothèse aux oxydes de plomb. Un pic plus marqué apparaît au potentiel de -1.8V/CV environ (trait vert) et correspond à celui de la réduction des carbonates de plomb.



Figure 102 : Pleco sur le sceau lors de la voltammétrie.

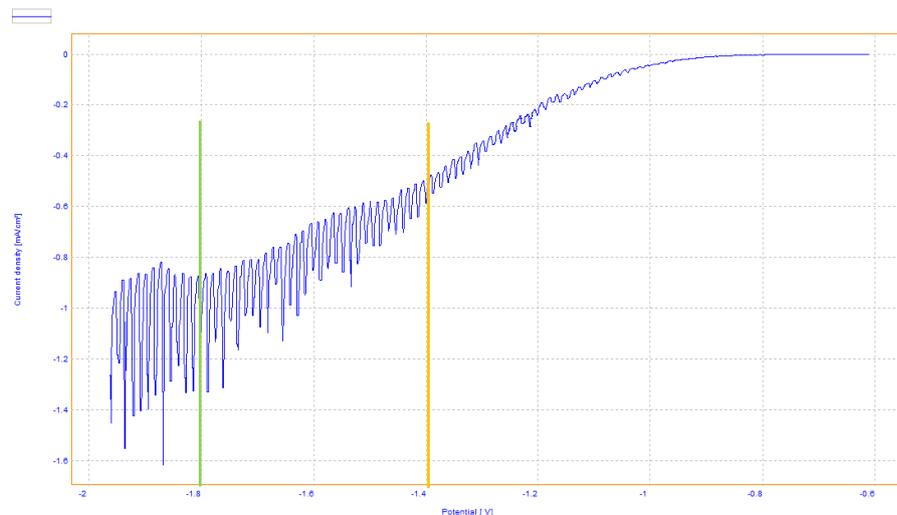


Figure 103 : Voltammétrie linéaire cathodique du sceau de la courroie. Solution : Na_2SO_4 0.1M, vitesse de balayage : 1mV/s .

Nous avons donc choisi de mener la réduction au potentiel de -1.8V/CV . Comme nous le montrerons dans la suite du rapport, l'intensité de réduction décroît au cours du temps traduisant un processus de réduction des carbonates de plomb.

5.3 Suivi chronoampérométrique de la réduction consolidante des carbonates de plomb

5.3.1 Traitement des faces du sceaux

5.3.1.1. *Suivi du potentiel de corrosion*

Le tableau suivant présente pour les deux faces et en fonction de chaque zone traitée, le potentiel de corrosion mesuré lors du contact du Pleco sur la surface puis après 5 minutes.

	Face inscription (V/CV)		Face croix (V/CV)	
	0 min	5 min	0 min	5 min
Zone 1	-0.45	-0.35	-0.72	-0.41
Zone 2	-0.40	-0.40	-0.79	-0.47
Zone 3	-0.74	-0.51	-0.70	-0.43
Zone 4	-0.59	-0.47	-0.50	-0.46
Zone 5	/	/	-0.75	-0.51
Face entière	-0.81	-0.45	-0.53	-0.43

On constate que le potentiel de corrosion croît au cours du temps indiquant le caractère inoffensif de la solution (phénomène de passivation). Pour la face inscription, le potentiel de corrosion après 5 minutes varie entre -0.35 et -0.51 V/CV, tandis que celui de la face croix se situe entre -0.41 V/CV et -0.51 V/CV en moyenne. Ces valeurs demeurent ainsi dans le même ordre de grandeur.

5.3.1.2 Traitement de la face inscription

La face inscription a été découpée en quatre zones de traitement afin de réduire l'ensemble de la surface (Fig. 105). Le nombre peu élevé de zones en comparaison des autres sceaux (entre six et sept) est dû d'une part au fait que nous avons souhaité limiter au maximum les risques de sur-réduction, et d'autre part à la présence de produits de corrosion qui ne recouvraient pas l'ensemble de la surface. Les zones qui ne présentaient que quelques points de carbonates de plomb n'ont pas fait l'objet d'un traitement mais seront réduits ultérieurement avec le tampon de grand diamètre.

Le tampon ici utilisé présentait un profil arrondi, similaire à celui couramment utilisé avec le Pleco. Le sceau est placé à l'horizontal, sur la face qui n'est pas en cours de traitement.

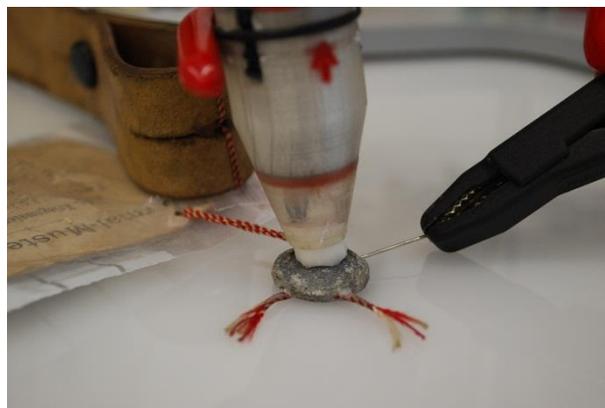


Figure 104 : Vue du Pleco en cours de traitement sur la face croix.





Figure 105 : Zones de réduction.

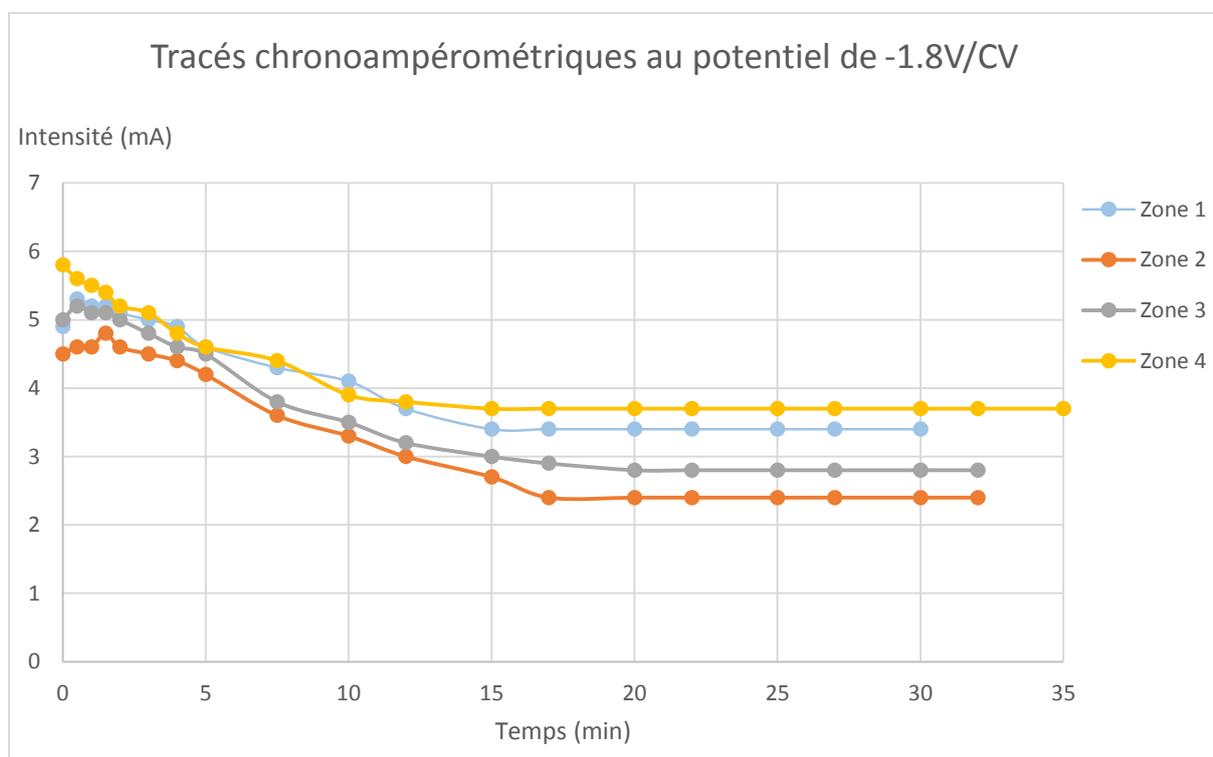


Figure 106 : Bilan du suivi de l'intensité de réduction en fonction du temps sur la face inscription.

Les temps de traitement des différentes zones sont compris entre 30 et 35 minutes (Fig. 90). Cette durée relativement courte est due au fait qu'il est question d'un sceau présentant peu de produits de corrosion. L'intensité finale se situe quant à elle entre 2.4 et 3.7 mA. Les différentes zones ont donc un comportement similaire.

Lors de la réduction, les zones de superposition ont été limitées au maximum, c'est la raison pour laquelle il demeure des produits de corrosion en surface (Fig. 107). Ces derniers seront réduits ultérieurement lors du traitement final à l'aide de l'embout de grand diamètre recouvrant entièrement la surface du sceau. Des hétérogénéités de surface (différence de couleur) sont visibles sur le sceau, mais ne sont pas le résultat d'une sur-réduction. Elles proviennent de l'objet. En effet, à la surface du sceau en certaines zones sont présents des produits de corrosion, tandis que dans d'autres ils sont absents. Les zones présentant des produits de corrosion seront plus sombres que celles où il n'y en a pas, les carbonates de plomb réduits étant de couleur grise foncée.



Figure 107 : Mise en évidence des zones non réduites en bleu.

Les photographies comparatives avant et après traitement et le suivi photographique au cours du traitement sont données ci-dessous (Fig. 108).

<i>Face inscription avant traitement</i>	<i>Face inscription après traitement</i>
	
<i>Zone 1 après traitement</i>	
<i>Photo absente</i>	



Figure 108 : Photographies de détail de la face inscription avant et après traitement.

5.3.1.3. *Traitement de la face croix*

La face croix a été découpée en cinq zones de traitement (Fig. 109) pour des raisons similaires à la face inscription.

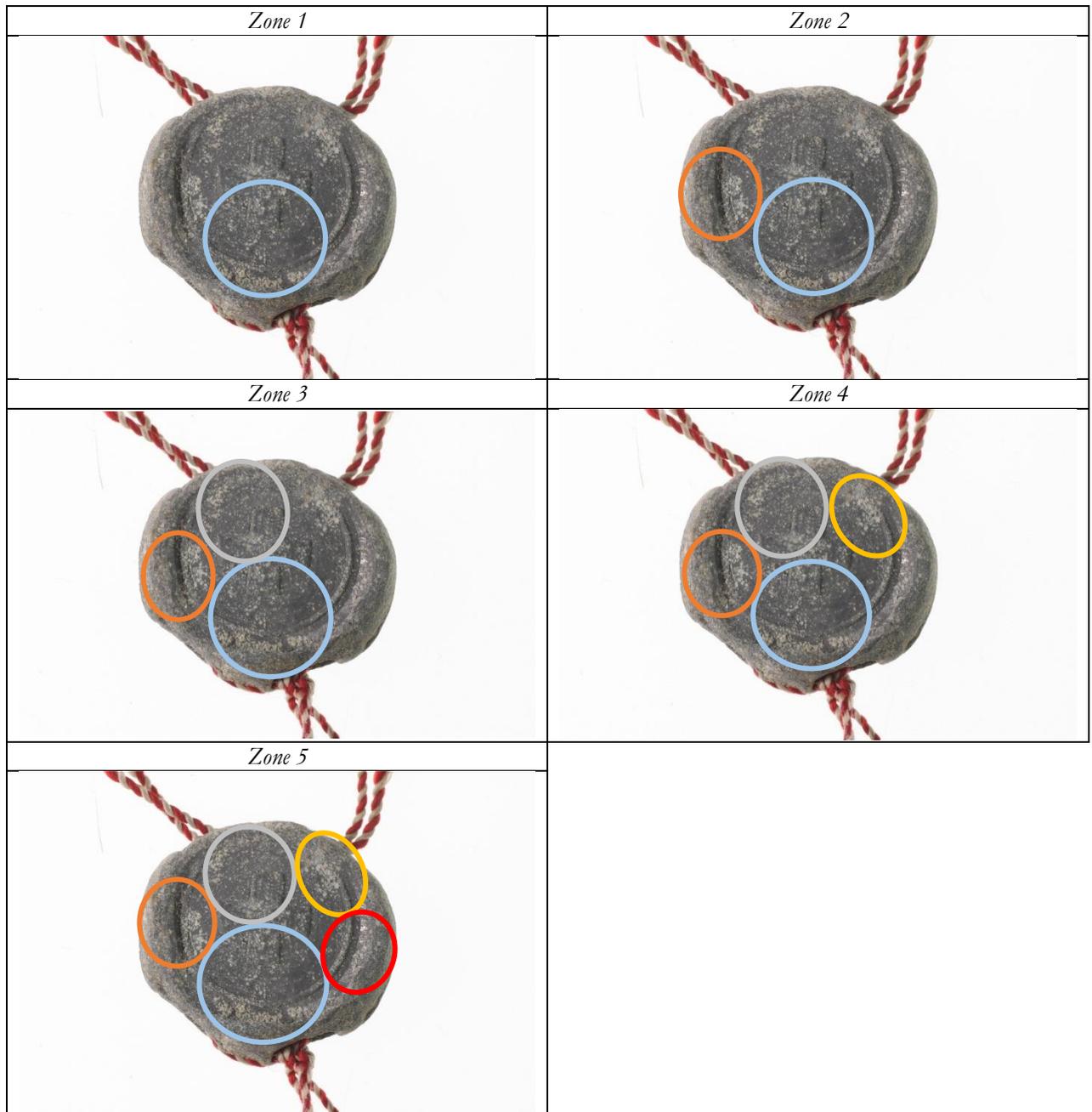


Figure 109 : Zones de réduction.

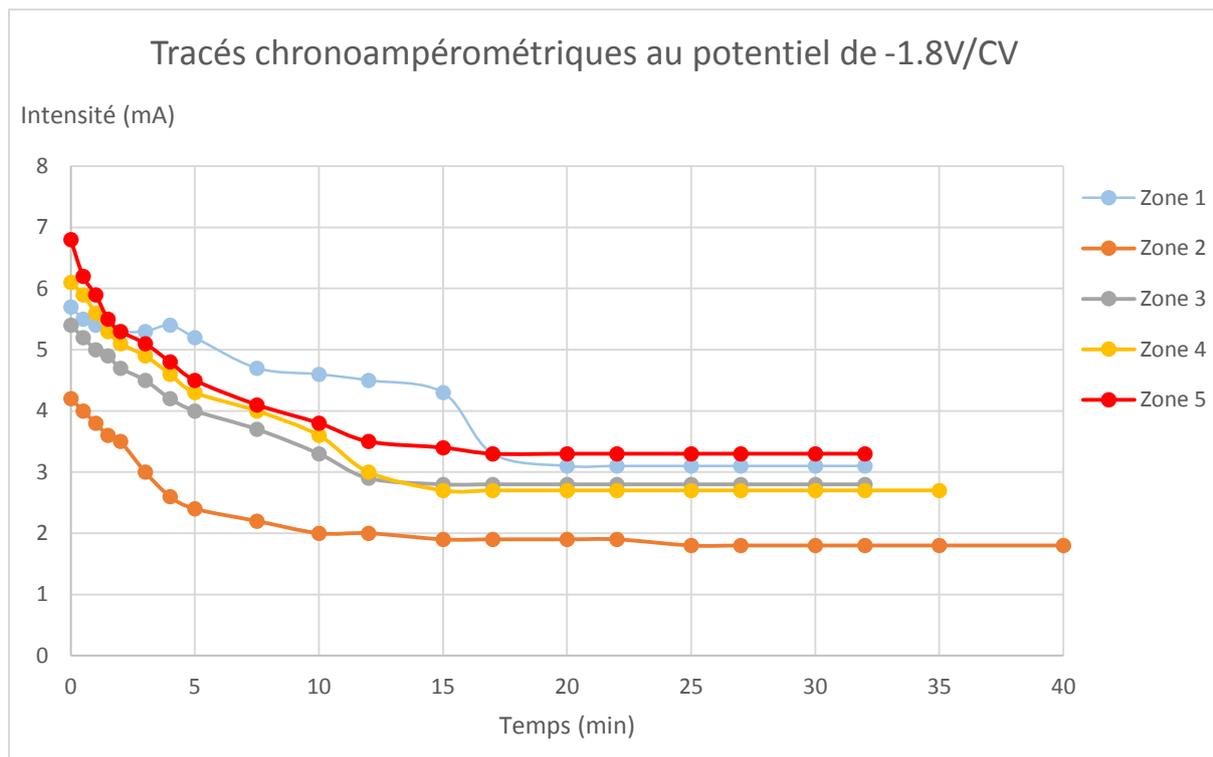


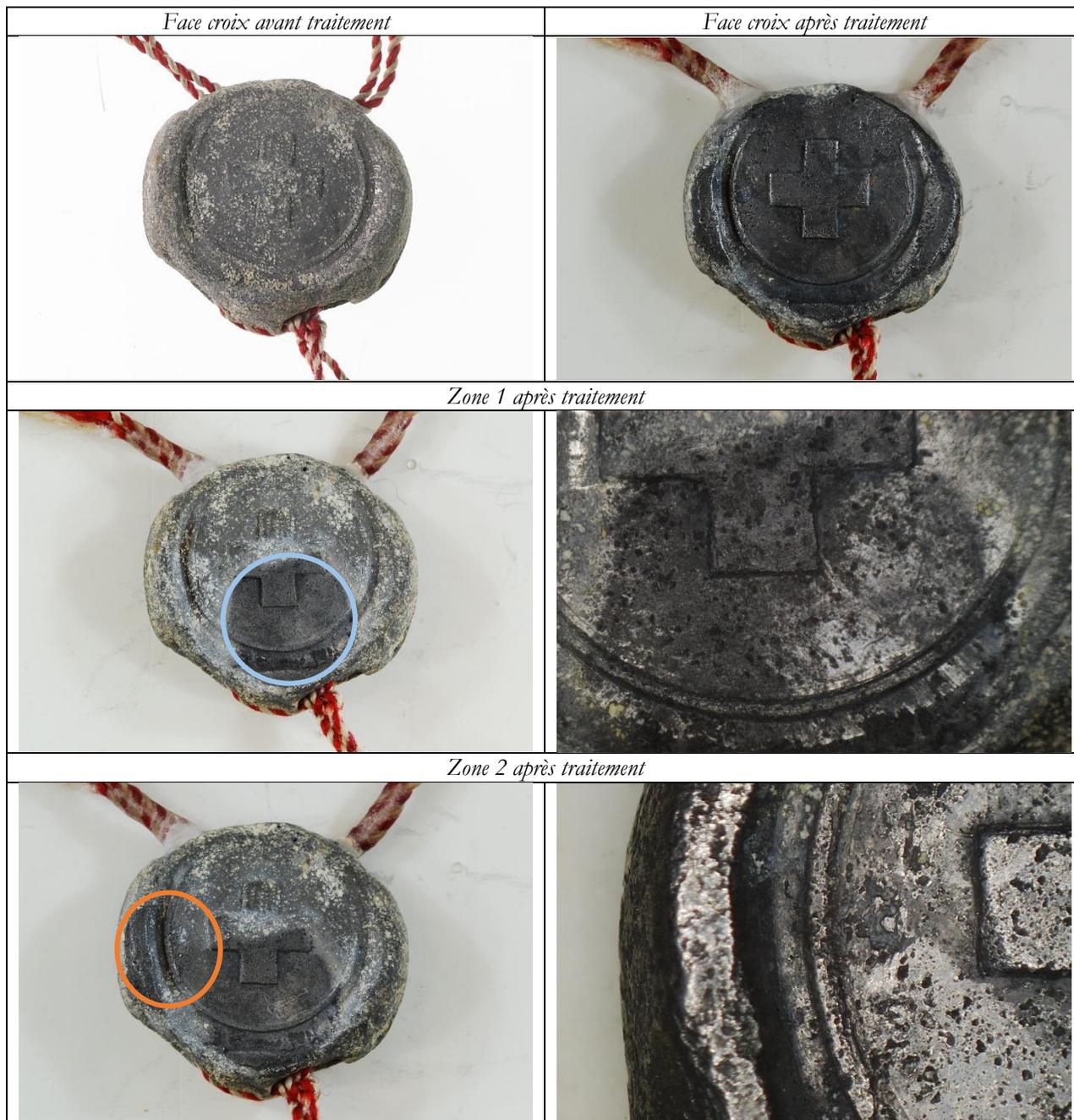
Figure 110 : Bilan du suivi de l'intensité de réduction en fonction du temps sur la face croix.

Comme dans le cas précédent, les différentes zones ont un comportement proche. On constate en effet, que les temps de réduction sont compris entre 32 et 40 minutes et les intensités finales entre 1.8 et 3.3 mA. Les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que celles de la face inscription (durée du traitement : entre 30 et 35 minutes, intensité finale entre 2.4 et 3.7 mA). Il est à noter que les temps de réduction sont plus courts que ceux obtenus lors des traitements des deux autres sceaux. Ceci est dû principalement au fait que la couche de produits de corrosion était plus épaisse et étendue.

Il demeure également quelques zones non réduites du fait de l'absence de superposition de traitement (Fig. 111). Ces derniers produits de corrosion seront réduits lors de l'intervention finale avec l'embout de grand diamètre. Les photographies comparatives avant et après traitement sont données ci-dessous en fonction de chaque zone.



