

SOMMAIRE

Remerciements	1
Sommaire	3
Résumé	7
Summary	9
Introduction générale	10
Partie I Etude préliminaire	12
Avant-propos	13
L'argent : caractéristiques, histoire, minerais, utilisation, alliages	13
1. Caractéristiques chimiques et physiques de l'argent	13
2. Les minerais de l'argent et leur traitement au cours du temps, utilisation de l'argent .	14
2.1 Minerais de l'argent.....	14
2.2 Histoire de l'obtention et de l'utilisation de l'argent par l'Homme.....	14
2.3 Mise en forme de l'argent : techniques utilisées	16
2.4 Utilisation de l'argent	17
3. Les différents types d'alliage et leur dénomination	18
3.1 Les titres de l'argent et les poinçons	18
3.2 Les alliages d'argent.....	19
3.2.1 Les alliages argent-cuivre.....	19
3.2.3 Les autres alliages.....	22
L'enrichissement de surface des alliages argent-cuivre	23
1. La ségrégation durant le refroidissement.....	23
2. Le traitement thermique et la corrosion préférentielle du cuivre.....	23
3. Le nettoyage à l'aide d'un agent chimique.....	24
4. L'argenteure	25
5. Relations entre le titre de l'alliage et la composition de la couche superficielle de celui-ci.....	25
Les spots-tests	26
1. Définition	26
2. Les différents types de spots-tests.....	26
3. Avantages et limites des spots-tests	27
4. Exemples de spots-tests à réaliser dans le cas d'alliage argentifères	27
L'outil CLAMTEC : analyse des alliages par comparaison des tracés électrochimiques	28

1.	Description de l'outil CLAMTEC	28
2.	Les Limites de l'outil CLAMTEC	29
3.	Le potentiel de corrosion	29
3.1	Définition du potentiel de corrosion	29
3.2	Utilisation en électrochimie et intérêt	30
3.3	Limite de l'utilisation du potentiel de corrosion	30
4.	Comportement électrochimique de l'argent : étude des diagrammes de Pourbaix de l'argent et du cuivre	30
4.1	Étude du comportement de l'argent	31
4.2	Étude du comportement du cuivre	31
	Conclusion	32
	Partie II Cas pratiques	33
	Avant-propos.....	34
	Construction de la base de données	34
1.	Conditions expérimentales.....	34
1.1	Matériaux utilisés pour la constitution de la base de données	34
1.2	Protocole de la construction de la Base de Données	34
2.	Analyse en fluorescence X des alliages argentifères	35
2.2	Caractéristiques de la fluorescence X utilisée	35
2.3	Analyse par FRX en vue du choix des échantillons pour la construction de la base de données.....	37
2.3.1	<i>Objectif des analyses par FRX.....</i>	<i>37</i>
2.3.2	<i>Conditions opératoires.....</i>	<i>37</i>
2.3.3	<i>Etude des résultats obtenus.....</i>	<i>37</i>
3.	Mesures électrochimiques pour la constitution de la base de données de l'outil	41
3.1	Protocole	41
3.2	Résultats	42
3.3	Description de la base de données	52
3.4	Discussion des résultats obtenus.....	52
	Application de l'outil	61
1.	Validation de la base de données par l'étude de différents objets et échantillons	61
2.	Mesures électrochimiques sur quelques éléments d'objets du trésor de l'Abbaye de Saint-Maurice d'Agaune.....	65
3.	Étude de l'enrichissement de surface en argent	65
3.1	Examen d'un échantillon : Analyses par FRX, en microscopie optique en fond clair et en microscopie à balayage électronique	65
3.2	Mesures CLAMTEC de l'Objet DW	69

3.3 Limites de l'outil CLAMTEC.....	71
4. Impact des produits de corrosion soufrés dans les résultats donnés par l'outil	72
4.1 Description des produits de corrosion soufrés	72
4.2 Impact dans les mesures	72
4.2.1 Objectif	72
4.2.2 Protocole.....	73
4.2.3 Résultats	73
4.2.4 Discussion	77
4.2.5 Conclusion.....	78
Synthèse et Discussion	79
Conclusion générale	81
Liste Références bibliographiques	83
Listes des figures	89
Listes des photographies	91
Liste des tableaux	92
Liste des abréviations	93
Glossaire	94
Annexes	99
Annexe 1 Poinçons d'argent utilisés en Suisse et en France	99
Annexe 2 Etude du diagramme de phases argent-cuivre :	105
Annexe 3 Etude du diagramme de phases argent-or :	108
Annexe 4 Quelques protocoles de spot-tests applicables aux alliages d'argent	110
Test révélant la présence d'argent à la surface d'un objet métallique par utilisation de dichromate de potassium	110
Test permettant de déterminer la qualité de l'argent.....	111
Test révélant la présence de cuivre.....	112
Test permettant de révéler la présence du plomb dans un objet métallique par électrolyse et en utilisant du iodure de potassium.....	113
Test pour déterminer la présence d'étain dans un objet métallique	114
Annexe 5 Description générale des diagrammes de Pourbaix	115
Annexe 6 Principe de la Florescence des rayons X.....	116
Annexe 7 Protocole d'analyse par Fluorescence des Rayons X.....	117
Annexe 8 Tableaux récapitulatifs des deux campagnes d'analyses par Fluorescence des Rayons X :	120
Annexe 9 Exemple d'un spectre donné par analyses par Fluorescence des Rayons X.....	123
Annexe 10 Protocole de mesures à l'aide de l'outil CLAMTEC.....	124

Annexe 11	Fiches descriptives des alliages de référence constituant la Base de Données	135
Annexes 12	Protocole de construction de la Base de Données.....	177
Annexes 13	Protocole de test d'un alliage inconnu en vu de.....	181
Annexe 14	Fiches récapitulatives des résultats de tests en vu de la détermination de la composition d'un alliage inconnu	186
Annexe 15	Protocole de montage d'échantillon en vu de leur analyse sous microscope électronique à balayage	223
Annexe 16	Etude de l'enrichissement de surface en argent d'une pièce de monnaies par différentes méthodes d'observations et d'analyse	228
Annexe 17	Spectres d'analyses par spectrométrie en dispersion d'énergie couplée au microscope électronique à balayage de l'objet DW.....	233
Annexe 18	Liste des fournisseurs.....	234
Annexe 19	Données sur les produits utilisés	238

Un CD joint comporte la version PDF de ce mémoire, la base de données CLAMTEC des alliages argentifères, les données Excel© des alliages de la base de données et des échantillons de tests, les résultats d'analyses par fluorescence des rayons X.

Sauf indications contraires, toutes les photographies portent la mention Fontaine C.©HE-ArcCR.

