Analyse par des techniques de MET avancée d'interfaces pigment/matrice dans des primaires aéronautiques historiques.

Stage de Master 2 (Février-juin 2026)

CEMES-CNRS, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse

Encadrement (groupe de recherche): Brunet Magali (M3) / Warot-Fonrose Bénédicte (I3EM)

Email : magali.brunet@cemes.fr / benedicte.warot@cemes.fr

Description du sujet :

Les matériaux issus du Patrimoine Culturel sont des systèmes complexes où se côtoient matière amorphe et matière cristallisée. C'est le cas des couches picturales où de nombreuses interactions physico-chimiques ont lieu entre pigments et matrice (résine) et aux interfaces matrice pigmentée /substrat. Lors de la mise en œuvre ou du fait d'un vieillissement naturel, les transformations chimiques, morphologiques et structurales des cristaux de pigment incorporés dans une résine peuvent engendrer une altération des couleurs mais aussi une perte des propriétés mécaniques ou électrochimiques. C'est le cas pour les primaires (revêtements anticorrosion) permettant de protéger les alliages d'aluminium, constitutifs de la structure des avions.

L'étude proposée dans le stage se focalisera à l'échelle nanométrique sur la variabilité chimique aux interfaces des pigments anticorrosion (chromates de zinc) par les techniques avancées de microscopie électronique en transmission (MET) : imagerie par STEM-HAADF (high angle annular dark field) et spectroscopies : de rayons X dispersées en énergie (EDS) et de perte d'énergie des électrons (EELS). Cette dernière technique permet de connaître le degré d'oxydation et l'environnement chimique d'un élément à l'échelle locale, ce qui complète les informations obtenues par d'autres techniques, notamment la spectroscopie d'absorption des rayons X.

Pour le stage, des pigments références seront dans un premier temps analysés puis l'étude sera conduite sur des couches réelles, prélevées sur des objets du Patrimoine aéronautique (avions pré et post deuxième guerre mondiale): dans l'état reçu et dans un état vieilli artificiellement, et ce dans le but d'établir les réactions chimiques impliquées dans l'altération de ces pigments.

Profil :

Le profil attendu pour l'étudiant.e est un profil en physique, physico-chimie ou en sciences de la matière. Une connaissance théorique sur la microscopie électronique en transmission est demandée. Une connaissance pratique sera fortement appréciée.

Références :

1. M. Brunet, C. Holé, A. Balbo, Ch. Faulmann, S. Joulié, B. Warot-Fonrose, L. Monico, Ph. Sciau, "Advanced electron microscopy and synchrotron radiation X-ray methods to probe the stability of zinc chromate-based anticorrosion pigments in historical aeronautical primers", soumis à *Journal of Cultural Heritage,* Sept 2025.
2. M. Brunet, L. Robbiola, C. Brouca-Cabarrecq, P. Sciau, Analysis of Chromate-based Primers for Protection of Aluminium Alloys on Historical Aircraft. *Studies in Conservation*, 1-9 (2022).
3. C. Montané, M. Brunet et al. "Historical primers and paints used for aeronautical protection and colouring during WWII: a multi-techniques approach on archaeological parts", *Journal of Cultural Heritage*, Volume 62, 2023, Pages 54-64.

Analysis, using advanced TEM techniques, of interfaces pigment/matrix in historical aeronautical primers.

Master 2 internship (February – June 2026)

CEMES-CNRS, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse

Supervisors (research group): Brunet Magali (M3) / Warot-Fonrose Bénédicte (I3EM)

Email : magali.brunet@cemes.fr / benedicte.warot@cemes.fr

Description of the subject:

Cultural Heritage materials are complex systems in which amorphous and crystallized matter coexist. This is the case with paint layers, where numerous physical and chemical interactions take place between pigments and the matrix (resin) and at the pigmented matrix/substrate interfaces. During application or as a result of natural aging, chemical, morphological, and structural transformations of the pigment crystals incorporated into a resin can cause colour alteration as well as a loss of mechanical or electrochemical properties. This is the case for primers (anti-corrosion coatings) used to protect the aluminium alloys that make up the structure of aircraft.

The study proposed in the internship will focus on the nanometric scale on the chemical variability at the interfaces of anti-corrosion pigments (zinc chromates) using advanced transmission electron microscopy (TEM) techniques: STEM-HAADF (high angle annular dark field) imaging and spectroscopy: energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and electron energy loss spectroscopy (EELS). The latter technique makes it possible to determine the degree of oxidation and the chemical environment of an element at the local scale, which can complement the information obtained by other techniques such as X-ray absorption spectroscopy.

For the internship, reference pigments will first be analysed, then the study will be conducted on layers taken from objects belonging to aeronautical heritage (pre- and post-World War II aircraft): in their original condition and in an artificially aged state, with the aim of establishing the chemical reactions involved in pigment alteration.

Profile:

The expected profile for the student is a background in physics or materials science. Theoretical knowledge of transmission electron microscopy is required, practical knowledge highly appreciated.

References:

1. M. Brunet, C. Holé, A. Balbo, Ch. Faulmann, S. Joulié, B. Warot-Fonrose, L. Monico, Ph. Sciau, “Advanced electron microscopy and synchrotron radiation X-ray methods to probe the stability of zinc chromate-based anticorrosion pigments in historical aeronautical primers”, soumis à *Journal of Cultural Heritage,* Sept 2025.
2. M. Brunet, L. Robbiola, C. Brouca-Cabarrecq, P. Sciau, Analysis of Chromate-based Primers for Protection of Aluminium Alloys on Historical Aircraft. *Studies in Conservation*, 1-9 (2022).
3. C. Montané, M. Brunet et al. “Historical primers and paints used for aeronautical protection and colouring during WWII: a multi-techniques approach on archaeological parts”, *Journal of Cultural Heritage*, Volume 62, 2023, Pages 54-64.