Figure 111 : Mise en évidence des zones non réduites en bleu



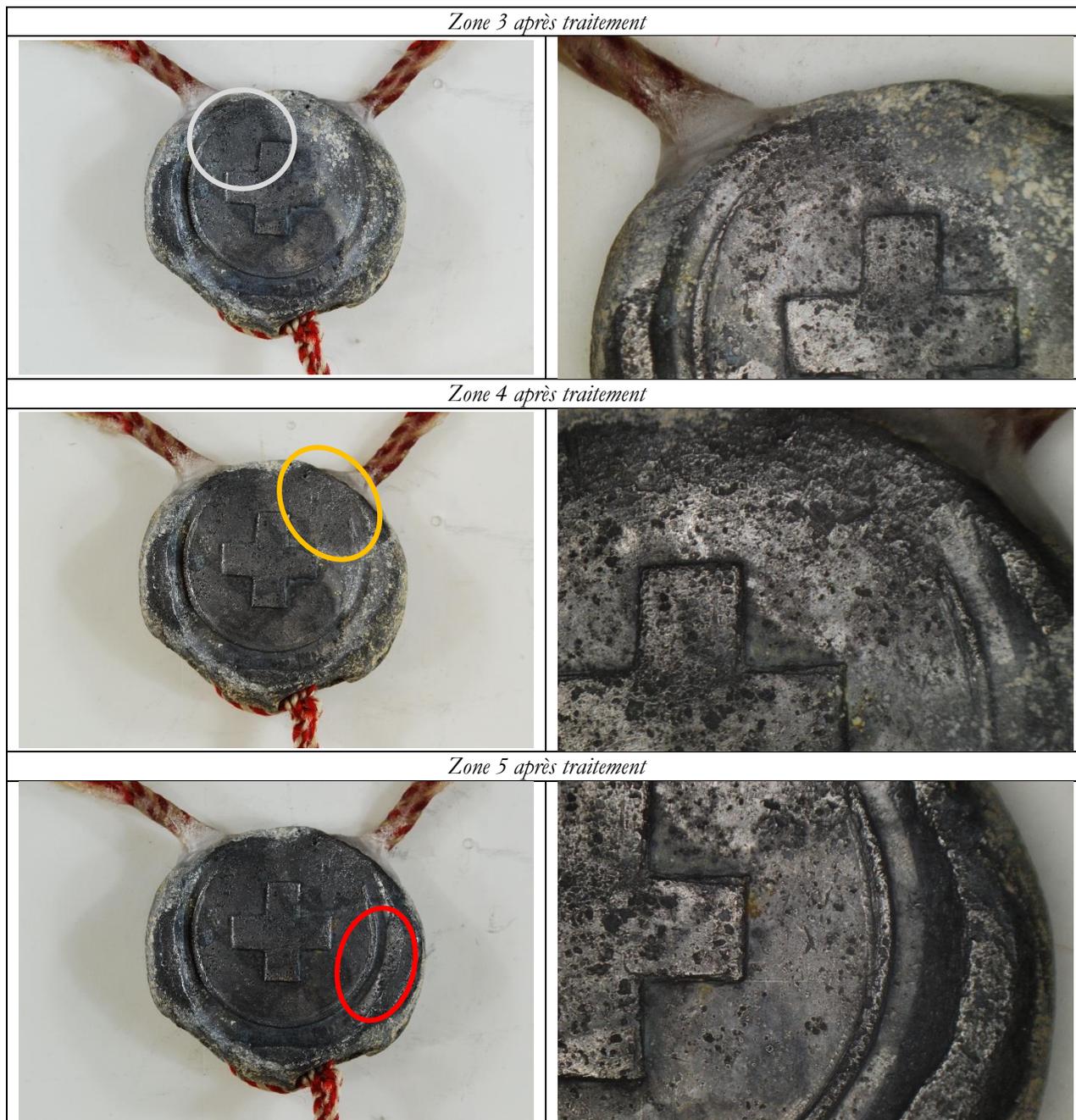


Figure 112 : Suivi photographique des zones réduites de la face croix au cours du temps.

5.3.1.4. Traitement final des deux faces

De manière similaire aux deux autres sceaux, les faces principales doivent être homogénéisées à l'aide de l'embout de grand diamètre (Fig.113). Le traitement sera mené au potentiel de $-1.5V/CV$ afin de limiter les risques de sur-réduction.

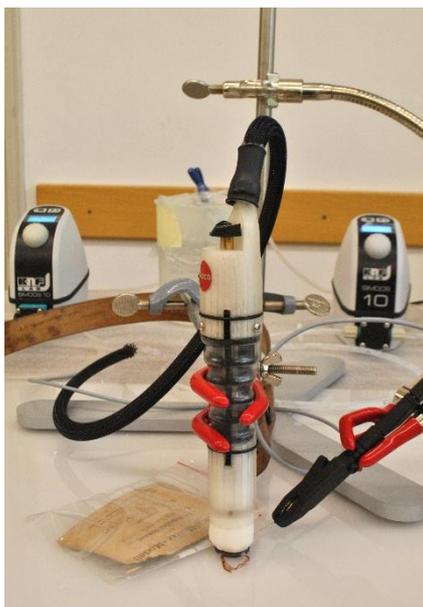


Figure 113 : Vue du Pleco en cours de traitement sur la face inscription du sseau de la courroie.

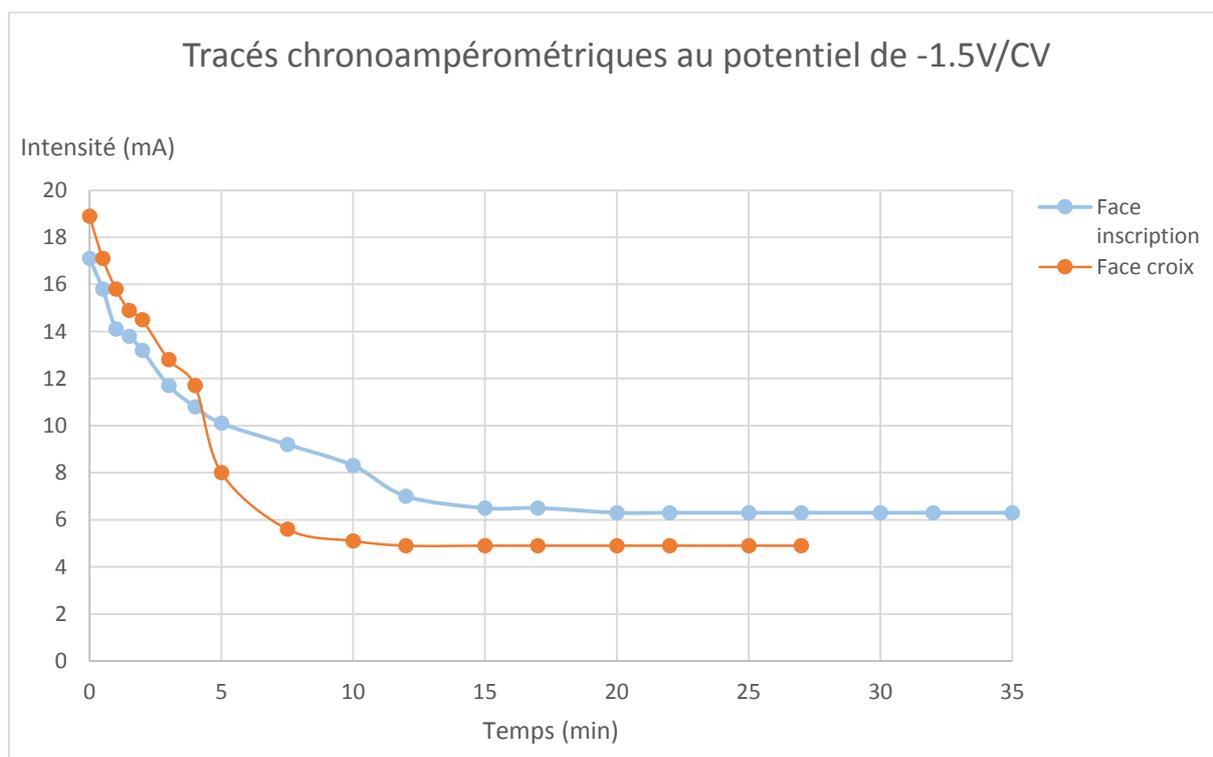


Figure 114 : Bilan du suivi de l'intensité de réduction au cours du temps sur les deux faces principales du sseau de la courroie.

On remarque que les temps de traitement sont très proches, compris entre 27 et 35 minutes et sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus lors de la réduction des deux autres sseaux. En outre, les intensités finales ont des valeurs comprises entre 4.9 et 6.3 mA.

Les derniers produits de corrosion ont pu être réduits. On constate néanmoins quelques hétérogénéités de surface qui sont dues comme nous avons pu le dire précédemment au fait que les produits de corrosion ne recouvraient pas entièrement la surface. Une fois réduits, ceux-ci prennent une couleur plus foncée que le métal simplement recouvert d'une couche d'oxyde, elle aussi réduite. On notera ainsi quelques différences de couleur qui ne perturbe cependant pas la lecture du sseau (Fig. 115).

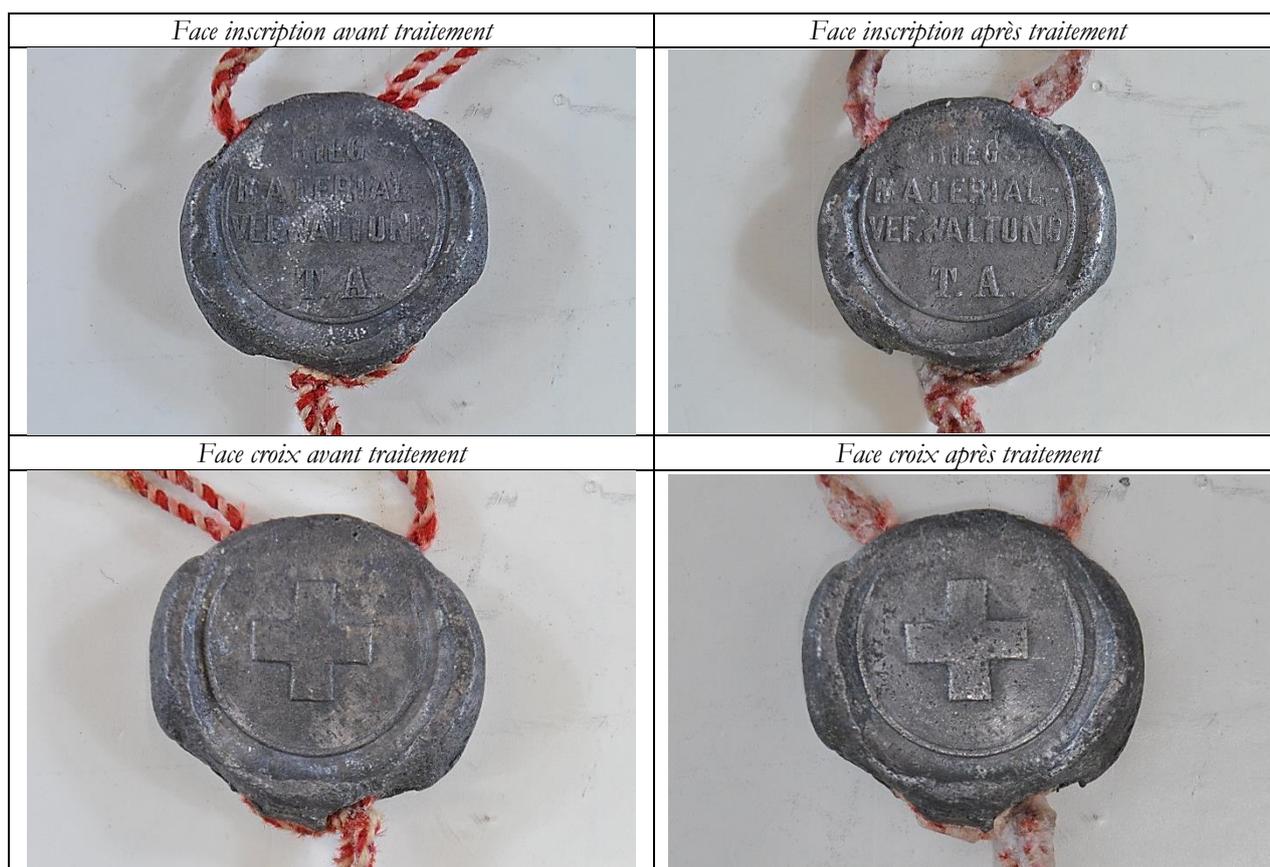


Figure 115 : Vues du sceau après homogénéisation de la surface avec le Pleco muni de l'embout de grand diamètre.

5.3.1.5. Conclusion

Ainsi, le temps de traitement pour chaque zone sur les deux faces est assez homogène, compris entre 30 et 40 minutes, l'intensité de courant commençant à se stabiliser entre 15 et 25 minutes. Le comportement des zones traitées sur ces deux faces est donc similaire. Les hétérogénéités de surface visibles après traitement ne sont pas dues à un sur-nettoyage mais au fait que l'objet ne présentait pas une couche continue de carbonates de plomb. Les zones les plus sombres après réduction correspondent à celles où étaient présents les carbonates, les plus claires celles où s'était formée une couche d'oxydes de plomb (également réduits car leur potentiel de réduction est plus élevé que celui des carbonates). Une journée et demie de travail sont nécessaires pour traiter les deux faces du sceau.

5.3.2. Traitement de la tranche

5.3.2.1. *Suivi du potentiel de corrosion*

Le potentiel de réduction est, comme pour les faces, suivi sur les quatre sections de la tranche du sceau. Pour rappel, le tableau récapitulatif des valeurs obtenues sur les deux faces est donné.

	0 min (V/CV)	5 min (V/CV)
Tranche 1	-0.81	-0.59
Tranche 2	-0.89	-0.63
Tranche 3	-0.62	-0.51
Tranche 4	-0.73	-0.57

	Face inscription (V/CV)		Face croix (V/CV)	
	0 min	5 min	0 min	5 min
Zone 1	-0.45	-0.35	-0.72	-0.41
Zone 2	-0.40	-0.40	-0.79	-0.47
Zone 3	-0.74	-0.51	-0.70	-0.43
Zone 4	-0.59	-0.47	-0.50	-0.46
Zone 5			-0.75	-0.51

Le potentiel de corrosion obtenu au niveau des sections de la tranche est inférieur à celui des faces. Ceci peut être dû au fait que le métal est moins altéré et reflète davantage le comportement du plomb non corrodé. Le métal se passive dans tous les cas.

5.3.2.2. Traitement de la tranche

La tranche du sceau a été découpée en quatre parties correspondant aux sections entre différents lacs (Fig. 116). Le sceau est placé à la verticale, sur la tranche opposée à celle qui est en traitement.

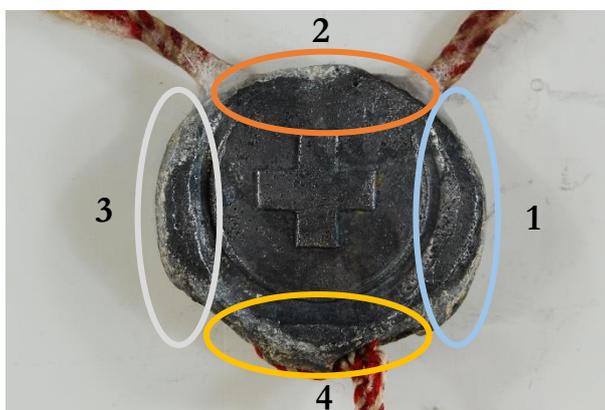


Figure 116 : Zones de réduction.

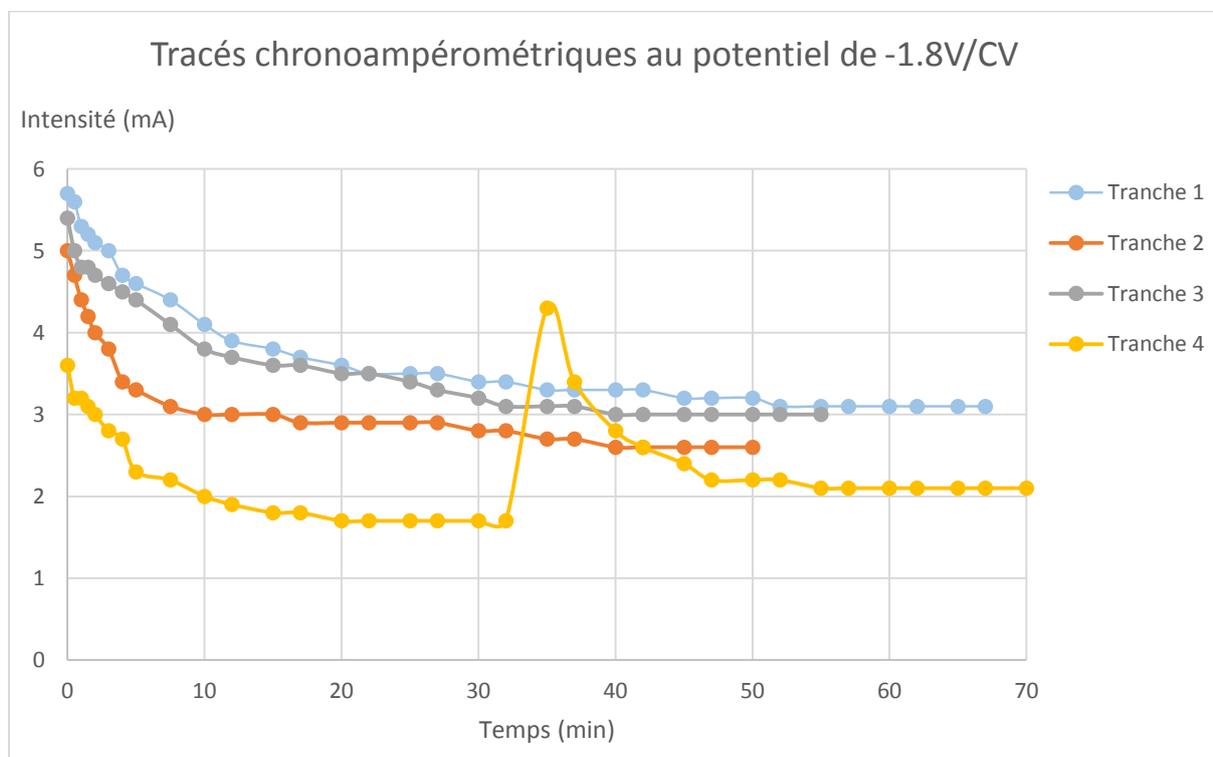
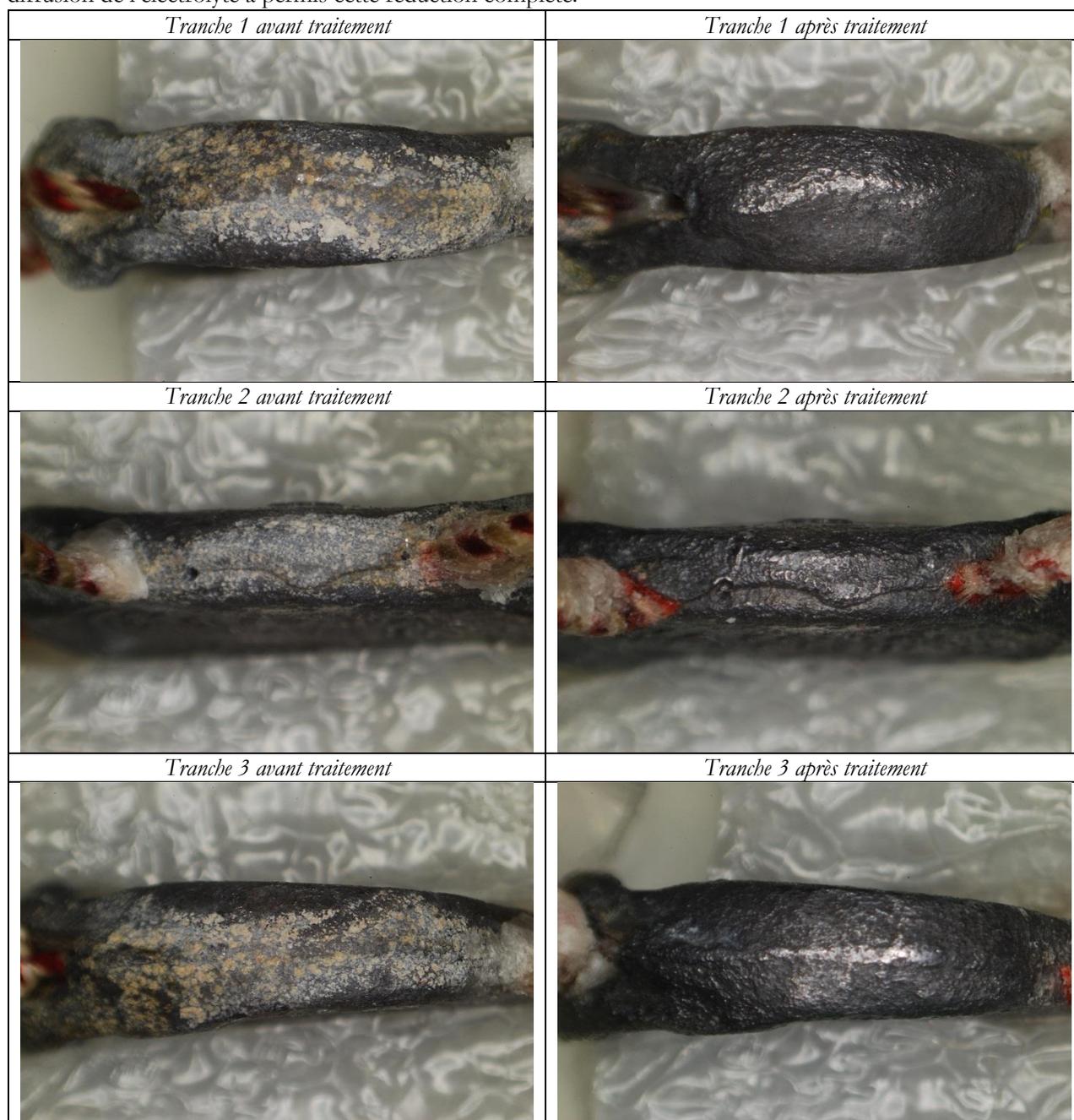


Figure 117 : Bilan du suivi de l'intensité de réduction en fonction du temps sur la tranche.

Les temps de réduction sont assez variables en fonction de la zone traitée, se situant en effet entre 50 et 70 minutes. Concernant la section 4, du fait du passage des lacs entrants sur la tranche, celle-ci a dû être traitée en deux fois, expliquant ainsi le temps de réduction relativement long. Pour les trois autres zones, plus la surface est grande et plus le temps de traitement est long. Les sections 1 et 3 correspondent en effet à celles qui ont les aires les plus importantes. Les temps de traitement sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus lors de la réduction des deux autres sceaux. En effet ceux-ci étaient compris entre 35 et 85 minutes. Les intensités finales quant à elles sont relativement proches puisqu'elles varient entre 2.1 et 3.1 mA. Les valeurs les plus importantes sont sans surprise relatives à celles des zones les plus grandes. En travaillant en densité de courant, nous obtiendrions des valeurs finales sans doute très proches.