RESUME

Le projet CLAMTEC¹ est une méthode d'analyse qualitative, voire semi-quantitative, d'extrême surface de la composition d'un alliage inconnu par mesure du potentiel de corrosion au cours du temps. Il s'agit de la suite d'un premier travail dénommé SPAMT-Test² mené par Christian Degriigny et ses collaborateurs de la division Recherche appliquée et Développement de la Haute Ecole Arc de Conservation-restauration de Neuchâtel (HE-Arc CR, Suisse), coordonné par Agnès Gelbert Miermon, et portant spécifiquement sur les alliages cuivreux. Ce projet a permis de valider l'outil d'analyse basé sur la comparaison manuelle des tracés électrochimiques d'un alliage inconnu par rapport à ceux d'une base de données constituée de matériaux patrimoniaux représentatifs. Le logiciel Discovery Mat© spécialement créé pour ce projet, permet l'identification d'un matériau inconnu en donnant les compositions plausibles pour ce dernier, à partir d'un algorithme de comparaison/classification des données mesurées par rapport à celles d'alliages de référence de composition connue, répertorié dans une base de données. Il assure également la collecte automatique des mesures du potentiel de corrosion au cours du temps. Grâce à ce projet, la base de données initiale a pu être enrichie par des alliages composant des objets du Musée Internationale de l'Horlogerie (La Chaux de Fonds, Suisse).

Ce travail s'inscrit dans le nouveau projet de recherche HE-Arc CR-St Maurice d'Agaune (Valais, Suisse), dirigé par Christian Degriigny. Ce dernier a pour objectif de développer un pinceau électrolytique permettant le nettoyage local de certaines pièces du Trésor de l'institution, en argent terni. L'expertise des matériaux étant nécessaire en amont de tout traitement, il fut décidé d'étendre le domaine d'application de l'outil analytique CLAMTEC aux alliages argentifères.

L'abondance des alliages d'argent dans les objets patrimoniaux historiques explique l'utilité de l'outil CLAMTEC pour l'analyse de la composition de leur surface dans le cadre de traitement de conservation-restauration. Une nouvelle base de données a donc été établie et se compose aujourd'hui de onze échantillons de référence. Leur analyse par fluorescence des rayons X a permis de révéler qu'il s'agit d'alliages argent-cuivre, comportant dans certains cas des éléments additionnels tels l'or, le plomb et le zinc. Certains échantillons sélectionnés originellement pour la construction de la base de données ont dû être mis de côté du fait de leur enrichissement de surface en argent, qui rendait les mesures du potentiel de corrosion au cours du temps peu reproductibles. Au terme de différents tests, il semble que cet outil soit particulièrement adapté pour révéler la présence d'or dans l'alliage d'argent, celle-ci étant caractéristique des alliages médiévaux, tout comme le plomb. Il permet la distinction des alliages en fonction de leur teneur en cuivre. Il fut aussi possible d'étudier l'influence de la microstructure des matériaux, ainsi que la présence d'un ternissement, sur les tracés. Enfin, cet

¹ Construction d'un Logiciel d'Analyse des Métaux historiques à partir de Tracés ElectroChimiques.

² Suivi du Potentiel d'Abandon des Métaux au cours du Temps.

outil s'avère particulièrement utile aux conservateurs-restaurateurs car il est peu coûteux, facile d'utilisation et donne des résultats rapidement exploitables.

SUMMARY

The CLAMTEC³ project is a method of extrem surface qualitativ, and possibly quantitativ, analysis of an unknown alloy composition thanks to corrosion potential versus time measures. It is the following of a first project nammed SPAMT-Test⁴ conducted by Christian Degrigny and his collaborators of the applied Research and Development section of the Haute Ecole Arc de Conservation-restauration of Neuchâtel (HE-Arc CR, Switzerland), coordinated by Agnès Gelbert-Miermon, and is specific of copper alloys. This project allowed to validate this analysis tool based on the manual comparison between the electrochemical plots of an unknown alloy and those of a data base made of representative heritage materials. The DiscoveryMat© software specially created for the project, allows the identification of an unknown material giving the plausible compositions for it, thanks to a comparison/classification algorithm of the measured datas in relation to those of known composition alloys, listed in a data base. It ensures too automatic collection of potential corrosion versus time measures. Thanks to this project, the initial data base could be enrich by some alloys making the Musée International de l'Horlogerie (La Chaux-de-Fonds, Switzerland) objects.

This work fits in the HE-Arc CR-St Maurice d'Agaune (Valais, Switzerland) new research project, directed by Christian Degrigny. This aims to develop an electrolytic pen allowing the local cleaning of some institution Treasur objects made in tarnish silver. The material expertise being necessary before any treatment, it was decided to extend the CLAMTEC analytic tool field to silver alloys.

The silver alloys abundance in the historical heritage objects shows the CLAMTEC tool utility for the surface composition analysis in a conservation-restauration treatment. A new data base was made and is composed currently of eleven reference samples. Their X rays fluorecence analysis revealed that it is question of silver-copper alloys, with in some cases some additional elements, like gold, lead and zinc. Some originally selected samples couldn't be in the data base because of their silver surface enrichment, which made potential corrosion measures versus time not reproducible. By different tests, it seems that this tool is useful to reveal gold presence in silver alloys, characteristic of medieval alloys, like lead. It distinguishes too, alloys according to copper content. It was possible to study the microstructure materials and tarnishment influence on the measures. Finally, this tool is very useful for conservators because it is cheap, easy to use and gives some workable quickly results.

³ Construction d'un Logiciel d'Analyse des Métaux historiques à partir de Tracés ElectroChimiques (Construction of a historical metals analysis software thanks to electrochemical plots).

⁴ Suivi du Potentiel d'Abandon des Métaux au cours du Temps (Following of metals corrosion potential versus time).

INTRODUCTION GENERALE

L'abbaye de Saint-Maurice d'Agaune en Valais (Suisse) célèbrera en 2015 ses 1500 ans d'existence. Depuis sa fondation en 515 par le roi burgonde Saint Sigismond⁵, les chanoines de l'ordre de Saint Augustin s'y sont succédés sans interruption, assurant notamment la conservation du Trésor d'objets reliquaires et votifs de l'Abbaye. Ces pièces seront restaurées pour le jubilé. Certaines seront même exposées au Musée du Louvre avant leur retour pour l'année du jubilé. En amont de ce programme, l'Atelier de Restauration de l'Abbaye dirigé par Denise Witschard, conservatrice-restauratrice d'orfèvrerie, a sollicité le soutien technique et scientifique de la Haute Ecole Arc de Conservation-restauration (HE-Arc CR)⁶ de Neuchâtel (Suisse) pour restaurer les pièces les plus complexes du Trésor faite en alliages d'argent. Dans la mesure où leur démontage était impossible, un nouveau projet dénommé St Maurice fut mis en place afin de réaliser un pinceau électrolyte assurant un nettoyage locale du ternissement. Ce travail nécessitant une expertise des matériaux, ceci fut l'occasion d'étendre le domaine d'application d'un outil précédemment développé lors d'un projet dirigé par Christian Degrigny, électrochimiste et enseignant chercheur à la HE-Arc CR, et l'équipe Recherche appliquée et Développement (Ra&D) : l'outil CLAMTEC⁷. Ce dernier est un outil permettant de déterminer la composition qualitative, voire semi-quantitative, d'un objet métallique. Par l'intermédiaire du logiciel Discovery Mat©, développé dans le cadre de ce projet, des courbes caractéristiques du matériau étudié sont tout d'abord réalisées par voie électrochimique en mesurant le potentiel de corrosion en fonction du temps et dans trois solutions différentes. Le logiciel propose ensuite les compositions les plus plausibles pour celui-ci à partir d'un algorithme de comparaison/classification des données par rapport à celles des alliages de référence de composition connu et constituant une base de données.