Ce traitement a permis de réduire les produits de corrosion au plus proches des lacs. S'il demeure des carbonates de plomb au niveau des lacs entrants, en revanche ceux situés proches des lacs sortants ont été entièrement réduits. Cette différence par rapport aux deux autres sceaux traités provient principalement de la géométrie du sceau et de la stratigraphie des produits de corrosion. A partir de ces deux facteurs, la diffusion de l'électrolyte a permis cette réduction complète.



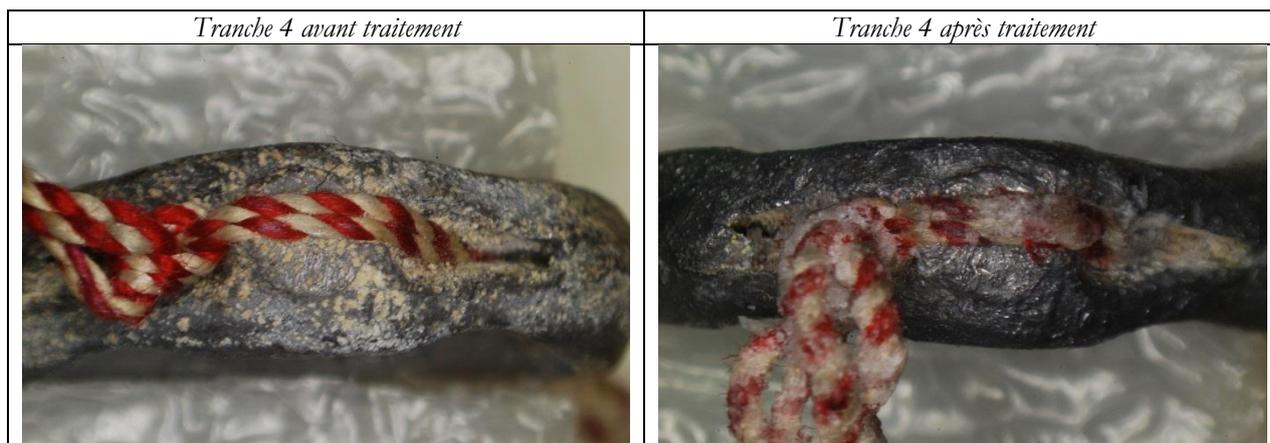


Figure 118 : Suivi photographique des zones de la tranche au cours du temps

5.3.2.3. Conclusion

Une nouvelle fois, il a été démontré que la forme du tampon est adaptée à la réduction des produits de corrosion se situant sur la tranche du sceau.

Au cours du traitement nous n'avions pas relevé d'infiltration de l'électrolyte, néanmoins après la sublimation du cyclododécane, nous avons pu constater qu'au niveau d'un des lacs sortants un dégorgement de la teinture rouge conduisant à une légère coloration de surface au niveau des lacs blancs (Fig. 119). Dans le cas des lacs en soie teintée, il serait donc sans doute nécessaire de réaliser une double protection avec du cyclododécane selon le même protocole que celui utilisé jusqu'alors puis en recouvrant la surface avec de la paraffine. Ceci limitera les risques de fracture du cyclododécane qui demeure fragile et par suite d'infiltration.



Figure 119 : Lacs sortants après traitement.

Une journée de travail est nécessaire pour réduire la tranche du sceau.

5.3.3. Traitement des interfaces

5.3.3.1. Suivi du potentiel de corrosion

Le potentiel de corrosion est, comme pour les faces et la tranche, suivi au niveau des zones des interfaces métal/lacs entrants. Les interfaces métal/lacs sortants ont, comme nous l'avons mentionné plus hauts, déjà été traitées. Pour rappel, les tableaux récapitulatifs des valeurs obtenues sur les deux faces et la tranche sont donnés.

	0 min (V/CV)	5 min (V/CV)
Interface lacs entrants 1	-0.90	-0.65
Interface lacs entrants 2	-0.95	-0.65

	Face inscription (V/CV)		Face croix (V/CV)	
	0 min	5 min	0 min	5 min
Zone 1	-0.45	-0.35	-0.72	-0.41
Zone 2	-0.40	-0.40	-0.79	-0.47
Zone 3	-0.74	-0.51	-0.70	-0.43
Zone 4	-0.59	-0.47	-0.50	-0.46
Zone 5			-0.75	-0.51

	0 min (V/CV)	5 min (V/CV)
Tranche 1	-0.81	-0.59
Tranche 2	-0.89	-0.63
Tranche 3	-0.62	-0.51
Tranche 4	-0.73	-0.57

Le potentiel de corrosion présente des valeurs plus basses que celles qui ont jusqu'alors été relevées. Nous nous trouvons dans les zones les plus corrodées.

5.3.3.2. *Traitement des interfaces*



Figure 120 : Vue du Pleco en cours de traitement de l'interface metal/lacs entrants.

Interface lacs entrants 1

Cette interface a été découpée en deux zones (Fig. 121).

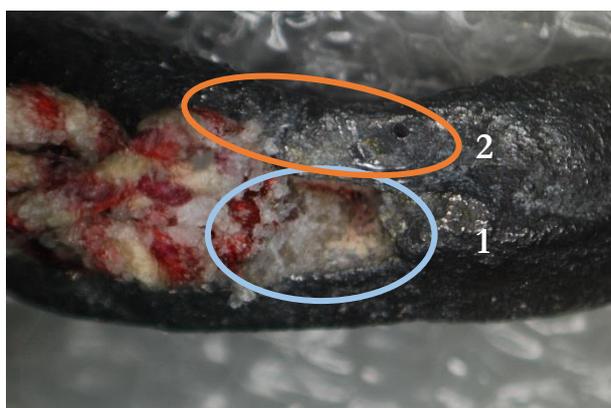


Figure 121 : Zones de réduction

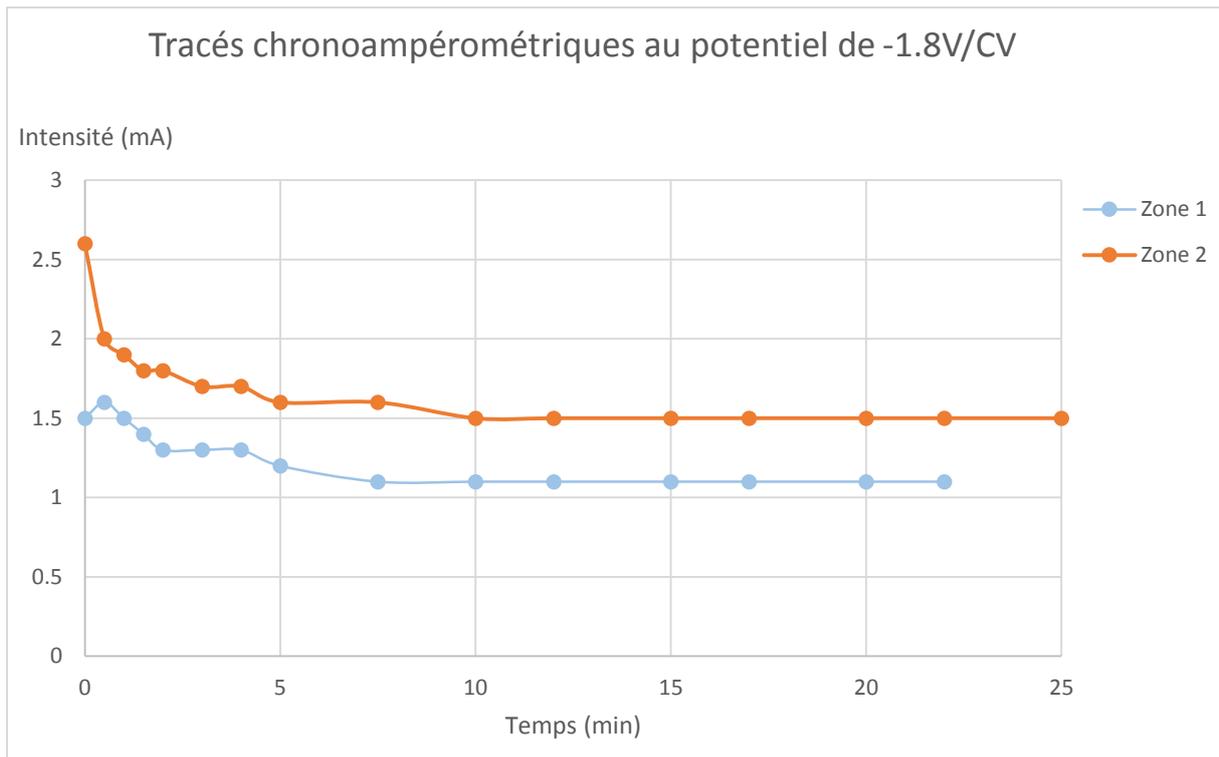
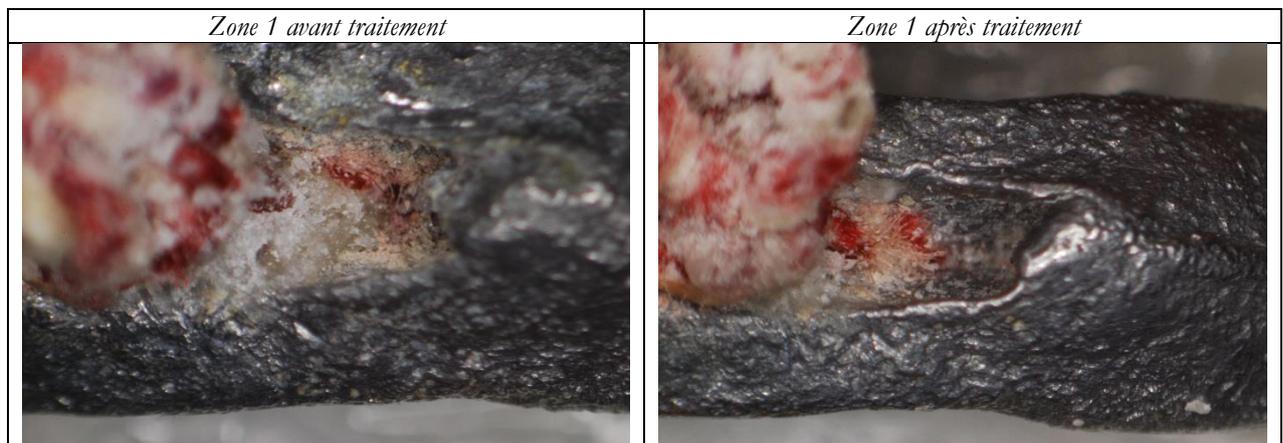


Figure 122 Bilan du suivi de l'intensité de réduction en fonction du temps sur la première interface des lacs entrants.

Les temps de traitement pour ces deux zones sont très proches, compris entre 22 et 25 minutes, de même que l'intensité finale du courant, entre 1.1 et 1.5 mA. Il s'agit donc de zones présentant un comportement similaire. Si on compare ces valeurs à celles obtenues lors du traitement des deux autres sceaux, on constate que nous nous situons dans le même ordre de grandeur, tant au niveau du temps de réduction que de l'intensité finale. On remarque néanmoins que la durée de la réduction au niveau des creux est inférieure à celle de ceux des deux autres sceaux qui était d'environ 50 minutes.

Des carbonates de plomb sont encore présents au plus profond du creux. Ceci constitue la limite de l'utilisation du Pleco. En effet, même avec le tampon dont la pointe est très fine, il est difficile de réduire tous les produits de corrosion dans les creux, d'autant plus dans ce cas précis où ce dernier est très profond. Aucune décohésion au niveau des lacs, conduisant à une infiltration de l'électrolyte, n'a été relevée. Les produits de corrosion sont réduits au plus proches de ceux-ci.



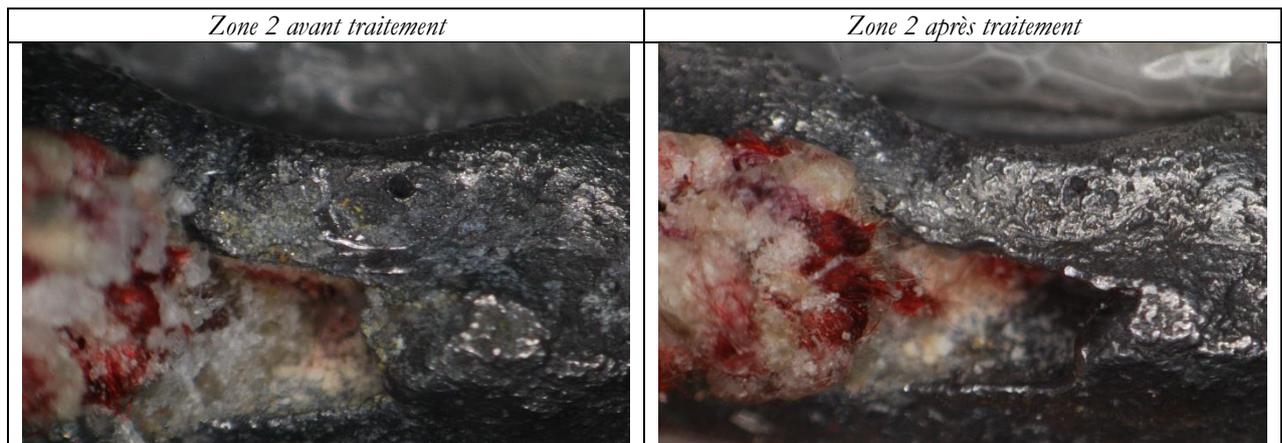


Figure 123 : Suivi photographique des zones réduites au niveau de l'interface des lacs entrant au cours du temps.

Interfaces lacs entrants 2

Une seule zone de réduction est ici présente au niveau de la seconde interface avec les lacs entrants. Celle-ci se situe au niveau d'un creux (Fig. 124).

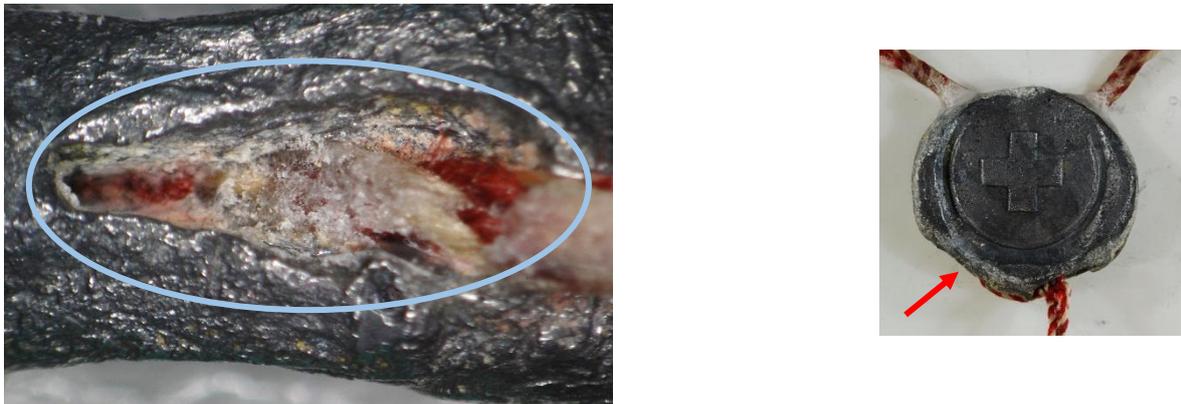


Figure 124 : Zone de réduction.

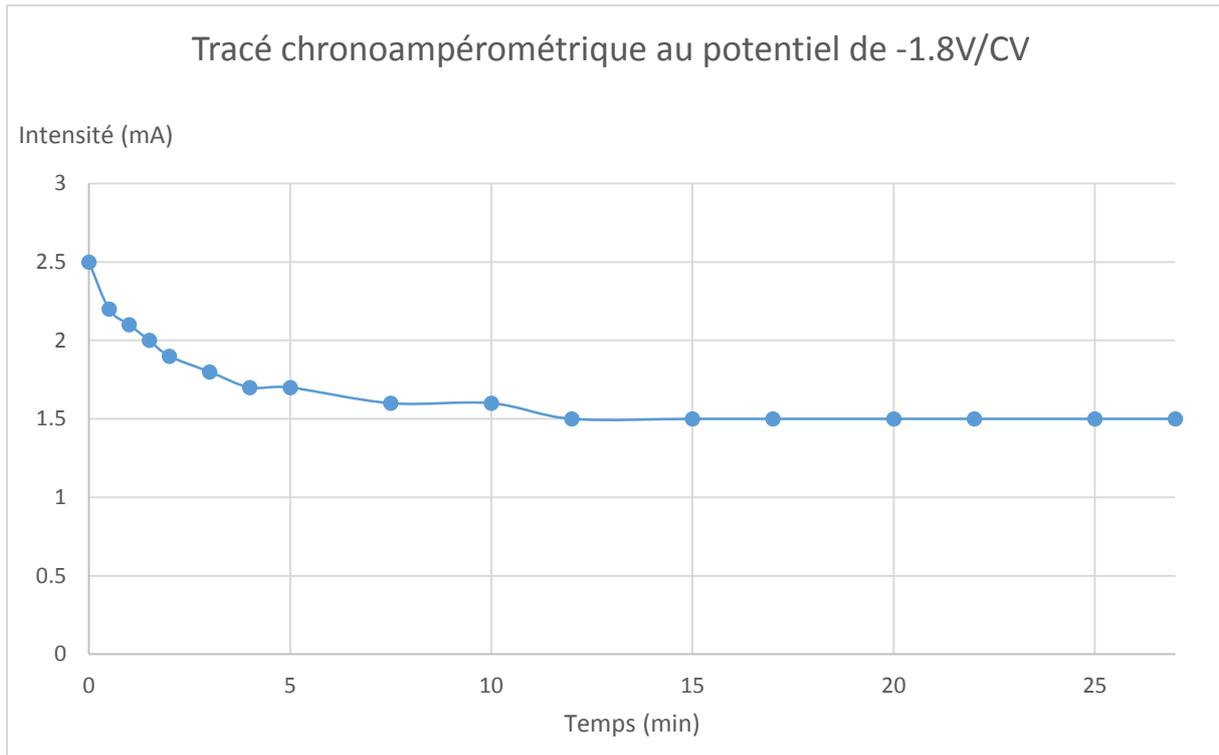


Figure 125 : Suivi de l'intensité de réduction en fonction du temps sur la seconde interface des lacs entrants.

L'intensité du courant se stabilise à partir de 12 minutes, autour de 1.7mA. Le traitement est poursuivi 15 minutes pour s'assurer de la réduction complète des produits de corrosion. Celui-ci est du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour la première interface.

Aucune décohésion au niveau des lacs, conduisant à une infiltration de l'électrolyte, n'a été relevée. Les produits de corrosion sont réduits au plus proches de ceux-ci.

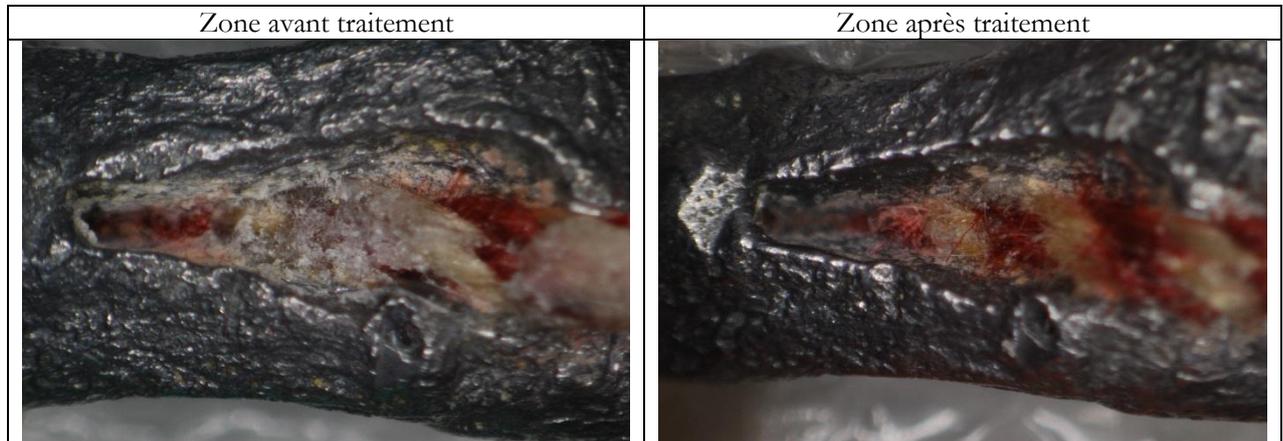


Figure 126 : Suivi photographique des zones réduites au niveau de l'interface métal/lacs entrants au cours du temps.

5.3.3.3. Conclusion

L'utilisation d'un tampon en forme de pointe assure la réduction des produits de corrosion au plus proche des lacs. Il demeure néanmoins difficile de traiter ceux qui sont au fond des creux. L'électrolyte a sans doute du mal à s'infiltrer jusqu'à ces zones, et ce bien que la pointe du tampon soit très fine.

Le traitement de l'ensemble des interfaces à demander environ une demi-journée.

5.4 Conclusion

L'objectif de cette étude était de voir dans quelle mesure les carbonates peuvent être réduits sans que la soie ne soit altérée. Bien qu'un dégorgeement de la teinture des lacs en soie rouge ait été constaté, les résultats se sont dans l'ensemble avérés positifs.

Ce dégorgeement nous a amené à revoir le protocole de protection des lacs. En effet, le cyclododécane demeurant fragile, il se fracture et l'électrolyte peut ainsi pénétrer. Afin de limiter ce phénomène, nous proposons d'appliquer une couche de paraffine à chaud au-dessus du cyclododécane. Celle-ci assurera un renforcement de la protection.

Par ailleurs, contrairement aux deux sceaux déjà traités, aucune zone de sur-réduction n'a été relevée. La dernière réduction à l'aide de l'embout de grand diamètre a permis de réduire les derniers produits de corrosion et ainsi d'avoir une surface homogène (Fig. 127).