L'objectif du travail présenté ci-après est l'extension de la base de données aux alliages argentifères*⁸, en particulier argent-cuivre.

Ce projet a débuté par les recherches documentaires nécessaires à la compréhension du sujet abordé, qui se sont poursuivies tout au long du travail en fonction des difficultés rencontrées. Le travail de construction de la base de données a commencé par le choix des alliages utilisés comme matériaux de référence, analysés par fluorescence des rayons X (FRX) et étudiés électrochimiquement par mesures du potentiel de corrosion au cours du temps dans trois solutions différentes. L'étude de matériau de composition inconnu a permis de valider cette base de données. Ce fut également

⁵ *Abbaye de Saint-Maurice* [en ligne].

⁶ Les termes abrégés sont définis dans chacun des cas une première fois, puis soit le terme complet ou l'abréviation est employé. Liste des abréviations en p.93.

⁷ Construction d'un Logiciel d'Analyse des Métaux historiques à partir de Tracés ElectroChimiques.

⁸ Les mots suivis d'un astérisque sont définis dans le glossaire p.94. Seule la première occurrence présente l'astérisque.

l'occasion de déterminer l'influence de la microstructure et du ternissement sur les tracés électrochimiques.

Le travail qui suit est ainsi constitué de deux parties, au terme desquelles sont apportées une synthèse et discussion sur l'outil CLAMTEC ainsi qu'une conclusion. La première partie traite plus spécifiquement des recherches documentaires effectuées. Sont abordées tout d'abord les questions de l'argent et de ses alliages, puis celle de l'enrichissement de surface en argent des alliages argent-cuivre. Les spots-tests et en particulier l'outil CLAMTEC sont ensuite décrits. La seconde partie se consacre aux cas pratiques : la description de la construction de la base de données relative aux alliages argentifères, puis des cas d'application de l'outil. Un glossaire ainsi que des annexes complètent ce dossier.

PARTIE I

ÉTUDE PRELIMINAIRE



©Atelier de restauration de l'Abbaye de Saint Maurice

Photo 1 : Statue équestre de Saint Maurice en alliage d'argent, faisant parti du Trésor de l'Abbaye de Saint Maurice d'Agaune

- L'argent et ses alliages
- L'enrichissement de surface des alliages argentifères
- Les spots-tests
- L'outil CLAMTEC

AVANT-PROPOS

Cette première partie consiste en une synthèse des recherches documentaires, qui nous ont permis d'apprécier la complexité des alliages argentifères et de faciliter la compréhension des mesures électrochimiques obtenues et présentées dans la seconde partie. Pour cela, nous porterons notre attention sur les caractéristiques de l'argent, son histoire, sa transformation du minerai au produit fini ainsi que les différents alliages couramment employés. Nous évoquerons la question de l'enrichissement de surface caractéristique de ce type d'alliages, phénomène rendant leur analyse complexe. Ensuite, nous traiterons plus spécifiquement des analyses qualitatives, ici des spots tests puis de l'outil CLAMTEC, qui permet une analyse qualitative, voire semi-quantitative, de la composition d'un alliage par suivi du potentiel de corrosion durant quinze minutes dans trois solutions différentes. Le potentiel de corrosion et le comportement électrochimique de l'argent seront finalement abordés.

Ce résumé fournit les connaissances préalables à la compréhension de la suite du travail, concernant la construction de la base de données ainsi que des cas d'études de quelques objets.

L'ARGENT : CARACTERISTIQUES, HISTOIRE, MINERAIS, UTILISATION, ALLIAGES

1. CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES ET PHYSIQUES DE L'ARGENT

L'argent, tout comme l'or et les six métaux du groupe du platine, fait partie de la classe restreinte des métaux nobles (Photo 2). Il est blanc lorsqu'il est pur. Son numéro atomique est 47 et sa densité de 10.5 à 20°C⁹. Son point de fusion est de 962°C¹⁰. Il cristallise en maille cubique face centrée, ce qui augmente sa ductilité. D'autre part, « *il est après l'or, le plus malléable et le plus ductile des métaux*¹¹ ». Il présente quatre états d'oxydation différents : 0, +1, +2 et +3, dont le second est le plus courant¹².



Photo 2 : Pépite d'argent provenant du Nevada, USA

⁹ Selwyn, 2004, p.143.

¹⁰ Ibidem.

¹¹ De Launay, 1896, p.10.

¹² Buttermann et Hilliard, p.4 [en ligne].

2. LES MINERAIS DE L'ARGENT ET LEUR TRAITEMENT AU COURS DU TEMPS, UTILISATION DE L'ARGENT

2.1 Minerais de l'argent

L'argent ne se trouve que rarement à l'état natif. Il est combiné le plus souvent au soufre, à l'oxygène et à d'autres éléments métalliques comme le plomb ou le cuivre. Les minerais les plus nombreux sont ceux contenant du soufre ainsi que des parties non soufrées, inutilisables. Quelques exemples de minerais d'argent : la bromargyrite (AgBr), la cérargyrite (AgCl) et la galène (PbS) (photo 3).



Photo 3 : Galène, minéral de plomb contenant de l'argent

2.2 Histoire de l'obtention et de l'utilisation de l'argent par l'Homme

L'argent est parmi les métaux les plus anciens utilisés par l'Homme. Traditionnellement associé à la lune, on lui attribuait des pouvoirs surnaturels, raison pour laquelle on en faisait des amulettes¹³. On ne peut dater avec précision la découverte et la première utilisation de ce métal, même si Pline dans son ouvrage Histoire Naturelle cite que l'argent a été découvert « *par Erichthonius, Athénien, ou, felon d'autres, par AEacus*¹⁴ ». Les archéologues affirment toutefois que les premières productions significatives d'argent ont été réalisées entre le quatrième et le troisième millénaire avant Jésus-Christ, à Cappadoce (Turquie)¹⁵. L'expansion du rôle de l'argent dans la métallurgie n'a pu se faire que lorsque les hommes ont maîtrisé son extraction à partir du minéral de plomb, en particulier de la galène¹⁶. C'est pourquoi certains s'accordent à penser que l'histoire de ce métal est étroitement liée à celle du plomb, l'argent natif est trop rare pour constituer une source intéressante d'exploitation.

En Egypte, ce métal est employé depuis le milieu de la période Prédynastique (3400 à 3150 av. J.C.¹⁷), et en Mésopotamie depuis la période d'Uruk III¹⁸ (3000 av.J.C.¹⁹). En Palestine, son arrivée est bien plus tardive, comme celle du plomb, aux alentours de la deuxième moitié du second millénaire avant Jésus-Christ. La production d'argent se déplace ensuite vers l'ouest,

¹³ Forbes, 1971, p.204.

¹⁴ Pline, 1771, p.259.

¹⁵ Buttermann et Hilliard, p.2 [en ligne].

¹⁶ Forbes, 1971, p.197.

¹⁷ *Egyptos, l'Egypte d'hier et d'aujourd'hui* [en ligne].

¹⁸ Forbes, 1971, p.198.

¹⁹ *Wikipédia* [en ligne].

notamment en Crête et en Grèce (mines de Laurion). En revanche, son occurrence en Europe occidentale est rare jusqu'à la fin de l'Âge du fer²⁰ (fin de la période de La Tène : 58 av.J.C²¹). Il faut attendre le début de la période romaine et l'exploitation de la mine de Rio Tinto, en Espagne, pour que la production européenne augmente²². Par la suite, l'argent sera couramment employé notamment pour la fabrication des monnaies. Le Moyen Âge correspond à une période de pénurie des métaux précieux entraînant l'emploi du billon, alliage argent-cuivre dont la proportion de cuivre augmente au cours du temps²³. Cette augmentation s'est déjà produite au troisième siècle dans le cadre de la crise monétaire afin de diminuer le prix et augmenter la production de monnaies²⁴. L'exploitation des mines se déplace vers l'Europe de l'Est au XIVe siècle²⁵. Au cours des périodes citées ci-dessus, l'argent est obtenu par fusion du minerai de plomb, procédé également nommé coupellation datant du deuxième millénaire avant Jésus-Christ²⁶. Pour ce faire, les minerais devaient tout d'abord être broyés finement, après avoir été grillés* ou non, puis lavés et purifiés soit avec un feu très chaud, soit avec un grand bain de plomb²⁷. Puis ils étaient chauffés entre 800 et 900°C en atmosphère oxydante dans une coupelle en os, marne, cendres de fougères ou savonnières. Alors que le plomb s'oxyde et forme des litharges, l'argent lui se concentre en un lingot car il est inoxydable à cette température²⁸.

Par la suite, les découvertes de mines d'argent en Allemagne et en Amérique du Sud (ex : Mexique), à la fin du XVe siècle vont relancer l'utilisation de ce métal, et de nouvelles techniques de réduction du minerai sont créées. En 1557, l'extraction par amalgamation avec le mercure est développée au Mexique²⁹, bien que les égyptiens aient vraisemblablement fait usage de cette technique³⁰ des siècles auparavant. Celle-ci repose sur la capacité du mercure à dissoudre l'argent et le faire précipiter³¹. Est alors produit un amalgame, mélange des deux métaux. Chauffé à 345°C, le mercure s'évapore tandis que l'argent reste à l'état métallique³². Une seconde méthode, la lixiviation de l'argent, consiste à le « *mettre en solution, sous forme ionique* »³³. L'emploi de solutions de cyanure de sodium est commun pour cette dissolution.

L'argent sera par la suite largement utilisé dans les différentes parties du monde essentiellement pour les pièces d'orfèvreries* et d'argenterie*, les bijoux et les monnaies. Actuellement, les principales mines d'argent exploitées se trouvent en Amérique.

²⁰ Forbes, 1971, p198.

²¹ *Wikipédia* [en ligne]b.

²² Craddock *et al*, 1994, p.68.

²³ Preche, 2008, p.4.

²⁴ Depeyrot, 2001, p.15.

²⁵ Butterman et Hilliard, 2005, p2 [en ligne].

²⁶ Bowman, 1991, p.76.

²⁷ Stanley Smith et Teach Grudi, 1990, p.47.

²⁸ Jones, 2001, p20.

²⁹ Butterman et Hilliard, p.3 [en ligne].

³⁰ Riche, 1880, p.181.

³¹ De Launay, 1896, p.181.

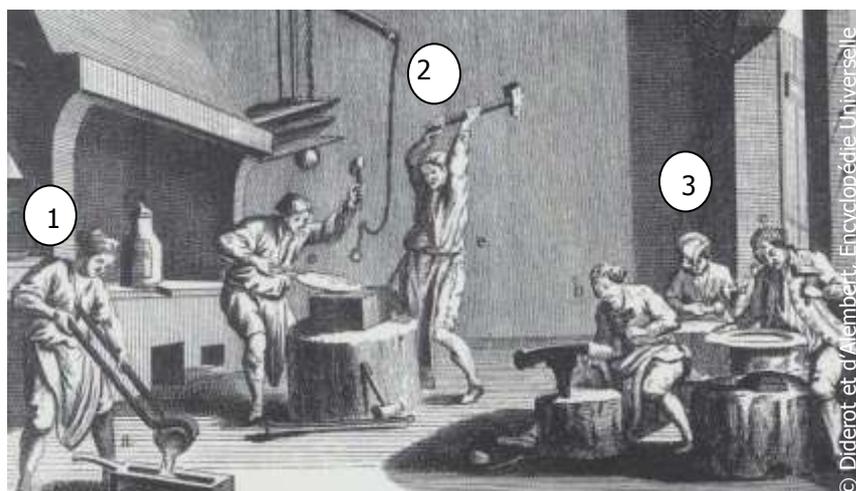
³² *Ibidem*.

³³ *Scribd* [en ligne].

Précisons que des méthodes existent pour séparer l'argent de l'or à partir de l'électrum (alliage or-argent), en particulier la cémentation. Celle-ci consiste à placer dans un creuset l'alliage mélangé avec des matériaux riches en silice et en sel (comme de la poussière de brique) formant le ciment. L'argent réagit avec les chlorures du sel pour produire des chlorures d'argent, qui se déplacent de l'électrum au ciment. Celui-ci est finalement récupéré par coupellation³⁴. A la fin de la période médiévale, les sels sont remplacés par des acides minéraux forts³⁵.

2.3 Mise en forme de l'argent : techniques utilisées

Les techniques de mise en forme des métaux ont peu évolué depuis celles utilisées par les premiers artisans, certaines s'étant simplement industrialisées. Les procédés fondamentaux demeurent ainsi au fil des siècles. Les objets en argent peuvent être mis en œuvre à chaud par moulage, mais aussi à froid par emboutissage à la main* ou au tour*, estampage*, découpage à partir de tôle laminée (Fig.1).



Légende

- ① Coulee de l'alliage en lingot
- ② Martelage d'une tôle
- ③ Emboutissage en vue de la fabrication d'un objet

Figure 1 : Atelier d'orfèvres présentant les différentes étapes du travail du métal, tiré de l'Encyclopédie Universelle de Diderot et D'Alembert.