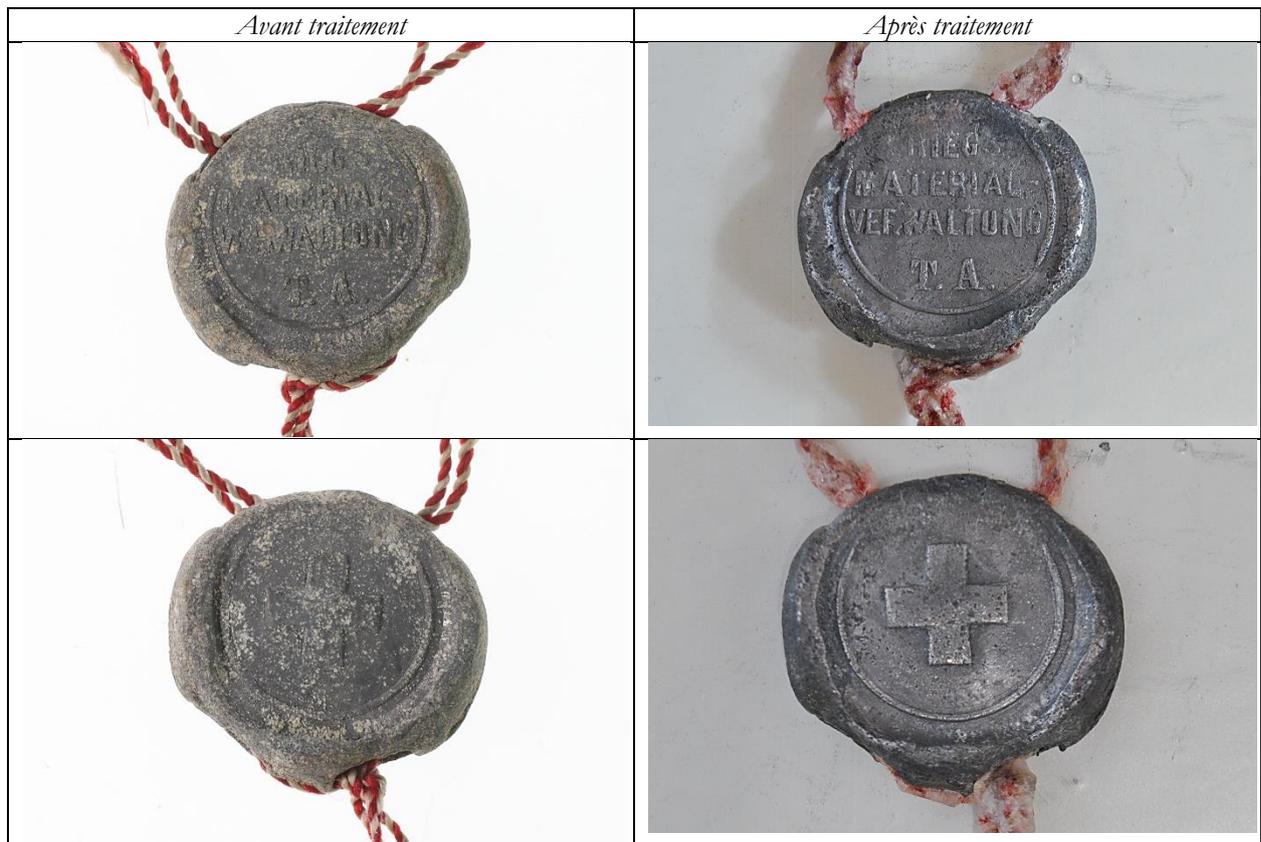


Figure 127 : Vues avant et après traitement du sceau avec le Pleco.

Le traitement complet de ce sceau a demandé environ 3 jours de travail, contre quatre jours et demi pour les deux autres sceaux. Ce temps plus court est dû au fait que le sceau était moins corrodé.

6. Cas pratique 4 : sceau de la pochette pour munition

6.1 Examen diagnostique

Le dernier sceau étudié est celui de la pochette en cuir pour munitions (Fig. 128). Sa désignation plus précise mentionnée sur son étiquette (Fig. 129) est : *Patrontasche für Revolvermunition.*



Figure 128 :



Figure 129 : Etiquette de la pochette pour munition.

6.1.1. Description

L'objet se présente sous la forme d'une pochette en cuir, assemblée en trois parties et se fermant à l'aide d'une languette et d'un bouton. A l'intérieur se distinguent plusieurs compartiments pour ranger les munitions. Au dos de la pochette, deux passants permettent d'accrocher celle-ci à une sangle ou une ceinture. Sur le rabat, sont gravées dans un rectangle la lettre B et la croix suisse.

Le sceau, rattaché à l'étiquette et à l'objet par des lacs de chanvre, porte sur une face la croix suisse (Fig. 131) et sur la seconde, l'inscription (Fig. 132) :

« Krieg
Material-Verwaltung
T.A. »

Les lacs sont fixés autour du bouton permettant la fermeture de la pochette (Fig. 130).



Figure 130 : Vue du sceau attaché à l'objet.



Figure 131 : Sceau, face croix (avant traitement).



Figure 132 : Sceau, face inscription (avant traitement).

6.1.2. Dimensions

Objet : L 18.3 x h 12.3 x e 5 cm

Sceau : \varnothing 2.1 x e 0.6 cm

Lacs entrants : 0.5 cm

Lacs sortants : 0.2 cm

6.1.3. Matériaux

Les matériaux constitutifs de l'objet sont les suivants :

- Alliage de plomb (plomb avec un peu d'étain (0.2% en masse) et peut-être un peu de chrome (composition déterminée par analyse FRX)
- Alliage cuivreux (type laiton)
- Cuir
- Textile
- Carton
- Chanvre
- Encre noire

6.1.4. Historique

La pochette a été déclarée comme objet d'ordonnance par le Conseil fédéral en 1875 (date inscrite sur son étiquette). Elle est ensuite entrée dans les collections de l'Intendance du matériel de guerre dans la division technique. Concernant l'histoire de la collection, nous n'avons pas de donnée précise sur la question, et ce notamment du fait de l'absence d'un inventaire. Les lieux et les conditions de conservation de l'objet n'ont pu être identifiés.

6.1.5. Constat d'état

On note la présence d'une couche de produits de corrosion de type carbonate de plomb, fine, uniforme et généralisée sur l'ensemble de la surface. Sur la face en contact avec la pochette, les produits de corrosion ont pris une couleur brune (Figs. 133 et 134).

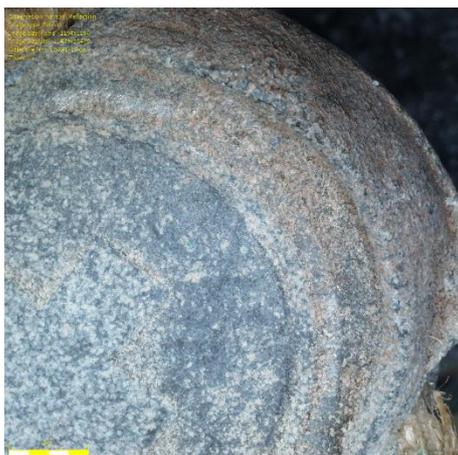


Figure 133 : Détail de la face croix (avant traitement).



Figure 134 : Détail de la tranche au niveau du passage des lacs entrants (avant traitement).

6.1.6. Diagnostic

Il est difficile de conclure quant à l'origine de l'altération du sceau sans connaître les conditions de conservation de l'objet. Nous ne devons pas omettre l'hypothèse de l'émission d'acides organiques responsables de la formation de carbonate de plomb, par le carton de l'étiquette de l'objet en contact avec le sceau et par le cuir, mais également par les matériaux proches ou en contact avec l'objet durant son stockage. La teinte brune des produits de corrosion sur la face en contact avec le cuir provient probablement des produits d'entretien de ce dernier, de type graisse, qui se sont déposés et mélangés aux carbonates de plomb.

6.2 Définition des paramètres de traitement

Le tracé voltammétrique obtenu lors de la définition des paramètres de traitement à l'aide du potentiostat (Fig. 136) montre un pic de réduction au potentiel de -1.75V/CV . Le fait que ce dernier soit particulièrement écrasé provient sans doute de la grande quantité de produits de corrosion sur la zone considérée.



Figure 135 : Pleco sur le sceau lors de la voltammétrie

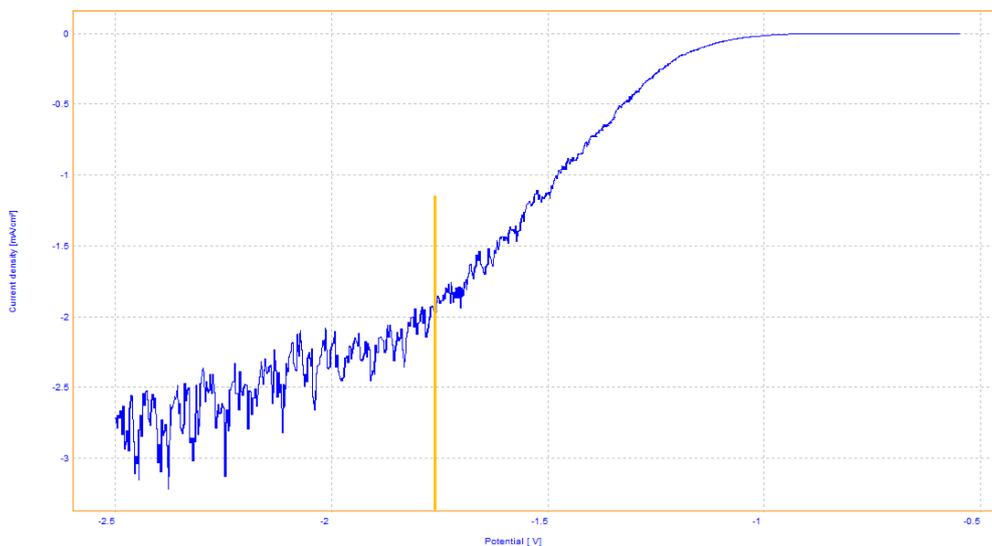


Figure 136 : Voltammétrie linéaire cathodique du sceau de la pochette pour munition. Solution : Na_2SO_4 0.1M, vitesse de balayage : 1mV/s .

Afin de vérifier que le potentiel de réduction défini est correct, deux essais de réduction ont été menés à cette valeur durant 10 minutes.

Essai sur zone corrodée 1: Ecorr autour de -0.55 V/CV .

Temps (min)	Courant (mA)
0	4.3
0.5	4.1
1	3.9
1.5	3.9
2	3.9
2.5	3.8
3	3.8
4	3.5
5	3.4
7.5	3.2
10	2.9



L'intensité de réduction diminue continûment, traduisant un processus de réduction

Essai sur zone corrodée 2: Ecorr autour de -0.55 V/CV.

Temps (min)	Courant (mA)
0	3.1
0.5	3.3
1	3.3
1.5	3.3
2	3.3
2.5	3.3
3	3.2
4	3.2
5	3.0
7.5	2.6
10	2.4



Une nouvelle fois, l'intensité de réduction diminue continûment. Il est à noter que certains produits de corrosion sont déjà réduits au bout de ces dix minutes.

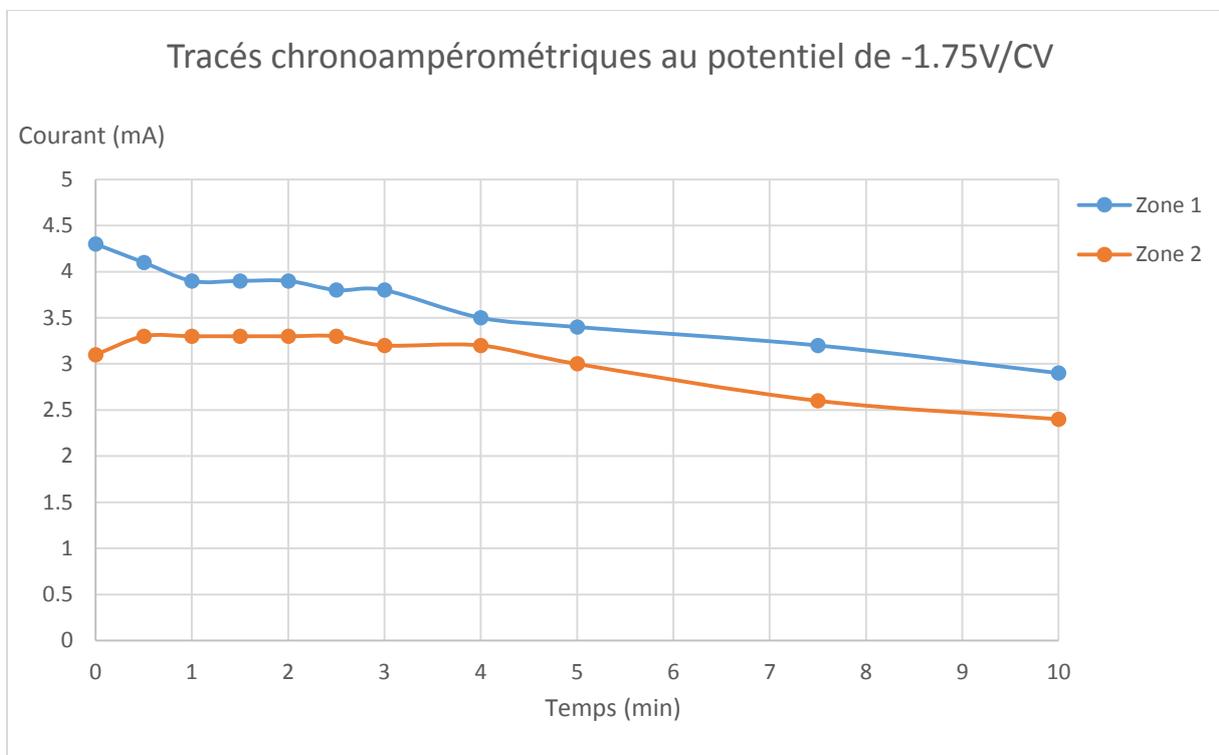


Figure 137 : Suivi de l'intensité de réduction en fonction du temps lors des premiers essais de réduction sur la face croix.

Ces deux premiers essais montrent que l'intensité de courant décroît au cours du temps (Fig. 137), traduisant un processus de réduction des carbonates de plomb. Le traitement sera donc mené au potentiel de -1.75V/CV.

6.3 Suivi chronoampérométrique de la réduction consolidante des carbonates de plomb

6.3.1. Traitement des faces du sceaux

6.3.1.1. *Suivi du potentiel de corrosion*

Le tableau suivant présente pour les deux faces et en fonction de chaque zone traitée, le potentiel de corrosion mesuré lors du contact du Pleco sur la surface puis après 5 minutes.

	Face inscription (V/CV)		Face croix (mV/CV)	
	0 min	5 min	0 min	5 min
Zone 1	-0.50	-0.40	-0.64	-0.40
Zone 2	-0.55	-0.39	-0.64	-0.45
Zone 3	-0.66	-0.40	-0.54	-0.35
Zone 4	-0.80	-0.42	-0.67	-0.38
Zone 5	-0.55	-0.40	-0.80	-0.43
Zone 6	-0.80	-0.43	-0.60	-0.42
Face entière	-0.76	-0.46	-0.78	-0.49

Nous pouvons remarquer que les valeurs obtenues après 5 minutes sont très proches, comprises entre -0.49 et -0.35 V/CV, traduisant un comportement similaire entre les différentes zones étudiées.

6.3.1.2. *Traitement de la face inscription*

La face inscription a été découpée en six zones de traitement afin de réduire l'ensemble de la surface (Fig. 139). Les quatre premières correspondent à de grandes aires, tandis que les deux dernières sont de taille réduite et ont été traitées avec un tampon de plus petit diamètre. Ils demeurent ainsi quelques zones avec des produits de corrosion non réduits, traités lors de la phase finale avec le tampon de grand diamètre.

Le tampon ici utilisé présentait un profil arrondi. Le sceau est placé à l'horizontal.

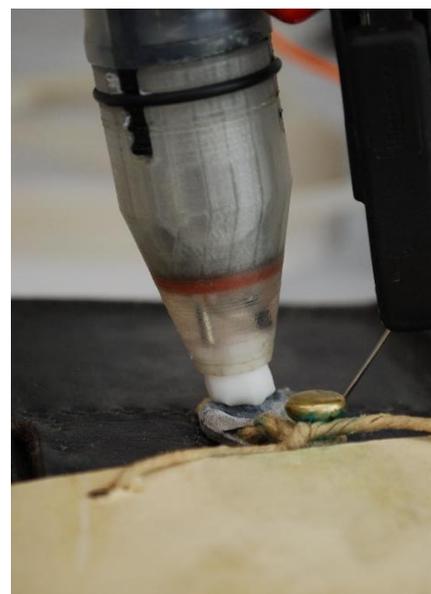
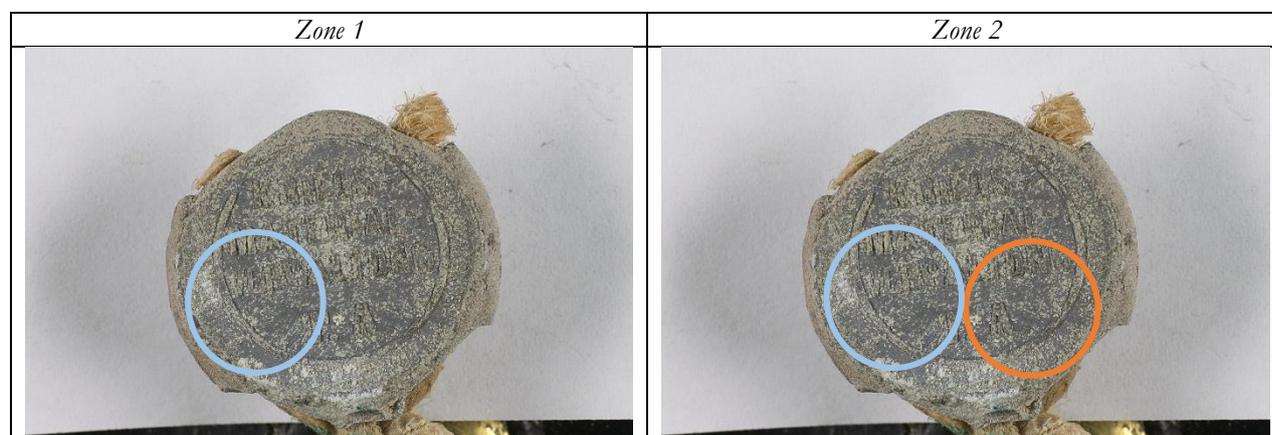


Figure 138 : Vue du Pleco en cours de traitement sur la face inscription.



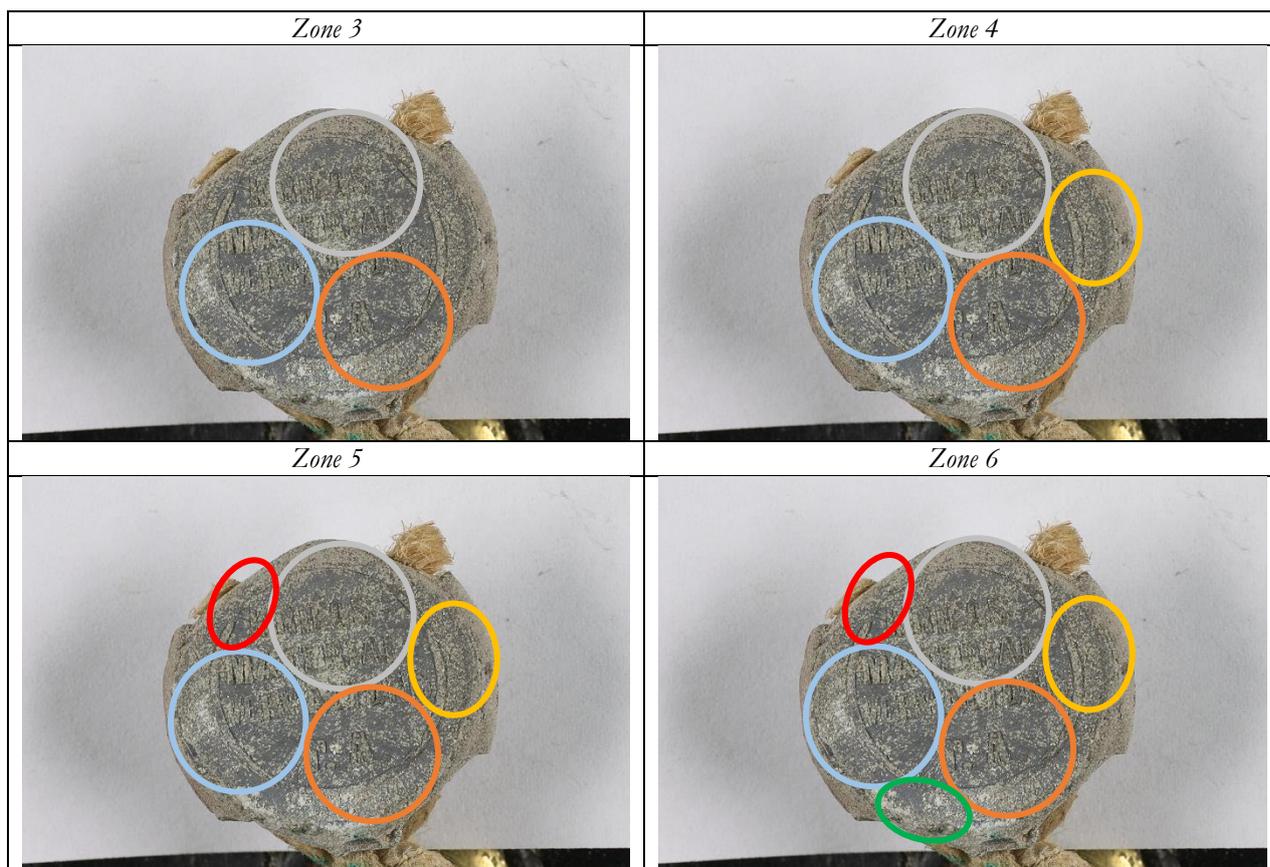


Figure 139 : Zones de réduction.

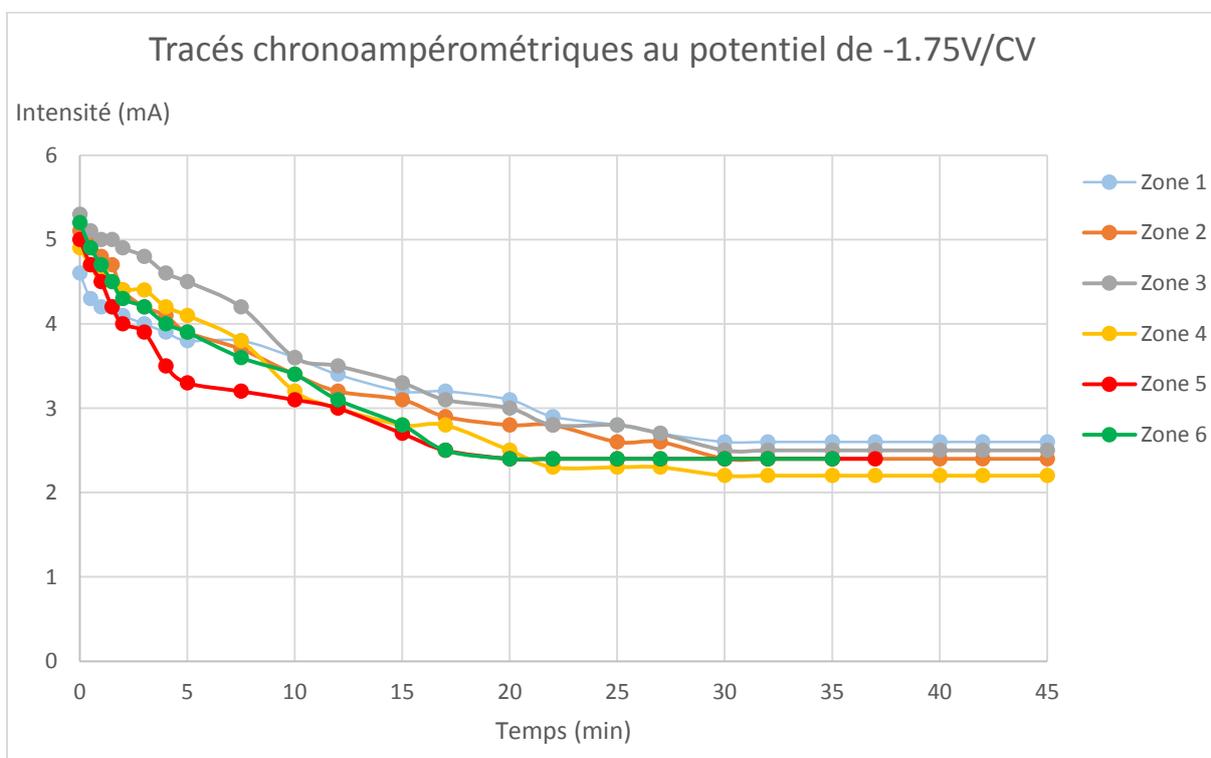


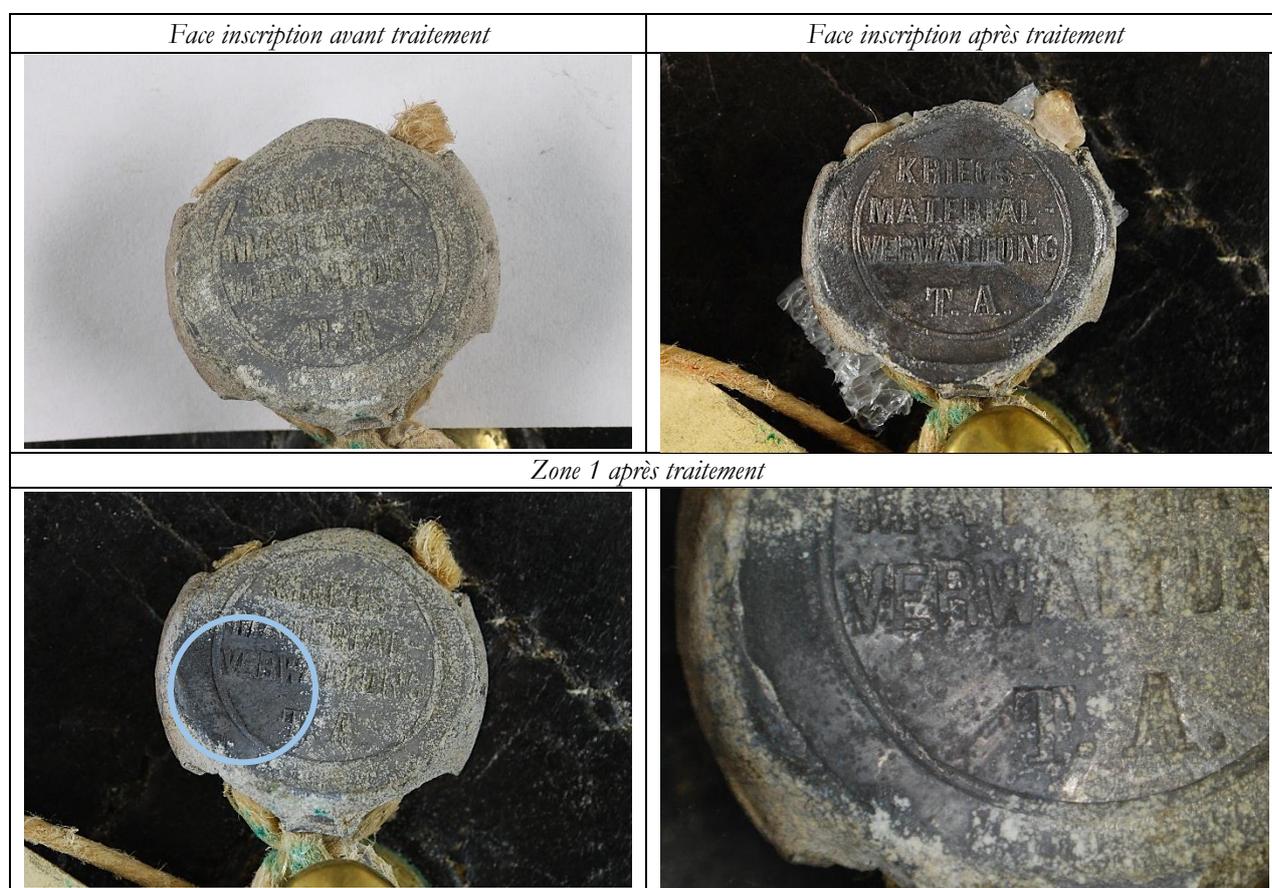
Figure 140 : Bilan du suivi de l'intensité de réduction en fonction du temps sur la face inscription.

Les temps de réduction pour des surfaces de même taille (1 à 4, 5 et 6) sont identiques (respectivement 45 et 35 minutes). Les intensités de réduction finales sont quant à elles comprises entre 2.2 et 2.5 mA. Lors de la réduction, les zones de superposition ont été limitées au maximum, c'est la raison pour laquelle il demeure des produits de corrosion en surface (Fig. 141). Ces derniers seront réduits ultérieurement lors d'un traitement final à l'aide d'un tampon de grand diamètre recouvrant entièrement la surface du sceau.

Les photographies comparatives avant et après traitement et le suivi photographique au cours du traitement sont données ci-dessous (Fig. 142).



Figure 141 : Mise en évidence des zones non réduites en rose.



Zone 2 après traitement



Zone 3 après traitement



Zone 4 après traitement



Zone 5 après traitement



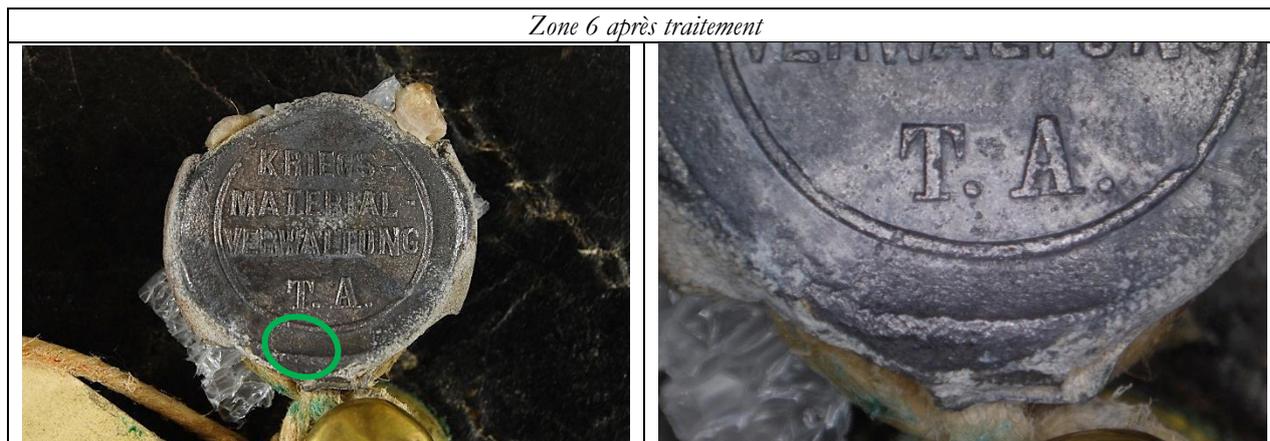
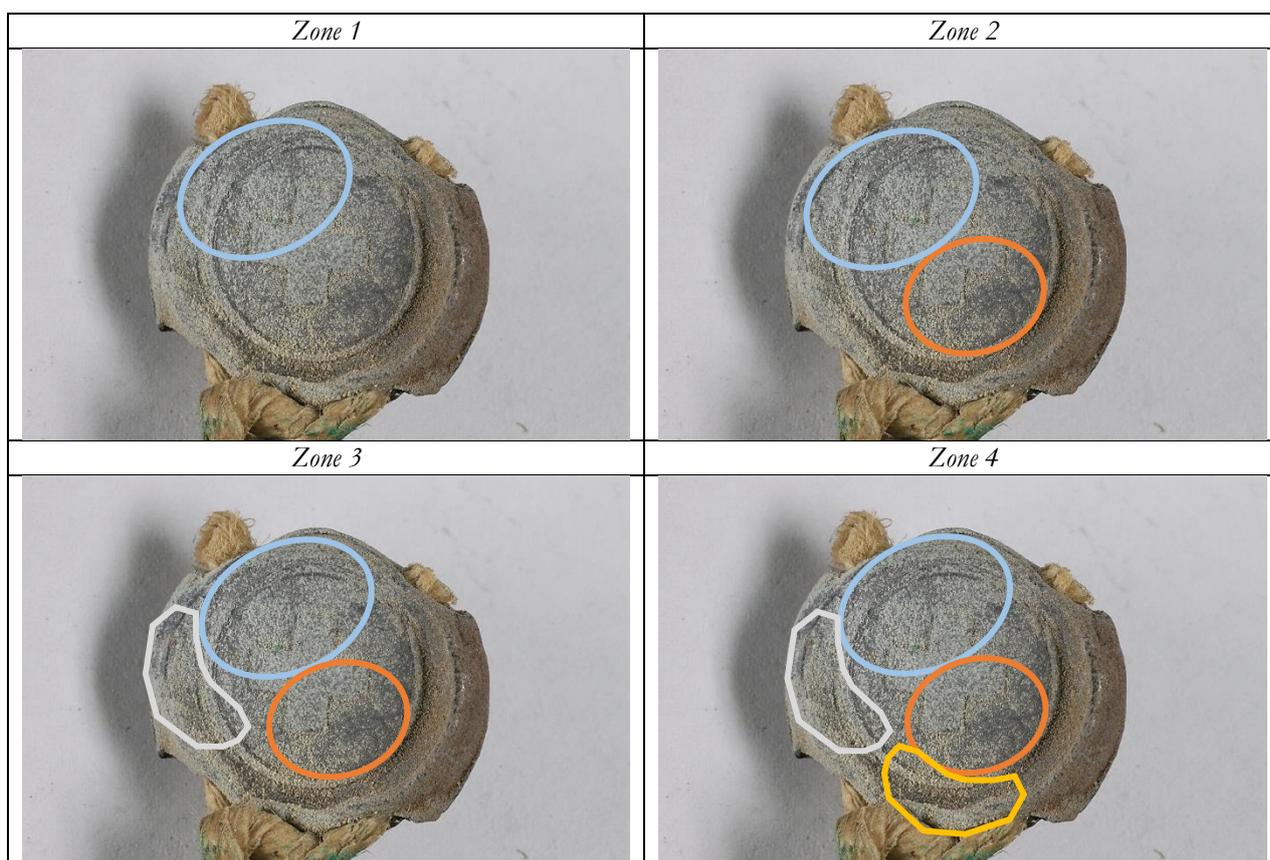


Figure 142 : Suivi photographique des zones réduites de la face inscription au cours du temps. .

6.3.1.3. Traitement de la face croix

La face croix a été découpée en six zones de traitements (Fig. 146) de manière similaire à la face précédente. La forme du tampon a pour les zones 3 à 6 dû être adapté pour limiter les sur-réductions.



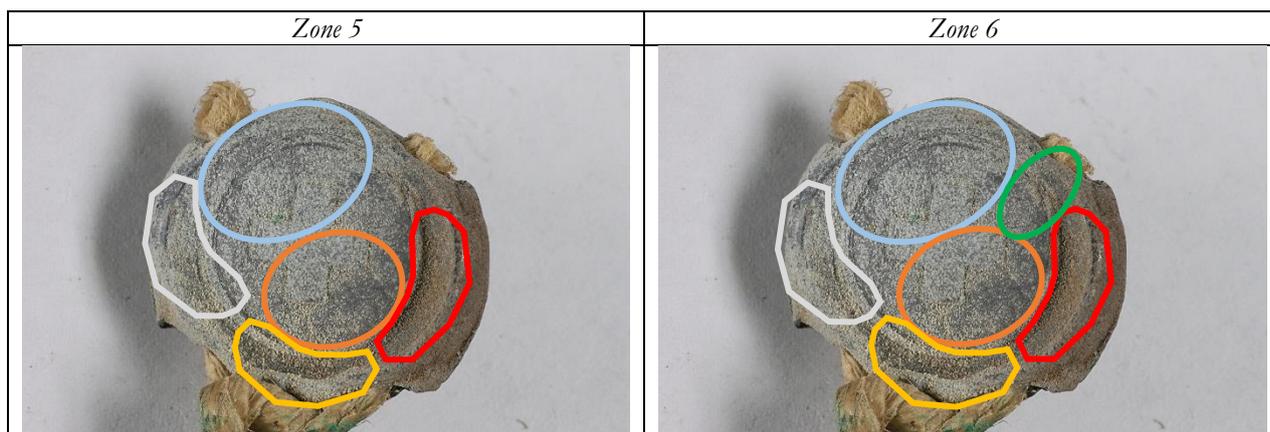


Figure 143 : Zones de réduction.

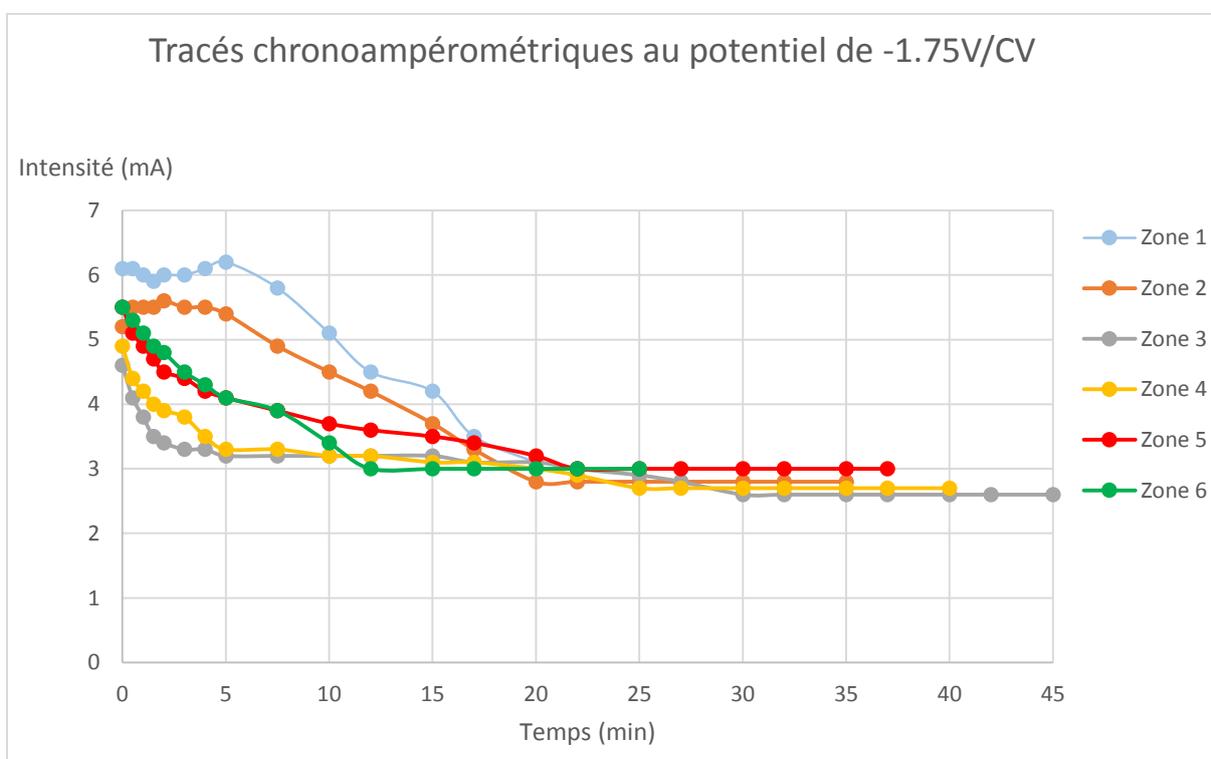
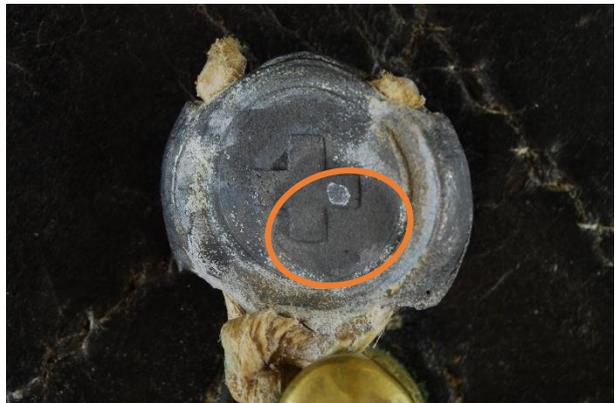
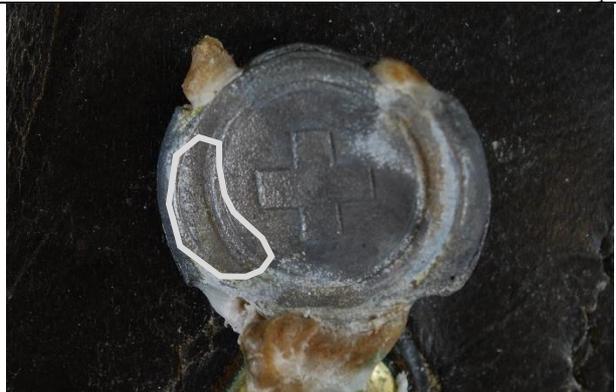


Figure 144 : Bilan du suivi de l'intensité de réduction en fonction du temps sur la face croix.

Le comportement de cette face est plus hétérogène que celui de la précédente. Le temps de traitement varie en effet entre 25 et 45 minutes. Les intensités finales sont quant à elles comprises entre 2.6 et 3.0 mA. Ces valeurs sont néanmoins du même ordre de grandeur que celles obtenues lors du traitement de la face inscription. Ils demeurent quelques zones non réduites du fait de l'absence de superposition de traitement (Fig. 145), et traitées ultérieurement. Les photographies comparatives avant et après traitement sont données ci-dessous en fonction de chaque zone.



Figure 145 : Mise en évidence des zones non réduites en rose.

<i>Face croix avant traitement</i>	<i>Face croix après traitement</i>
	
<i>Zone 1 après traitement</i>	
<i>Photo absente</i>	
<i>Zone 2 après traitement</i>	
	
<i>Zone 3 après traitement</i>	
	

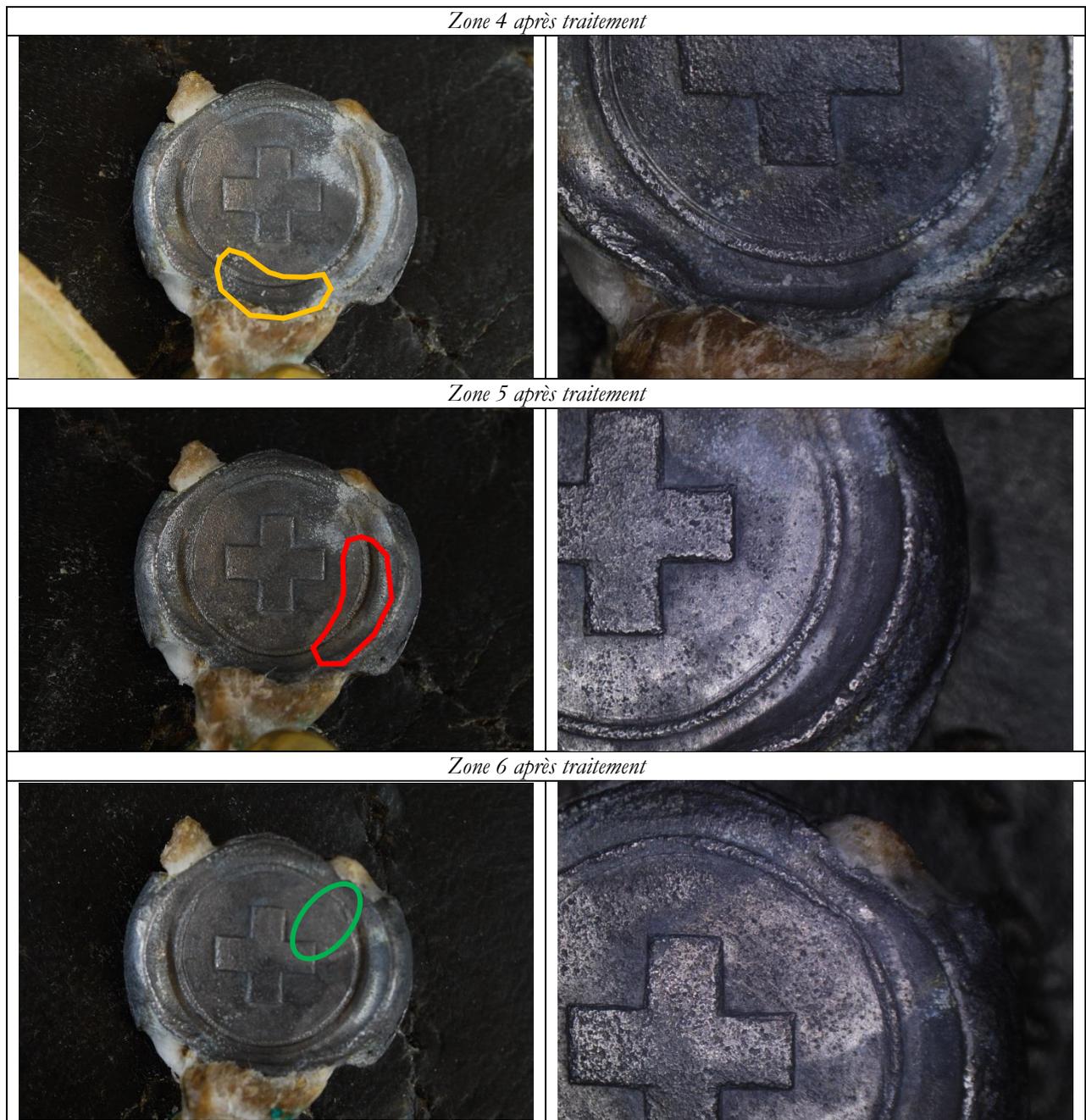


Figure 146 : Suivi photographique des zones réduites de la face croix au cours du temps.