Les finitions par polissage ont pour but d'améliorer l'éclat métallique. Pour garantir en surface un aspect semblable à celui de l'argent pur, l'alliage peut être chauffé au rouge puis trempé dans un bain d'acide sulfurique ou nitrique faiblement concentré, afin de dissoudre les oxydes de cuivre formés lors de la montée en température³⁶. Cette technique s'appelle le blanchiment. La galvanoplastie* donne aussi cet aspect métallique aux alliages d'argent ou de cuivre. Il est également d'usage de recouvrir les pièces d'orfèvreries d'une couche d'or par dorure au brunissoir*, au mercure*, au feu ou par électrolyse*, ceci afin de les donner un aspect esthétique, et de les protéger de la corrosion et des

³⁴ Henderson, 2000, p.238.

³⁵ De Launay, 1896, p.20.

³⁶ Hervé, 1839, p.28.

attaques acides. Les objets pouvaient finalement être décorés par diverses techniques : sans ajout de matière (ex. le repoussé* et la ciselure*), par enlèvement de matière (ex. la gravure* et l'ajourage*), et par ajout de matière (ex. la dorure*, la granulation*, le nielle* (Photo 4) ou l'émaillage*).



*Photo 4 : Médaille ovale : Le Christ au tombeau
Argent niellé, Italie, vers 1500, Collection du Louvre*

©R.M.N.

2.4 Utilisation de l'argent

Allié à d'autres métaux, l'argent est principalement employé dans la fabrication de bijoux, d'objets d'orfèvrerie et d'argenterie, et de monnaies pour les périodes anciennes. Son utilisation semble ainsi sans limite et d'un grand intérêt, allant même jusqu'à un usage pharmaceutique. Le Moyen Âge a particulièrement employé celui-ci pour la fabrication des biens destinés à l'Eglise (ex. reliquaires, calices, statues votives (Photo 5)). Des sculptures de petites dimensions ont aussi été faites à partir de ce métal. N'oublions pas les éléments de vaisselles, couverts (Photo 6), plats, etc., qui se transmettaient entre générations. S'ajoute à cela l'emploi de composés photosensibles destinés à la photographie, et enfin plus récemment dans le cadre industriel (XIX et XXe siècle)³⁷ notamment comme métal d'apport en brasure.



*Photo 5 : Statuette : Vierge à l'Enfant
Argent en partie doré, Allemagne, XVe siècle, Collection du Louvre*

©2008 Musée du Louvre / Martine Beck-Coppola

L'aspect de sa surface et ses caractéristiques physiques et chimiques, expliquent pourquoi il constitue un métal utilisé dans la fabrication d'objets décoratifs. Il est également employé en tant qu'argenture* ou placage* pour recouvrir des pièces généralement en alliages cuivreux, ce qui leur donne à moindre coût une apparence similaire à un bien en argent.



*Photo 6 : Cuiller à sucre, Nicolas Cornu
Argent, France, 1776-1777, Collection du Louvre*

©R.M.N.

³⁷ Buttermann et Hilliard, p.1 [en ligne].

3. LES DIFFÉRENTS TYPES D'ALLIAGE ET LEUR DÉNOMINATION

3.1 Les titres de l'argent et les poinçons

Les alliages d'argent, tout comme ceux d'or, portent ce que l'on nomme un titre. Ce dernier définit la quantité de ce métal contenu dans l'alliage. Il est exprimé en millième, dont le passage en pourcentage se faisant par une division par dix. En Suisse, entre le Moyen Âge et 1803, les ouvrages en argent étaient poinçonnés du sceau officiel de la ville de fabrication par des essayeurs jurés, nommés par le Conseil Municipal. A cela s'ajoutait le poinçon de maître*. Durant cette période, la Diète tenta d'imposer le titre de l'argent à 750 et 812.5 millièmes. A partir de 1803, les cantons sont responsables du contrôle des métaux précieux. La loi fédérale de 1880 « *fixe les titres à 935, 925, 900, 875 et 800/1000* »³⁸. Celle-ci entrera en vigueur en 1882 et de nouveaux poinçons de garantie* seront créés en 1893. Les ouvrages antérieurs à 1995 portent le poinçon de maître, l'indication du titre* en chiffre arabe (photo 7) et le poinçon de garantie* qui change en fonction du titre. A partir de 1995, les poinçons de garantie sont remplacés par un poinçon unique, une tête de Saint-bernard, identique pour tous les métaux précieux. Les titres les plus répandus sont l'argent 950, 925, 800 millièmes pour la fabrication des pièces d'orfèvreries. Ils correspondent au titre du métal à cœur, la surface pouvant être enrichie. L'annexe 1 p.99, présente les poinçons utilisés depuis 1893 en Suisse et 1798 en France. D'autres titres à 900 et 835 millièmes sont légaux pour les monnaies.



Photo 7 : Poinçon indiquant le titre (800 millièmes) et poinçon de maître (manufacture Jezler Suisse)

Les titres de l'argent ne sont pas généralisés. Ainsi, en Autriche Hongrie les pièces de monnaies anciennes sont titrées à 520, 500 et 400 millièmes³⁹, en Espagne à 810 millièmes⁴⁰, en Suède à 600 millièmes⁴¹, aux Pays bas à 915, 720 et 640 millièmes⁴², et en Russie à 868 millièmes⁴³.

³⁸ Divis, 1989, p.29.

³⁹ Riche, 1880, p.50.

⁴⁰ Ibidem, p.54.

⁴¹ Ibidem, p.58.

⁴² Ibidem, p.60.

⁴³ Ibidem, p.62.

3.2 Les alliages d'argent

Au cours des siècles, différents alliages ont été mis en œuvre afin de répondre aux exigences de fabrication des biens. Les romains parvenaient notamment à fabriquer des alliages avec un pourcentage en argent particulièrement élevé (plus de 94% d'Ag et environ 3% de Cu⁴⁴). Les alliages argent-cuivre, auxquels nous nous intéresserons lors de la construction de la base de données, et ceux composés d'argent et d'or sont les plus nombreux. La partie qui suit présente successivement quelques alliages caractéristiques de ce métal ainsi que le diagramme de phase* qui leur est associé.

3.2.1 Les alliages argent-cuivre

L'argent s'allie au cuivre afin d'augmenter sa dureté et son élasticité et forme un alliage aussi tenace* que l'argent seul⁴⁵. Sa couleur dépend de la quantité de cuivre présente. Si sa proportion est égale à celle de l'argent, l'alliage est jaune (semblable au laiton)⁴⁶. Si elle est supérieure, l'alliage devient rougeâtre.

L'argent sterling est sans doute le plus répandu des alliages d'argent et de cuivre. Apparu en 1238⁴⁷, encore employé actuellement, il contient 92.5% d'argent. Il est largement utilisé dans la fabrication de bijoux du fait de sa solidité. Un alliage, breveté en 1993 sous le nom d'argent sterling Sovereign, voit sa proportion de cuivre diminuer par ajout de germanium (1.1% en masse), ralentissant le ternissement et limitant la formation de taches de recuits (tache d'oxydes de cuivre)⁴⁸. L'argent britannia, employé en Angleterre entre 1697 et 1720⁴⁹, comporte 95% d'argent et 5% de cuivre. Différents titres ont été adoptés pour la fabrication des pièces de monnaies (900 ou 800 millièmes d'argent aux Etats Unis, au Canada et en France, 835 millièmes en France et en Suisse par exemple jusqu'à la fin du XXe siècle). L'alliage de composition eutectique (71.9% d'Ag) est particulièrement employé pour les soudures.

L'étude du diagramme de phase relatif à l'argent et au cuivre (Fig.2) permet d'appréhender la microstructure de ces alliages à température ambiante, cette compréhension étant nécessaire à la suite du travail. Ce diagramme présente une solubilité partielle avec eutectique. Autrement dit, la solubilité du cuivre dans l'argent, et de l'argent dans le cuivre, augmente en même temps que la température jusqu'au point eutectique⁵⁰. Celui-ci correspond au passage de la phase liquide à la phase solide eutectique, c'est-à-dire contenant 71.9% d'argent à une température de 780°C. A cette même

⁴⁴ Craddock, 1994, p.82.

⁴⁵ Hervé, 1839, p.18.

⁴⁶ Ibidem.

⁴⁷ Selwyn, 2004, p.145.

⁴⁸ Ibidem.

⁴⁹ Ibidem.

⁵⁰ Scott, 1991, p.12.

température, la proportion maximale de cuivre solide dissout dans l'argent est de 8.8% (en masse), tandis que celle de l'argent solide dissout dans le cuivre est inférieure à 8% (en masse). Dans tous les cas, à température ambiante ces deux métaux ne sont pas miscibles.

Afin de montrer comment le diagramme de phase permet d'appréhender la microstructure finale, types d'alliages sont ici considérés : le premier contient entre 1 et 8.8% de cuivre, le second entre 8.8 et 28%, et le troisième 28,1% (en masse). Les deux premiers sont nommés alliages hypoeutectiques et le dernier, eutectique.

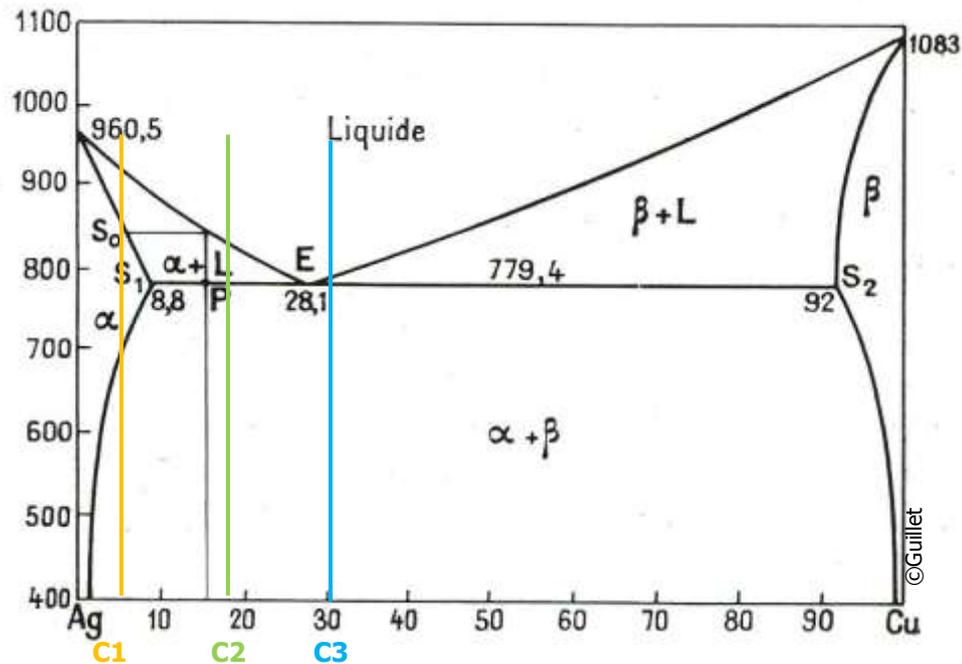


Figure 2 : Diagramme de phase Argent-Cuivre et position des trois types d'alliages Ag-Cu considérés⁵¹

Alliage argent-cuivre 1 à 8.8% (en masse)

Dans le cas de l'alliage de composition C1 (Fig.2), l'étude du diagramme de phase (A5⁵², p.105) montre que deux phases* sont en présence ; une phase α riche en argent formée en premier et une seconde β riche en cuivre, qui se développe dans un deuxième temps (Fig.3). La microstructure à température ambiante est donc soit dendritique, soit granulaires si la proportion de cuivre est faible, ou s'il a subi un traitement thermique et/ou mécanique. La phase β se trouve dans les deux cas au niveau zones

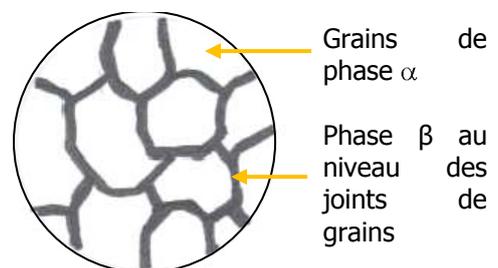


Figure 3 : Schéma de la microstructure d'un alliage Ag-Cu 1 à 8.8% (en masse) à température ambiante

⁵¹ Cette représentation du diagramme de phase argent-cuivre, ainsi que les suivantes, proviennent de Guillet, 1964, p.27.

⁵² Le A est l'abréviation d'annexe. Nous l'utiliserons dans le reste du document.

interdendritiques ou intergranulaires. Précisons qu'un alliage Cu-Ag avec un pourcentage d'argent compris entre 1 et 8% aura un comportement similaire.

Alliage argent-cuivre 8.8 à 28.1% (en masse)

A température ambiante, l'alliage de composition C2 (Fig.2 et A5, p.106) consiste en une phase α proeutectique riche en argent (91.2%) et une seconde de composition eutectique $\alpha+\beta$ (71.9% d'argent) (Fig.4). La phase α est structurée en dendrites ou en grains selon le même principe que le cas précédent. Cette phase s'enrichit en cuivre du cœur jusqu'au joint de grain ou à la zone interdendritique. La phase eutectique présente quant à elle une structure lamellaire. Ajoutons que « la proportion d'eutectique dans l'alliage diminue au fur et à mesure que l'on s'éloigne – en deçà ou au-delà du taux 71.9% Ag⁵³ ».

Les alliages présentant un pourcentage de cuivre compris entre 28.1 et 92% comportent une phase proeutectique contenant 92% de cuivre, et une phase eutectique.