6.3.1.4. Traitement final des faces

Les derniers produits de corrosion présents sur les deux faces du sceau doivent être réduits en utilisant l'embout de grand diamètre (Fig. 147). Ceci assurera également une homogénéisation de la surface. Afin de limiter les risques de sur-réduction, le traitement sera mené au potentiel de $-1.5V/CV$.



Figure 147 : Vue du Pleco en cours de traitement sur la face inscription du sceau de la pochette pour munition.

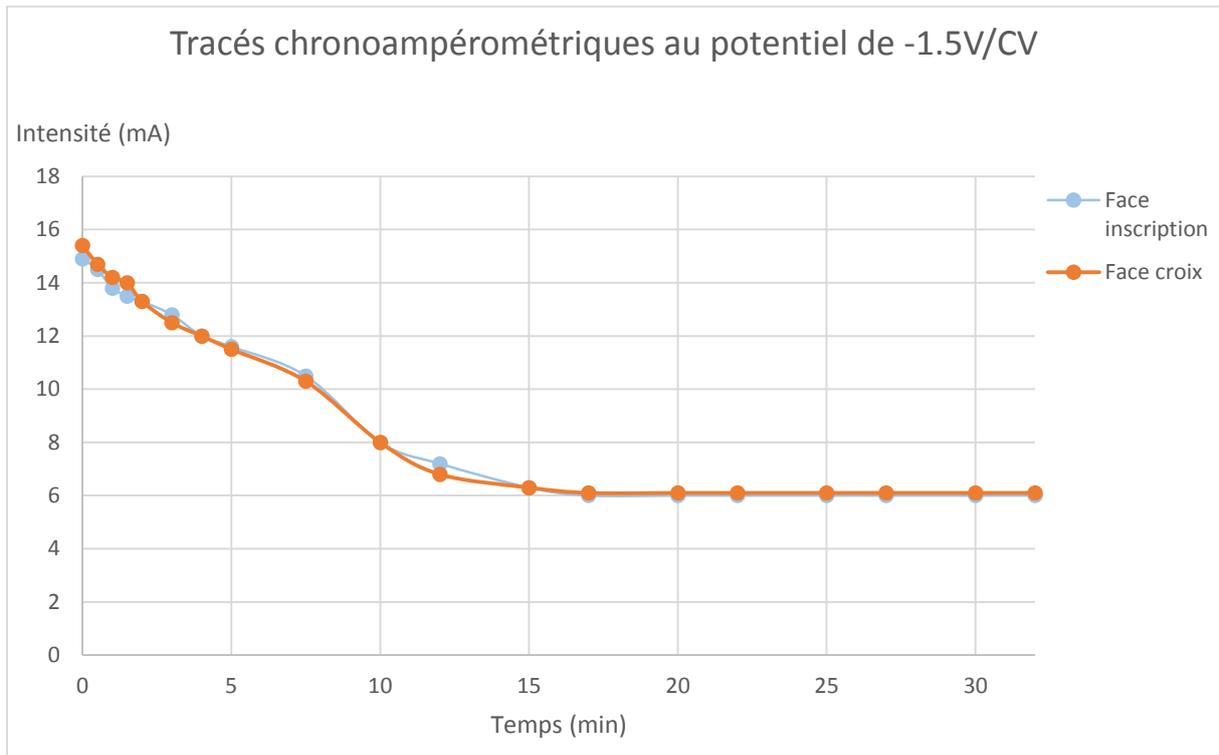


Figure 148 : Bilan du suivi de l'intensité de réduction au cours du temps sur les deux faces principales du sceau de la courroie.

Le comportement des deux faces est identique, tant au niveau du temps de traitement (32 minutes) que des valeurs d'intensité finale de réduction (6.0-6.1 mA). Cette intervention a permis la réduction des derniers points de corrosion, ainsi qu'une uniformisation des surfaces. Les résultats se sont avérés très satisfaisants.

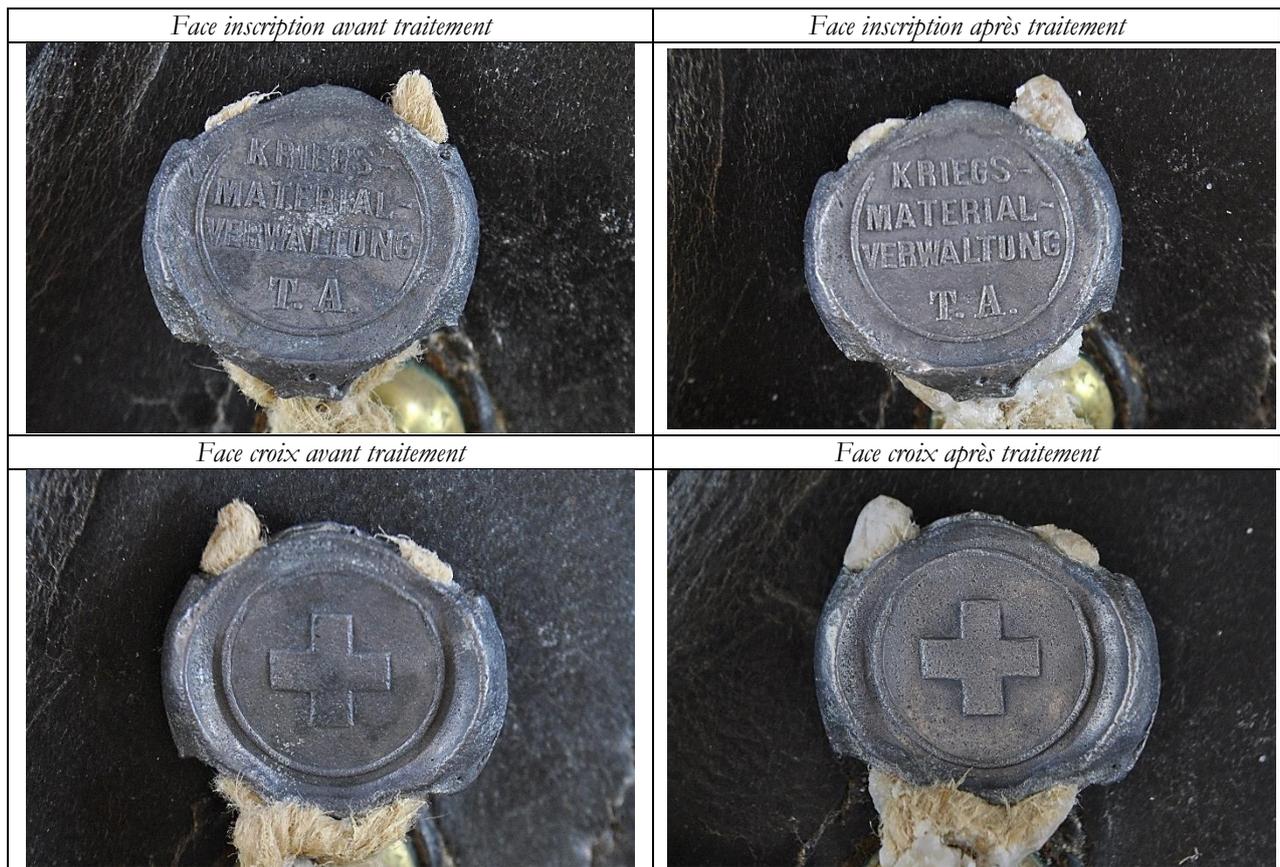


Figure 149 : Vues du sceau après homogénéisation de la surface avec le Pleco muni de l'embout de grand diamètre.

6.3.1.5. Conclusion

Ainsi, le temps de traitement pour chaque zone sur les deux faces est assez homogène, compris entre 25 et 45 minutes. Le comportement des zones traitées sur ces deux faces est assez proche. Une journée et demie de travail ont été nécessaires pour traiter les deux faces du sceau.

6.3.2. Traitement de la tranche du sceau

6.3.2.1. *Suivi du potentiel de corrosion*

Le potentiel de réduction est, comme pour les faces, suivi sur les quatre sections de la tranche du sceau. Pour rappel, le tableau récapitulatif des valeurs obtenues sur les deux faces est donné.

	0 min (V/CV)	5 min (V/CV)
Tranche 1	-0.55	-0.35
Tranche 2	-0.56	-0.36
Tranche 3	-0.60	-0.40
Tranche 4	-0.55	-0.40

	Face inscription (V/CV)		Face croix (mV/CV)	
	0 min	5 min	0 min	5 min
Zone 1	-0.50	-0.40	-0.64	-0.40
Zone 2	-0.55	-0.39	-0.64	-0.45
Zone 3	-0.66	-0.40	-0.54	-0.35
Zone 4	-0.80	-0.42	-0.67	-0.38
Zone 5	-0.55	-0.40	-0.80	-0.43
Zone 6	-0.80	-0.43	-0.60	-0.42

Le comportement homogène de l'objet se confirme à nouveau, dans la mesure où les valeurs du potentiel de corrosion sont proches de celles obtenues sur les deux faces.

6.3.2.2. Traitement de la tranche

La tranche du sceau a été découpée en quatre parties correspondant aux sections entre différents lacs (Fig. 150). Le sceau est placé à la verticale, sur la tranche opposée à celle qui est en traitement.

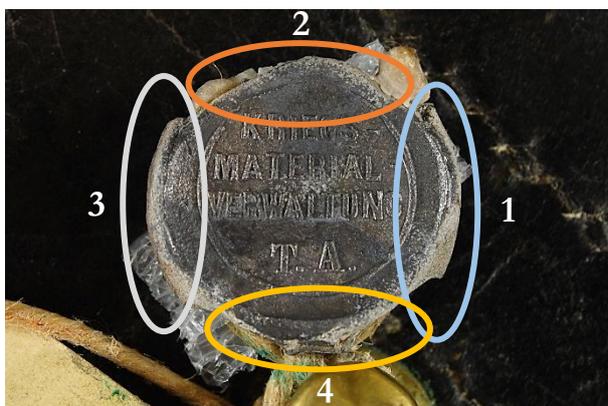


Figure 150 : Zones de réduction.

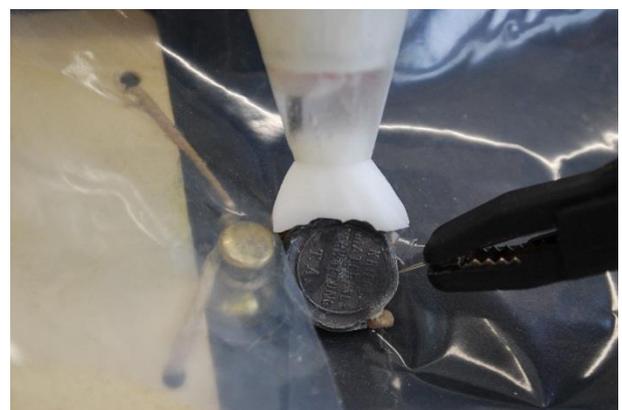


Figure 151 : Vue du Pleco en cours de traitement de la tranche

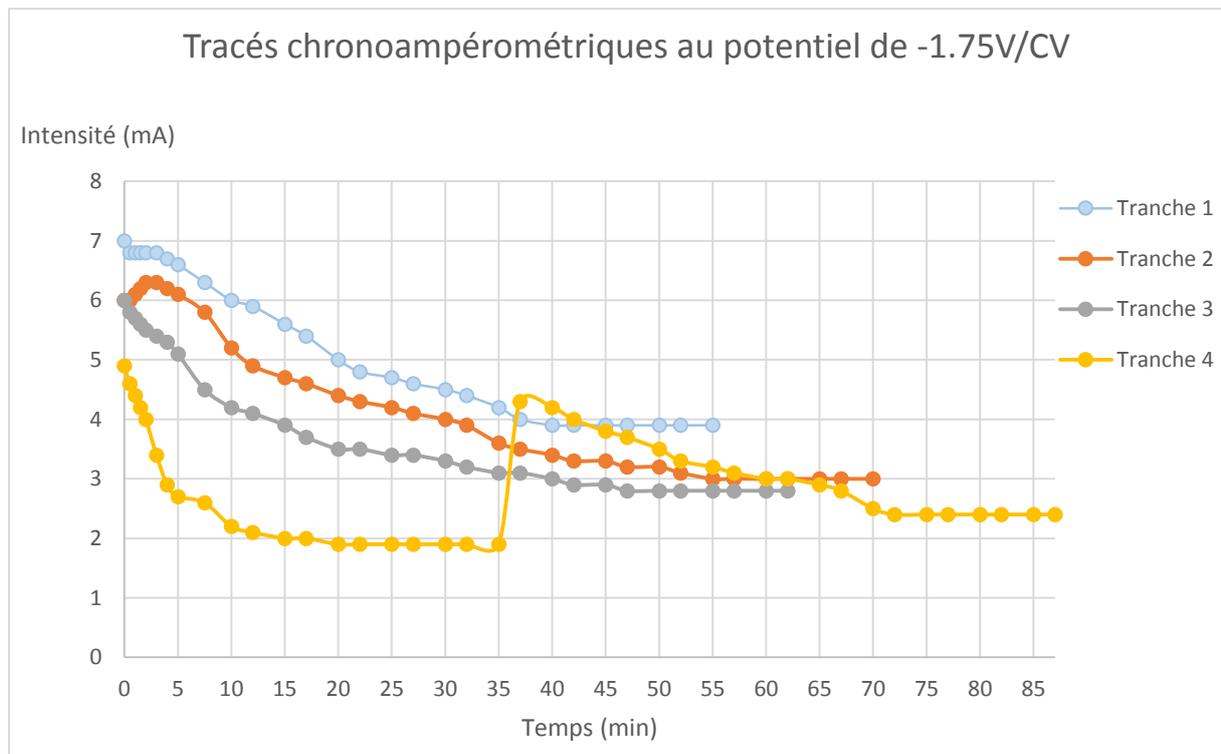
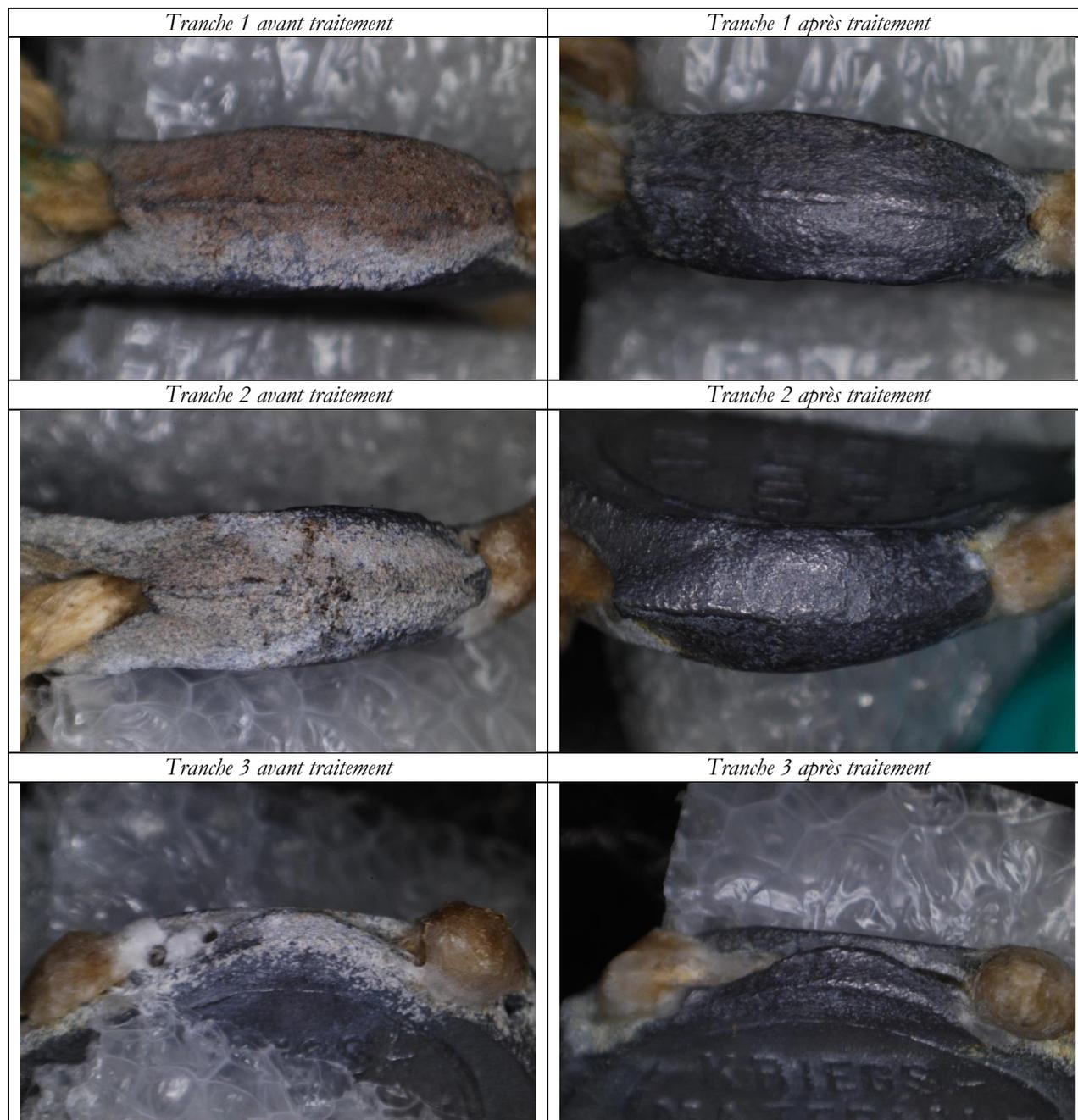


Figure 152 : Bilan du suivi de l'intensité de réduction en fonction du temps sur la tranche.

Nous pouvons constater que les temps de réduction pour les trois premières zones sont compris entre 55 et 70 minutes, avec des intensités finales variant entre 2.9 et 3.9 mA. Pour la dernière zone, le temps de réduction relativement long, 87 minutes, est dû au fait que la surface a été traitée en deux fois à cause du passage des lacs entrants, la première partie demandant 35 minutes de traitement et la seconde, 52 minutes. Bien que les produits de corrosion aient été réduits très proches des lacs, ils demeurent des carbonates de plomb au niveau des interfaces.



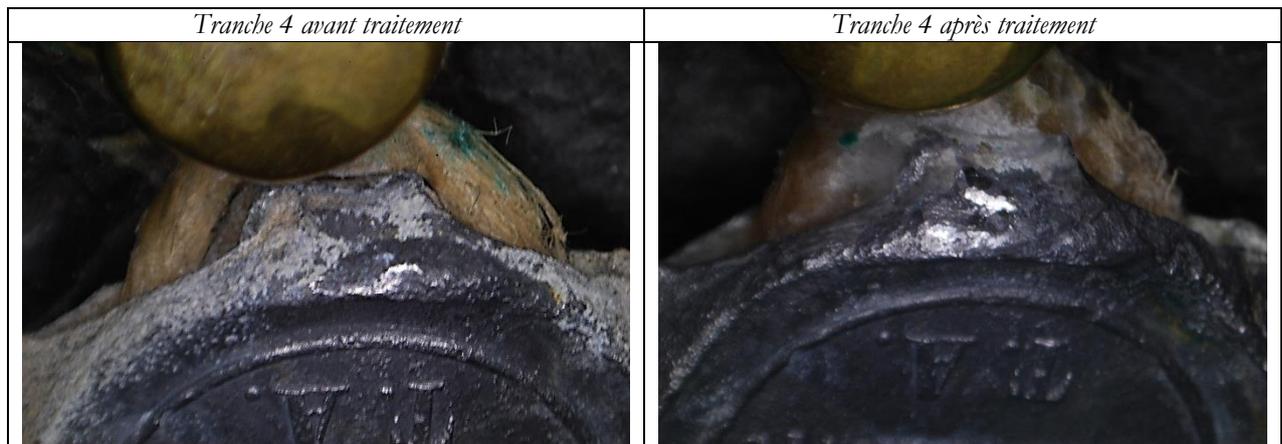


Figure 153 : Suivi photographique des zones de la tranche au cours du temps.

6.3.3. Traitement des interfaces métal/lacs

6.3.3.1. *Suivi du potentiel de corrosion*

Le potentiel de corrosion a de nouveau été suivi durant cinq minutes au niveau de chacune des interfaces. Les valeurs obtenues précédemment sont données ci-dessous.

	0 min (V/CV)	5 min (V/CV)
Interface lacs entrants 1	-0.50	-0.40
Interface lacs entrants 2	-0.55	-0.38
Interface lacs sortants 1	-0.88	-0.46
Interface lacs sortants 2	-0.62	-0.43

	Face inscription (V/CV)		Face croix (mV/CV)	
	0 min	5 min	0 min	5 min
Zone 1	-0.50	-0.40	-0.64	-0.40
Zone 2	-0.55	-0.39	-0.64	-0.45
Zone 3	-0.66	-0.40	-0.54	-0.35
Zone 4	-0.80	-0.42	-0.67	-0.38
Zone 5	-0.55	-0.40	-0.80	-0.43
Zone 6	-0.80	-0.43	-0.60	-0.42

	0 min (V/CV)	5 min (V/CV)
Tranche 1	-0.55	-0.35
Tranche 2	-0.56	-0.36
Tranche 3	-0.60	-0.40
Tranche 4	-0.55	-0.40

Le comportement homogène du sceau est encore ici remarquable. Les valeurs sont en effet très proches de celles obtenues au niveau des faces et de la tranche.

6.3.3.2. Traitement des interfaces

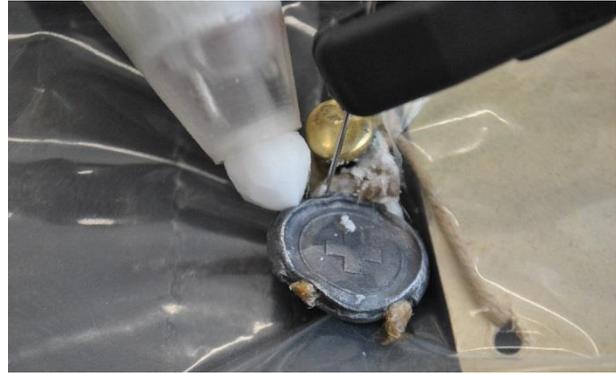


Figure 154 : Vue du Pleco en cours de traitement sur l'interface métal/lacs entrants.

Interface lacs entrants 1

Cette interface a été découpée en deux zones (Fig. 155).



Figure 155 : Zones de réduction.

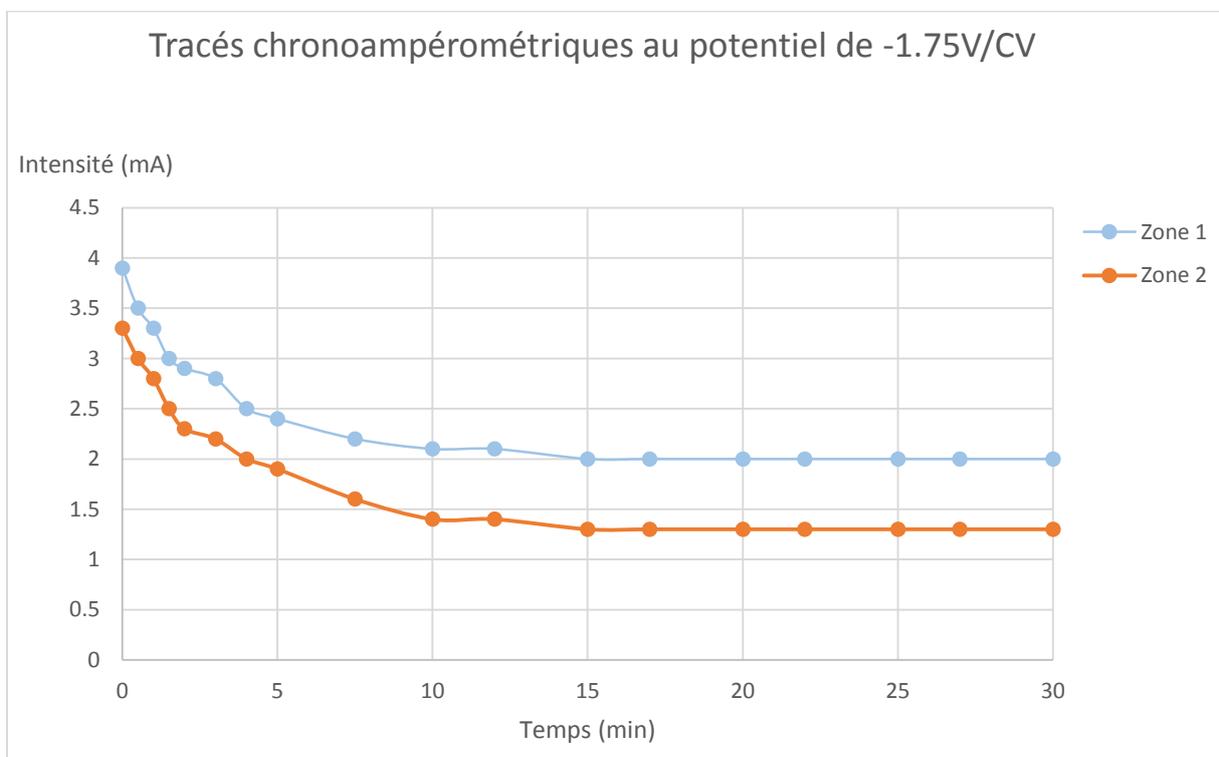


Figure 156 Bilan du suivi de l'intensité de réduction en fonction du temps sur la première interface des lacs entrants.

Les temps de traitement sont ici identiques : 30 minutes. Les intensités finales de réduction sont quant à elles très proches, entre 1.3 et 2.0 mA. Il s'agit donc de zones présentant un comportement similaire. On constate par ailleurs, que le temps de réduction au niveau des creux est inférieur à celui du sceau du porte-baïonnette et des pièces pour cycliste, qui était de l'ordre de 50 minutes.

On constate à nouveau qu'il demeure des produits de corrosion au fond du creux (zone 2) difficiles à réduire et ce même avec un tampon avec une pointe très affinée.

D'autre part, l'électrolyte ne s'est pas infiltré dans les lacs.

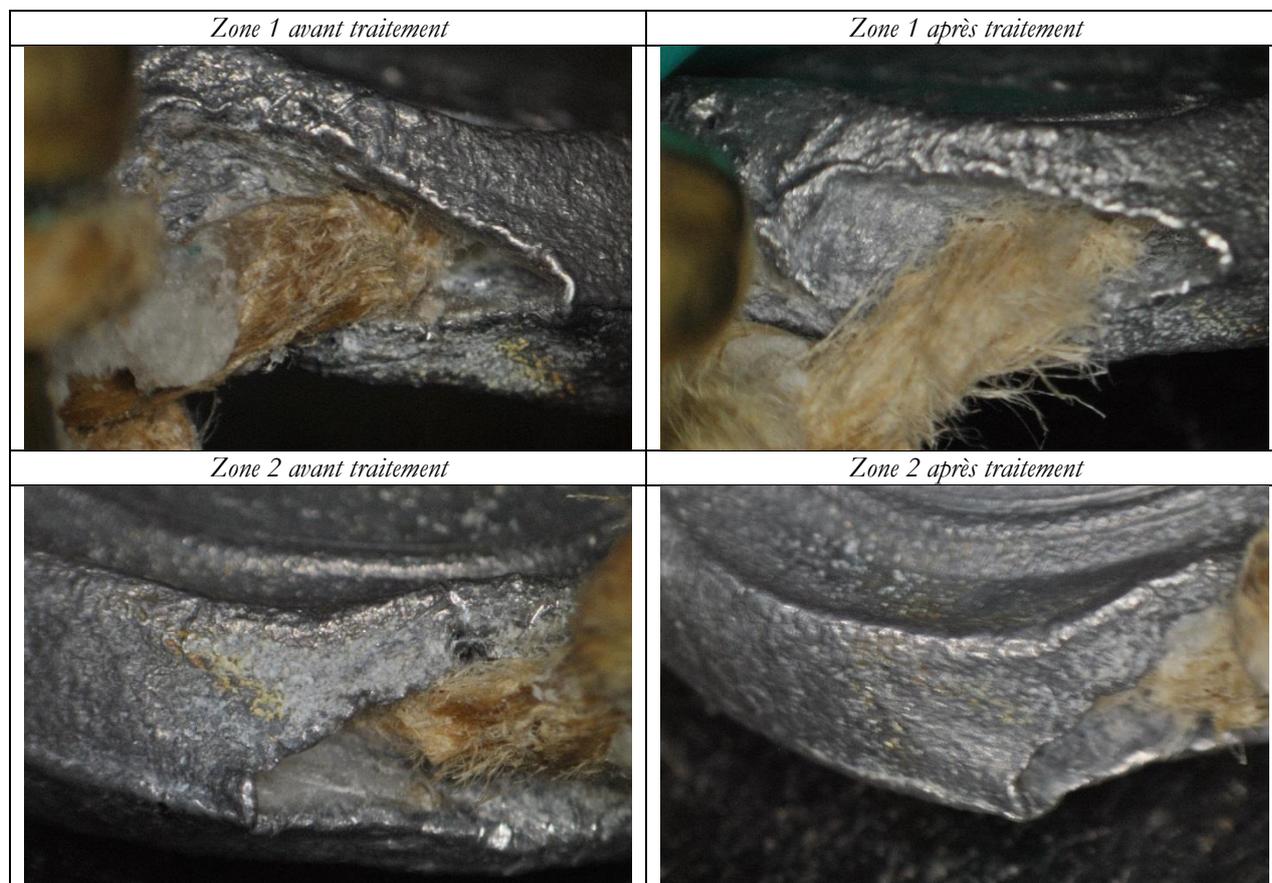


Figure 157 : Suivi photographique des zones réduites au niveau de l'interface des lacs entrant au cours du temps.

Interfaces lacs entrants 2

Deux zones de réduction sont également présentes au niveau de la seconde interface avec les lacs entrants (Fig. 158).



Figure 158 : Zone de réduction.

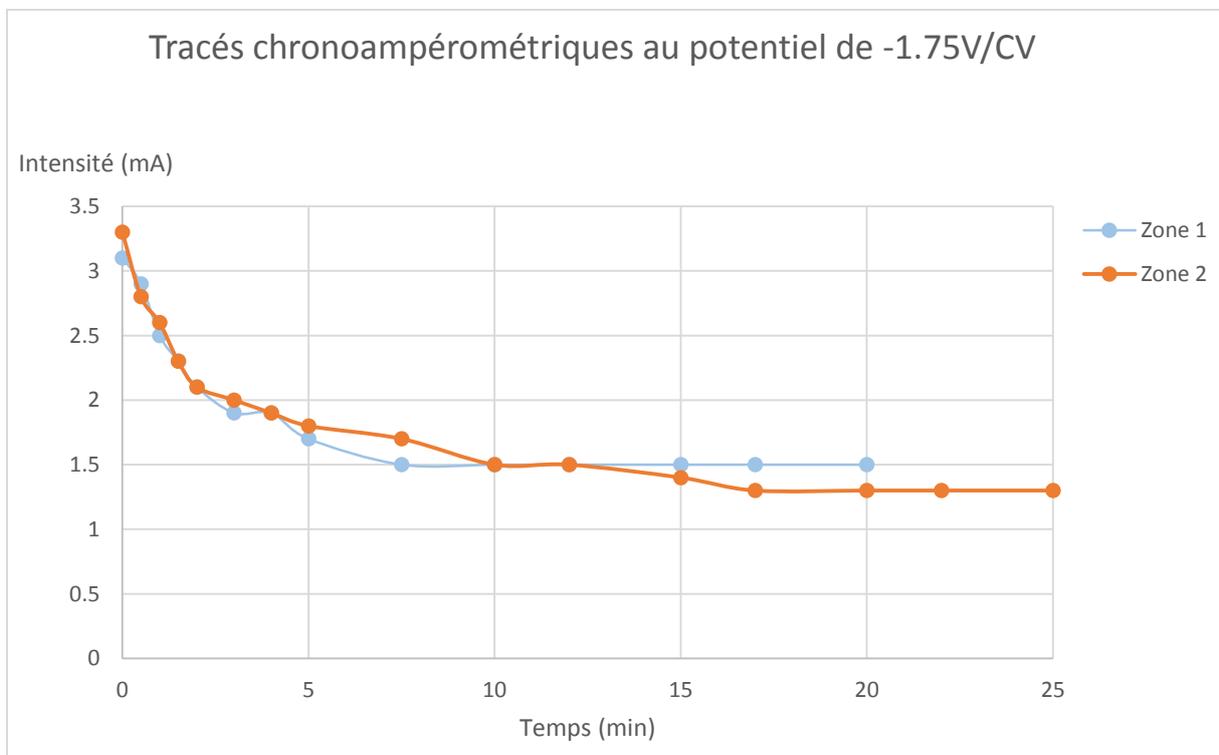


Figure 159 : Suivi de l'intensité de réduction en fonction du temps sur la seconde interface des lacs entrants.

A nouveau, les temps de traitement pour ces deux zones sont très proches (20 et 25 minutes), de même que pour les intensités finales de réduction (1.3 et 1.5 mA). Tout comme pour la zone avec le creux précédente, le temps de réduction est inférieur à celui qui avait été nécessaire pour les sceaux du porte-baïonnette et des pièces pour cycliste.

Aucune décohésion au niveau des lacs, conduisant à une infiltration de l'électrolyte, n'a été relevée. Les produits de corrosion sont réduits au plus proche de ceux-ci.

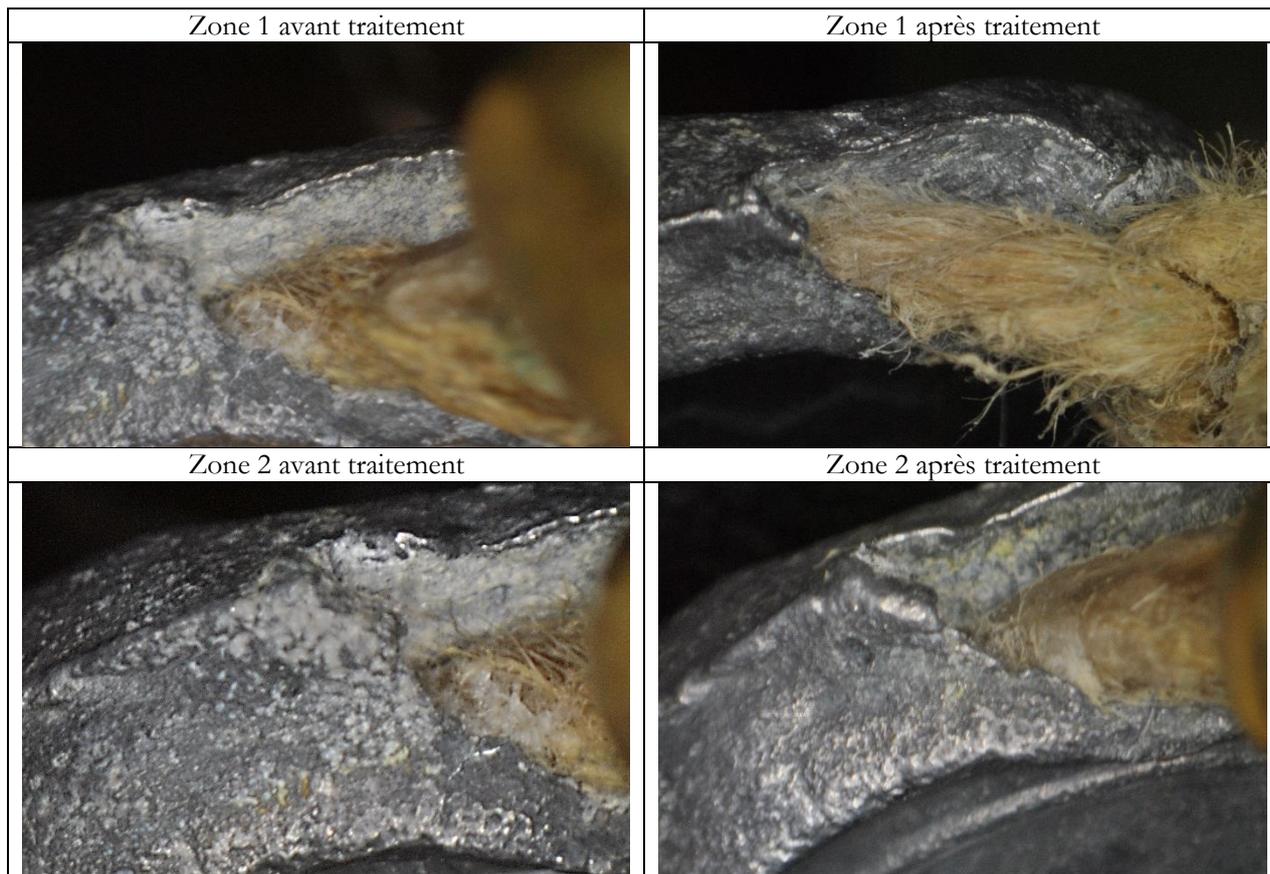


Figure 160 : Suivi photographique des zones réduites au niveau de l'interface métal/lacs entrants au cours du temps.

Interface lacs sortants 1

Cette interface a été découpée en deux zones.



Figure 161 : Zones de réduction.

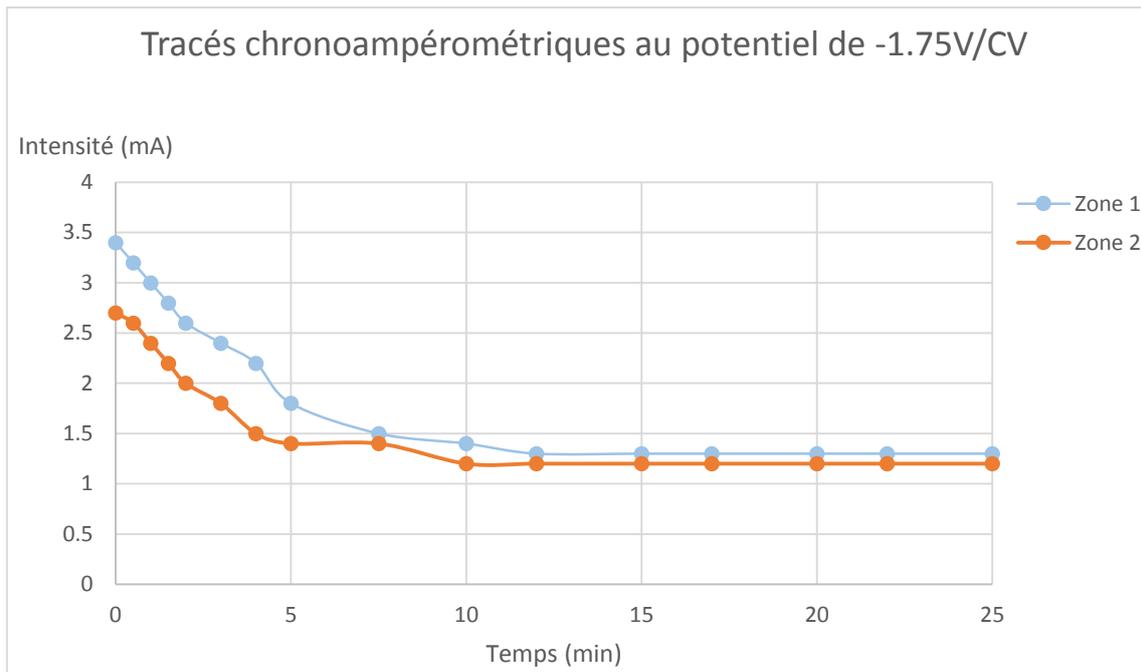


Figure 162 : Suivi de l'intensité de réduction en fonction du temps sur la première interface des lacs sortants.

On retrouve ici des temps de traitement de 25 minutes et des valeurs d'intensité de réduction finales (1.3 et 1.4 mA) similaires à ceux que nous avons déjà obtenus au niveau des deux autres interfaces.

Les produits de corrosion ont été réduits au plus proches des lacs, sans qu'une infiltration de l'électrolyte ne se soit produite.

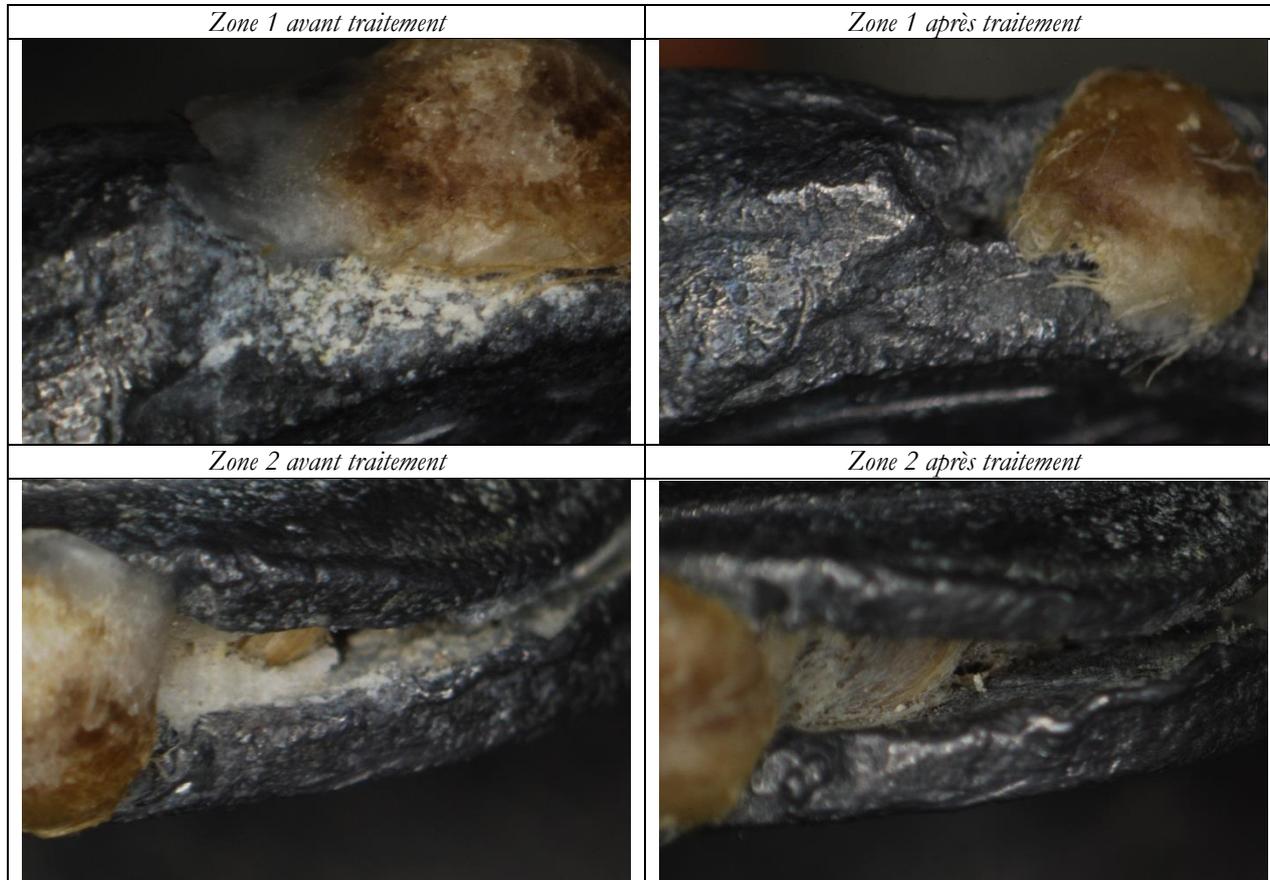


Figure 163 : Suivi photographique des zones réduites au niveau de l'interface métal/lacs sortants au cours du temps.