Alliage argent-cuivre 28.1%

La microstructure de l'alliage de composition eutectique C3 argent 71.9%-cuivre 28.1% (Fig.2), à température ambiante, consiste en une structure lamellaire uniquement (Fig.5 et A5, p.107).

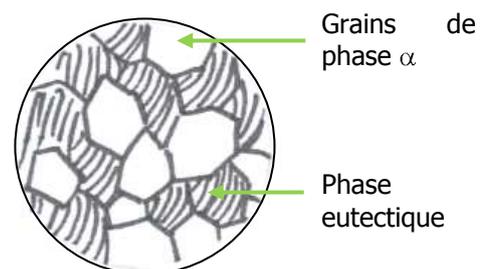


Figure 4 : Schéma de la microstructure d'un alliage Ag-Cu 8.8 à 28.1% (en masse) à température ambiante

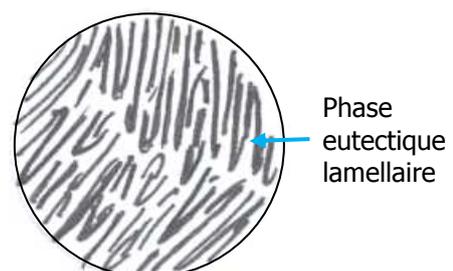


Figure 5 : Schéma de la microstructure d'un alliage Ag-Cu 28.1% (en masse) à température ambiante

Cependant, il est à noter que « des phénomènes de surfusion, de diffusion, de solubilité et d'oxydation partielle de cuivre au cours de l'élaboration de l'alliage, peuvent modifier notablement le

⁵³ Condamain et Picon, 1964, p.70.



*schéma théorique*⁵⁴ », et entraîner par la suite un enrichissement de surface en argent, comme nous le démontrerons par la suite en p.23.

L'or et le plomb sont deux composants régulièrement présents dans les alliages argent-cuivre. Il faut cependant distinguer l'addition volontaire de ces éléments, destinée à modifier les caractéristiques de l'alliage, de leur présence en tant qu'impuretés naturelles provenant des minerais de départ. Il est dans certains cas difficile d'en faire la distinction.

3.2.3 Les autres alliages

Les alliages ternaires, ou ayant plus de trois éléments, reposent sur l'addition d'éléments en proportion plus réduites, à l'exemple du zinc et de l'étain, à un alliage binaire tel que argent-or (voir A3, p.108) ou argent-cuivre⁵⁵. L'un des alliages ternaires le plus couramment employé est le système argent-or-cuivre. En fonction du pourcentage de chacun des composants, on notera des différences de couleur : or blanc (75% Au, 16.75% Ag et 8.25% Cu), or jaune (75% Au, 12.5% Ag et 12.5% Cu) et or rouge (75% Au, 8.25% Ag et 16.75% Cu)⁵⁶. On citera également le doré (10% Au, 20 à 30% Cu, reste d'argent) et l'alliage Mousset ou tiers argent (27.53% Ag, 59% Cu, 9.17 % Zn et 3,42% Ni)⁵⁷. Dans le cas des monnaies antiques, on trouve également un mélange d'argent, de cuivre et de plomb, auxquelles est parfois ajouté de l'étain.

L'argent ne s'allie pas au chrome et au cobalt ne formant, d'après Berthier, que des grenailles disséminées dans une masse lorsqu'on les chauffe ensemble⁵⁸. Il peut cependant s'allier à l'iridium, au manganèse, palladium, platine, plomb, rhodium, tellure, sélénium, zinc, nickel et tungstène. Allié au mercure en toute proportion, le mélange est utilisé pour argenter, selon le principe utilisé pour l'or. Les alliages d'argent et de fer sont utilisés dans la fabrication notamment des boucles et des couverts⁵⁹.

Afin de modifier les propriétés des alliages, certains traitements thermiques et mécaniques leur sont appliqués. Lorsque l'argent sterling est trempé, « *le cuivre demeure en solution et l'alliage est mou et ductile*⁶⁰ ». Il durcit toutefois au fur et à mesure de l'érouissage*, d'où la nécessité de le recuire afin de continuer le travail.

⁵⁴ Condamin et Picon, 1964, p.70.

⁵⁵ Buttermann, 2005, p.5 [en ligne].

⁵⁶ Amail, 1860, p.101.

⁵⁷ Ibidem.

⁵⁸ Hervé, 1839, p.17 et 18.

⁵⁹ Ibidem, p.437.

⁶⁰ Selwyn, 2004, p.145.

L'ENRICHISSEMENT DE SURFACE DES ALLIAGES ARGENT-CUIVRE

L'enrichissement de surface des alliages argent-cuivre est un phénomène rencontré lors de notre travail et qui, comme nous le verrons par la suite, a engendré certains problèmes lors de l'analyse des matériaux testés. Cette partie a pour objectif de comprendre l'origine de ce phénomène, déjà connu au XIX^{ème} siècle. M. Jars, métallurgiste au XVIII^{ème} siècle, rapporte que les alliages Ag-Cu coulés en lingot ont le cœur moins riche en argent que les surfaces en contact avec la lingotière⁶¹. Parmi les recherches menées sur le phénomène d'enrichissement de surface des alliages argent-cuivre, plusieurs hypothèses ont été formulées sur son origine⁶² :

- La ségrégation durant le refroidissement
- Un traitement thermique et chimique après la solidification de l'alliage, comme le décapage à l'acide ou le blanchiment
- L'usure
- La corrosion préférentielle du cuivre, suivie d'un traitement mécanique ou chimique
- Le nettoyage à l'aide d'un agent chimique
- L'argenture

Ces hypothèses sont présentées ci-dessous de manière non exhaustive, car ce n'est pas là le propos de ce travail

1. LA SÉGRÉGATION DURANT LE REFROIDISSEMENT

Cette cause métallurgique vient, selon notre hypothèse, du fait que la surface refroidit plus vite que le cœur, la phase α riche en argent se mettant en place plus rapidement et en priorité au niveau de la couche externe. De ce fait, la proportion de l'argent est légèrement plus faible au centre de la pièce car une partie de l'argent a cristallisé en surface. Le métal à cœur s'enrichit donc en cuivre.

2. LE TRAITEMENT THERMIQUE ET LA CORROSION PRÉFÉRENTIELLE DU CUIVRE

Lorsqu'un alliage d'argent et de cuivre est traité thermiquement, sa surface « *s'enrichit en oxygène, qui chemine peu à peu [...] vers l'intérieur par diffusion*⁶³ ». De ce fait, on relève à la fois une « *diffusion du cuivre de l'intérieur vers la surface, [et une] diffusion de l'oxygène de la surface vers l'intérieur*⁶⁴ ». Le cuivre est préférentiellement entraîné du fait de son potentiel de corrosion inférieur à celui de l'argent. Ajoutons que « *la vitesse de diffusion du cuivre est d'autant plus grande*

⁶¹ Hervé, 1839, p.22.

⁶² Beck *et al*, 2008, p.1 et 2. [en ligne].