Interface lacs sortants 2

Deux zones ont été ici traitées.



Figure 164 : Zones de réduction.

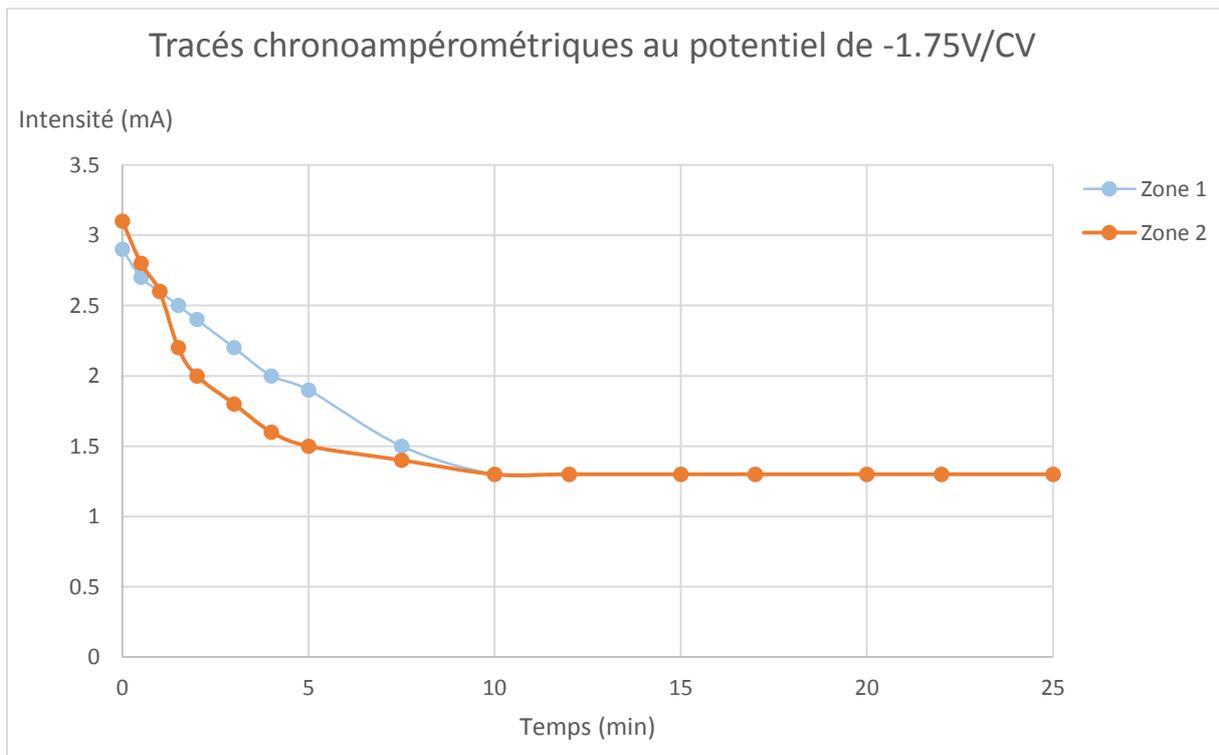


Figure 165 : Suivi de l'intensité de réduction en fonction du temps sur la première interface des lacs sortants.

Les temps de traitement (25 minutes), ainsi que les intensités finales (1.3 mA) sont ici identiques. Ceci démontre une nouvelle fois le comportement homogène du sceau. Pour des zones de taille et de profil similaires, les caractéristiques de traitement (temps et intensité de réduction finales) sont les mêmes.

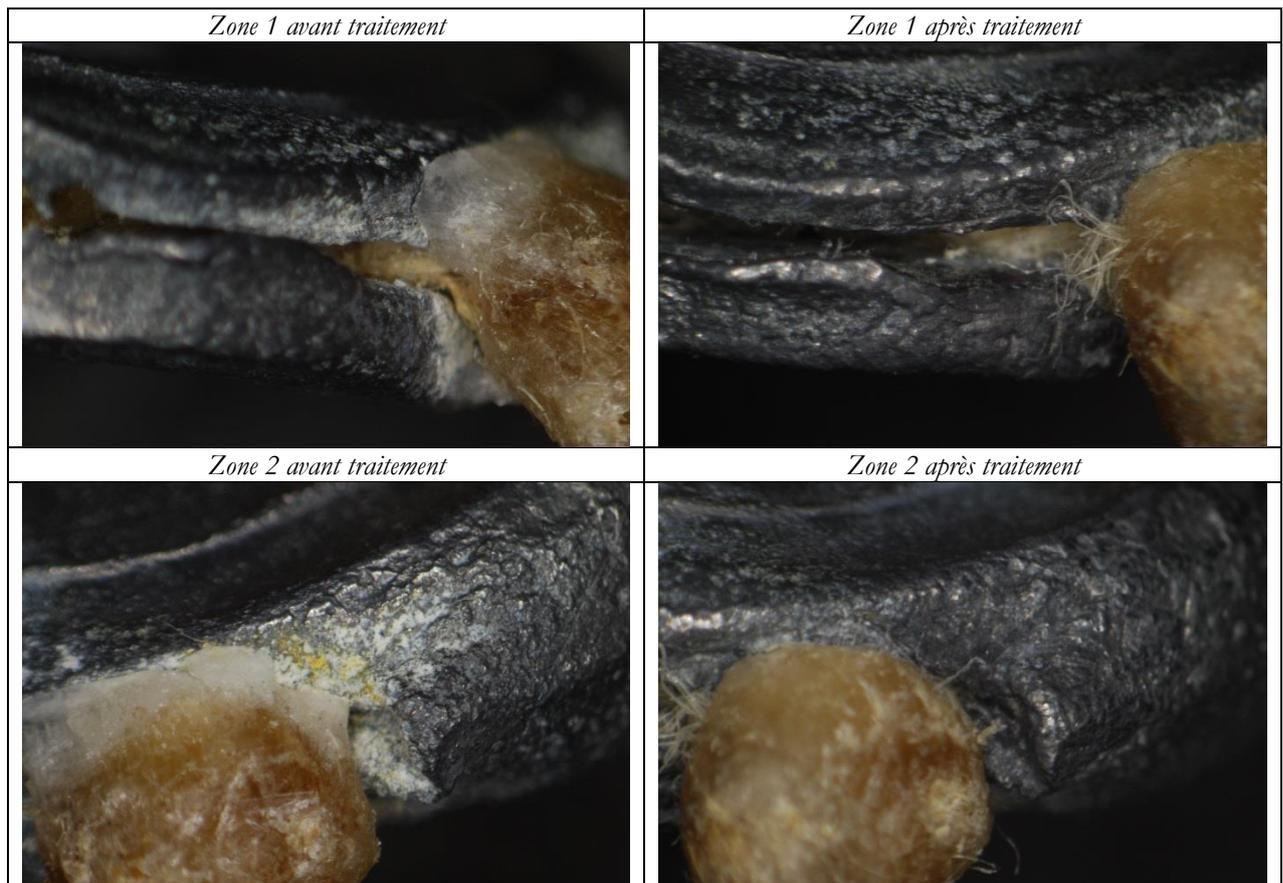


Figure 166 : Suivi photographique des zones réduites au niveau de l'interface métal/lacs sortants au cours du temps.

6.3.3.3. Conclusion

Bien que la distance entre le sceau, les lacs entrants et l'objet soit très courte, l'ensemble des interfaces a pu être traité avec succès. Il reste quelques produits de corrosion au fond des creux des interfaces des lacs entrants. Bien que le tampon ait été très affiné pour pouvoir rentrer au maximum dans le creux, la réduction semble difficilement se produire.

Le traitement de l'ensemble des interfaces a demandé un peu plus d'une demi-journée de travail.

6.4 Conclusion

Ce dernier traitement du sceau de la pochette pour munition permet de conclure quant à l'étendue des possibilités d'intervention avec le Pleco. En effet, il s'agit ici du cas le plus complexe que nous avons traité dans la mesure où l'accès aux zones devant être réduites était dans certains cas particulièrement difficile, et ceci du fait de la distance très courte entre le bouton de l'objet auquel sont attachés les lacs entrants et le sceau. Cependant il nous a été possible de traiter l'ensemble de la surface du sceau en trois jours et demi.

D'autre part, comme pour le sceau de la courroie, nous avons pris soin de ne pas superposer les zones traitées afin de limiter les risques de sur-réduction. Le dernier traitement à l'aide de l'embout de Pleco de grand diamètre a permis d'uniformiser la surface et de réduire les derniers produits de corrosion restants.

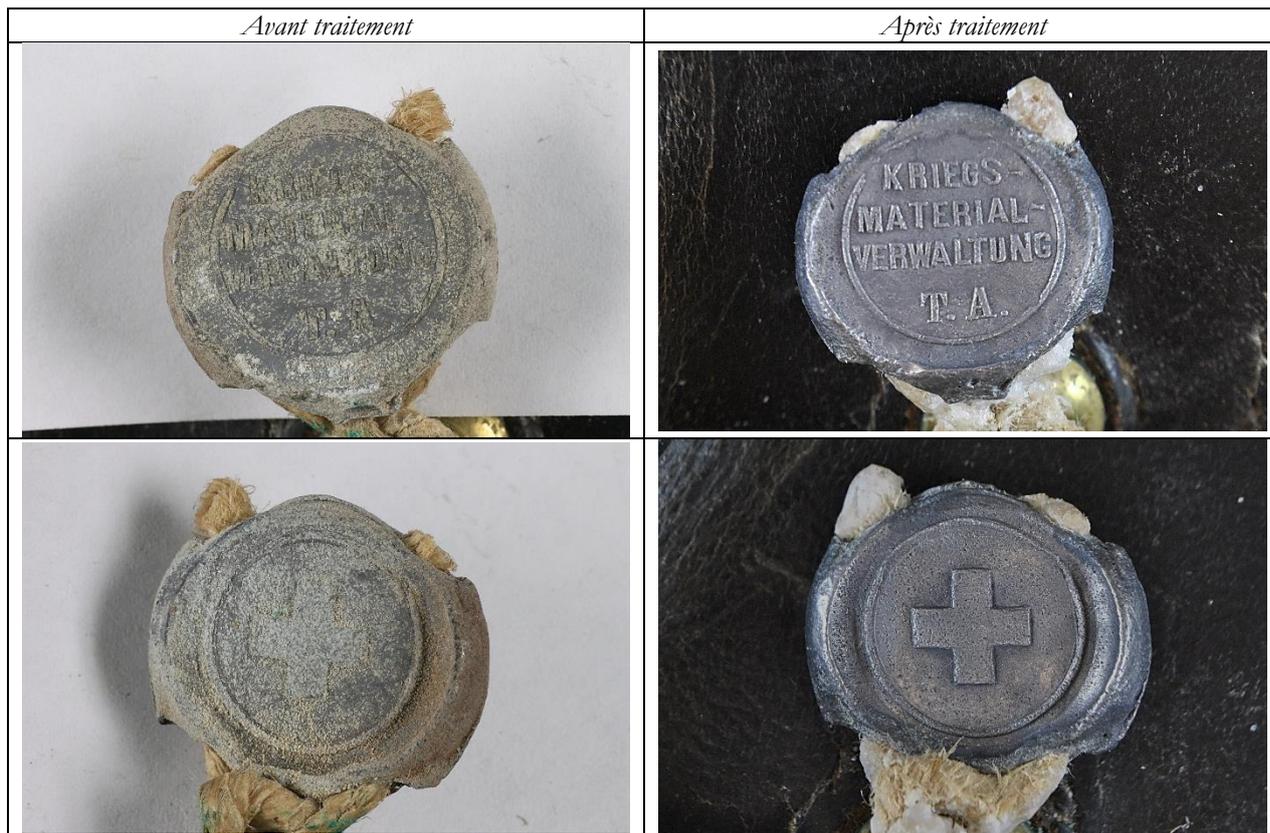


Figure 167 : Vues avant et après traitement du sceau avec le Pleco.

Conclusion

1. Bilan des traitements

Le tableau ci-dessous récapitule pour chacun des sceaux étudiés, les temps de traitement et les intensités finales pour chaque type de surface traitée.

Type de surface	Sceau du porte-baïonnette (potentiel cathodique appliqué : -1.75V/CV)		Sceau des pièces pour cycliste (potentiel cathodique appliqué : -2.3V/CV)	
	Temps de traitement (min)	Intensité de réduction finale (mA)	Temps de traitement (min)	Intensité de réduction finale (mA)
Face inscription	35 à 50	2.6 à 3.2	32 à 67	3.9 à 6.9
Face croix	32 à 55	2.3 à 3.2	30 à 50	4.1 à 5.4
Face entière	32 et 35	6.0	45	10.2 à 10.5
Tranche	45 à 85	3.4 à 4.0	35 à 62	5.4 à 7.1
Interface lacs entrants	20 à 52	1.0 à 1.8	25 à 47	1.0 à 4.9
Interface lacs sortants	20 à 30	0.6 à 1.4	20 à 27	1.7 à 3.1
Type de surface	Sceau de la courroie de tambour (potentiel cathodique appliqué : -1.75V/CV)		Sceau de la pochette pour munition (potentiel cathodique appliqué : -1.75V/CV)	
	Temps de traitement (min)	Intensité de réduction finale (mA)	Temps de traitement (min)	Intensité de réduction finale (mA)
Face inscription	30 à 35	2.4 à 3.7	35 et 45	2.2 et 2.5
Face croix	32 à 40	1.8 à 3.3	25 et 45	2.6 et 3.0
Face entière	27 à 35	4.9 à 6.3	32	6 à 6.1
Tranche	50 à 70	2.1 à 3.1	55 et 87	2.4 et 3.9
Interface lacs entrants	22 à 27	1.1 à 1.7	20 et 30	1.3 et 2.0
Interface lacs sortants	/	/	25	1.2 et 1.3

Bien que le sceau de la courroie soit moins corrodé que les trois autres sceaux, on constate que les temps de traitement sont du même ordre de grandeur. En revanche l'intensité de courant présente des valeurs plus faibles. D'autre part, le sceau des pièces pour cycliste qui était le plus corrodé des quatre est celui qui présente les intensités de réduction finales les plus grandes car le potentiel appliqué est plus négatif. A partir des quatre études que nous avons menées, nous pouvons définir les temps de traitement moyens en fonction de l'altération et du type et de la taille de la surface traitée :

Type de surface	Altération	Temps de traitement moyen (min)
Face, petite zone	Très fine couche irrégulière et discontinu de produits de corrosion	32
	Fine couche uniforme de produits de corrosion	30
Face, grande zone	Très fine couche irrégulière et discontinu de produits de corrosion	35
	Fine couche uniforme de produits de corrosion	50
Face, entière (traitement final)	Quelques produits de corrosion restants et hétérogénéité	35

Tranche	Très fine couche irrégulière et discontinu de produits de corrosion	60
	Fine couche uniforme de produits de corrosion	60
Interface, zone plane	Très fine couche irrégulière et discontinu de produits de corrosion	25
	Fine couche uniforme de produits de corrosion	25
Interface, creux	Très fine couche irrégulière et discontinu de produits de corrosion	25
	Fine couche uniforme de produits de corrosion	50

Ceci constitue une première évaluation sur laquelle se baser lors des prochains traitements de sceaux du même type que ceux déjà étudiés. Nous devons préciser que le temps de traitement de la surface sera réduit en utilisant le tampon de grand diamètre (cf. ci-dessous). Il est néanmoins difficile de considérer les valeurs de l'intensité finale de courant dans la mesure où en fonction de l'aire de la surface traitée, celle-ci présentera des différences.

2. Essai complémentaire

Compte tenu des bons résultats obtenus lors du traitement final des faces principales avec l'embout de grand diamètre, nous avons souhaité réaliser un essai dans le but de réduire en une seule fois l'ensemble de la face avec ce même embout. Cet essai a été mené sur le sceau de la gourde avec gobelet (désignation exacte : *Feldflasche mit Trinkbecher Ordonanz 1898*) (Fig. 168).

Cet essai de réduction a été réalisé au potentiel de $-2.3V/CV$, valeur définie précédemment à l'aide du potentiostat. Afin de protéger les lacs en soie teintés, ces derniers ont été imprégnés de cyclododécane.



Figure 168 : Gourde avec gobelet.



Figure 169 : Vue du Pleco en cours de traitement sur la face inscription du sceau de la gourde.

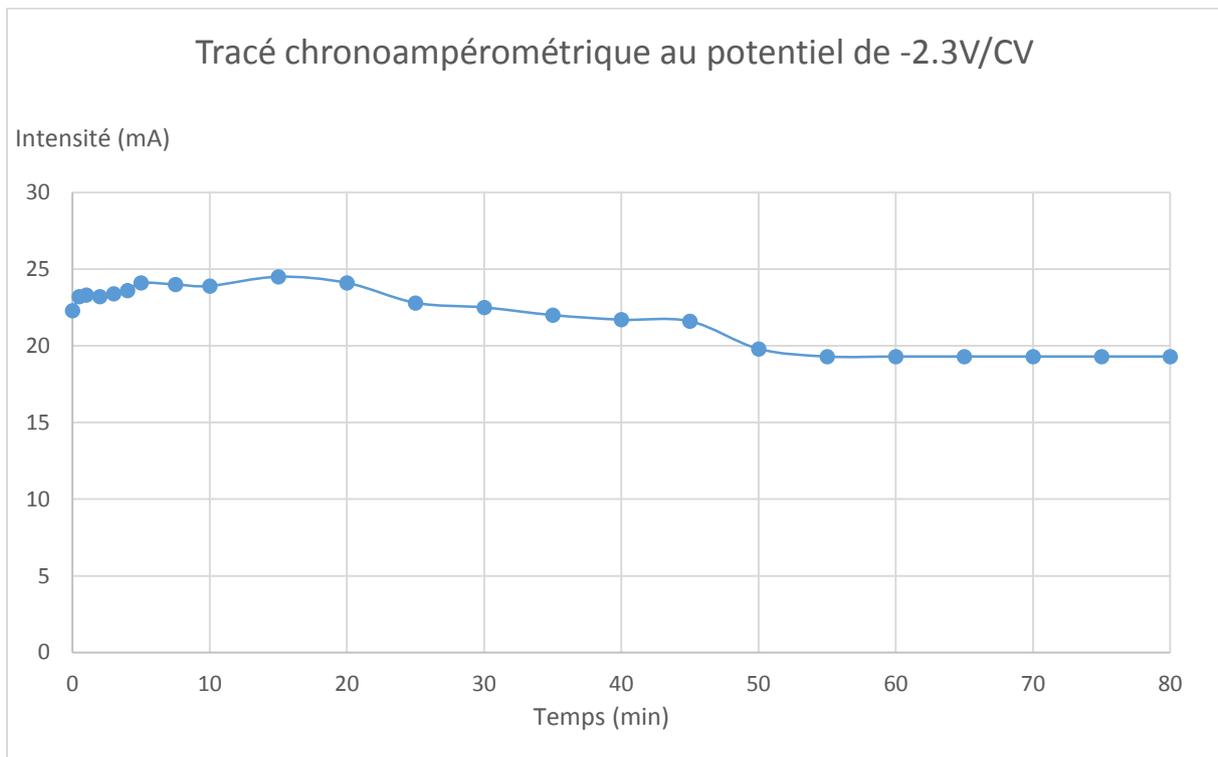


Figure 170 : Bilan du suivi de l'intensité de réduction au cours du temps sur les deux faces principales du sceau de la courroie.

L'intensité de réduction décroît au cours du temps pour atteindre des valeurs finales de 19.3 mA. Le temps de traitement quant à lui est de 80 minutes.

L'ensemble des produits de corrosion a pu être réduit en une seule fois sur l'ensemble de la surface (Fig. 170). Ce premier essai est donc très encourageant pour plusieurs raisons. D'une part le fait de réaliser la réduction en une seule fois permet de limiter les zones de sur-réduction, ainsi que les hétérogénéités de surface et d'autre part, le temps de traitement est considérablement réduit. En effet, pour ce sceau le temps de réduction est de 80 minutes. Pour un autre présentant un état de dégradation similaire, on compte environ entre 250 et 300 minutes. En utilisant cet embout, cela assurerait sans doute le traitement d'un sceau en un jour et demi environ, contre trois à quatre jusqu'à présent. Afin de compléter les résultats obtenus, d'autres

tests devraient être réalisés. Si les nouveaux essais confirment que l'emploi de l'embout de grand diamètre est judicieux, le protocole de traitement devra être réadapté.



Figure 171 : Vue de la face inscription avant et après traitement avec l'embout de grand diamètre.

Annexe

Suivi du potentiel de l'électrode de carbone vitreux au cours des traitements

Essai	Potentiel avant traitement (V)/Ag-AgCl	Potentiel après traitement (V)/Ag-AgCl
24.04.15	0.045	0.049
27.04.15	0.050	0.040
28.04.15	0.028	0.028
29.04.15	0.028	0.040
30.04.15	0.040	0.045
01.05.15	0.040	0.047
04.05.15	0.040	0.030
05.05.15	0.030	0.025
11.05.15	0.050	0.035
12.05.15	0.045	0.050
13.05.15	0.050	0.048
19.05.15	0.065	0.060
20.05.15	0.052	0.050
21.05.15	0.058	0.076
28.05.15	0.060	0.050
29.05.15	0.055	0.050
02.06.15	0.060	0.035
03.06.15	0.045	0.050
23.06.15	0.060	0.045