⁶³ Cookson *CLAL point technique N°1 Comment s'oxydent les alliages d'or et d'argent* [en ligne].

⁶⁴ Ibidem

que sa concentration est elle-même plus grande. C'est donc sur les alliages riches en cuivre, comme par exemple sur l'argent à 835 ‰, que l'on observe la formation de couches noires d'oxyde de cuivre⁶⁵ ». Ajoutons que la corrosion intergranulaire du cuivre affecte particulièrement les objets travaillés mécaniquement et recuits, tandis que la corrosion interdendritique touche les objets coulés⁶⁶. Les produits de corrosion qui se développent en surface, provoquant un appauvrissement en cuivre, peuvent être retirés ce qui augmente le pourcentage d'argent au-delà de celui d'origine⁶⁷. « L'oxydation serait, semble-t-il, la cause majeure de l'enrichissement superficiel⁶⁸ ». Le retrait des produits de corrosion peut se faire par blanchiment, technique d'enrichissement de surface utilisée notamment dans le cas des pièces de monnaie et des objets d'orfèvrerie. Il consiste à chauffer l'alliage au rouge, puis à le tremper dans un bain bouillant de tartre et de sel marin dissous, d'acide sulfurique faiblement concentré ou d'ammoniaque⁶⁹. Ceci permet de dissoudre en surface les oxydes de cuivre, enrichissant celle-ci en argent.

Il est également à noter que lors de la fabrication d'une pièce d'orfèvrerie, il est possible d'utiliser un fondant (acide borique) avec lequel on recouvre sa surface par chauffage afin de la protéger. Une coloration rouge du fondant peut se produire, due probablement à la formation de cuprite, témoignant de la corrosion préférentielle du cuivre qui migre en surface⁷⁰.

3. LE NETTOYAGE À L'AIDE D'UN AGENT CHIMIQUE⁷¹

Une étude, dirigée par L. Beck et d'autres chercheurs en 2008, a montré que le nettoyage par un agent chimique entraîne un enrichissement de surface en argent. L'expérience consistait à placer durant quarante-huit heures deux coupons d'alliage argent-cuivre (coupon 1 : Ag20% Cu80% ; coupon 2 : Ag80% Cu20%) dans une solution composée d'acide et de (NH₂)₂CS (Thiocarbamide), couramment nommée « silver dip ». Par analyse SDE-MEB⁷², on remarque dans les deux cas que la concentration de l'argent en surface augmente considérablement avec le temps, tandis que la phase riche en cuivre se dissout. Dans le cas du coupon 1, on passe de 20 à 94% d'argent en surface, couplé à une diminution de 80 à 6% de cuivre. Dans le second cas on passe de 80 à 97% d'argent et de 20 à environ 3% de cuivre. Cet agent chimique modifie donc de manière non négligeable la composition de surface des alliages argent-cuivre, en créant une pile galvanique entre les deux métaux.

⁶⁵ Cookson CLAL point technique N°1 Comment s'oxydent les alliages d'or et d'argent [en ligne].

⁶⁶ Wanhill, p.9

⁶⁷ Costa, 2001, p.22.

⁶⁸ Condamin et Picon, 1964, p.75.

⁶⁹ De Launay, 1896, p.237.

⁷⁰ Information transmise par M.Crevat, Conservateur-restaurateur d'objet d'art en métal, lors d'un entretien téléphonique le 3 juillet 2012.

⁷¹ Beck *et al*, 2008, p.1 et 2. [en ligne].

⁷² Spectrométrie en dispersion d'énergie, couplée au microscope électronique à balayage

4. L'ARGENTURE

Les objets réalisés en alliage argentifère contenant du cuivre, peuvent être argentés en surface, afin de masquer les taches de cuivre dues au recuit⁷³. Le titre en surface ne correspond donc pas au titre à cœur de l'objet.

5. RELATIONS ENTRE LE TITRE DE L'ALLIAGE ET LA COMPOSITION DE LA COUCHE SUPERFICIELLE DE CELUI-CI

Par ailleurs, Lucille Beck a mené des recherches sur la mise en relation entre le titre de surface et celui du cœur. Cette étude montre que les alliages hypoeutectiques avec un pourcentage d'argent supérieur à 72% ont une composition de surface présentant 92% d'argent, tandis que celle des alliages hypereutectiques contenant entre 30 et 72% d'argent a une composition de 72% d'argent. L'explication de ces observations est la suivante : pour les alliages ayant plus de 72% d'argent, la composition de surface correspond celle de la phase primaire riche en argent (Ag=92%) ; pour ceux ayant un pourcentage inférieur à 72%, la surface est composée de la phase eutectique car celle-ci est préservée. Avec un pourcentage en argent inférieur à 20%, la concentration en argent est trop faible pour former une couche continue de la phase eutectique⁷⁴.

⁷³ Information transmise par M. Bonnet, bijoutier, Bijouterie Bonnet, lors d'une visite le 18 mai 2012, à Annecy.

⁷⁴ Beck *et al*, 2004 [en ligne].

LES SPOTS-TESTS

1. DÉFINITION

Les spot-tests, appelés également microtests, consistent en des analyses chimiques (acido-basique*, oxydo-réduction* et complexation*) qualitatives, mais non quantitatives, des éléments présents dans un échantillon. Il s'agit d'analyses locales (généralement une goutte de réactif est suffisante) et de surface, d'une durée moyenne de quelques minutes et faciles à mettre en œuvre. Les spot-tests doivent être considérés comme une aide dans la détermination des éléments présents, mais non comme une réponse définitive.

Ces analyses sont effectuées dans de nombreux domaines à l'exemple de la médecine, de la prospection géochimique, des analyses de la nourriture, de l'eau ou encore de l'air⁷⁵. L'utilisation des spot-tests s'est étendue à la conservation-restauration des biens culturels. L'ouvrage Odegaard, Nancy et al. *Materials characterization tests for objects of art and archeology*. Archetypes Publications, Londres, 2000, traite spécifiquement des spots-tests relatifs aux matériaux constituant les pièces patrimoniales.

2. LES DIFFÉRENTS TYPES DE SPOTS-TESTS

On distingue couramment deux techniques employées comme spot-tests. La première fait appel à des papiers imprégnés de l'agent réactif adéquat pour la détermination de l'élément considéré. Il suffit alors d'appliquer une goutte d'eau distillée à sa surface et de le mettre en contact avec l'objet. Un changement de couleur témoigne de la présence de l'élément recherché. Dans le cas de la seconde technique, un papier imbibé de solution X est mis en contact avec la surface du matériau, puis soumis à un courant continu délivré par une batterie d'accumulateur⁷⁶.

Nous différencions par ailleurs deux types d'agents chimiques employés pour la mise en œuvre des spot-tests :

- « *Indicateurs chimiques (p. ex. la cacothéline) qui changent de couleur lorsqu'ils sont exposés à un ion métallique spécifique en solution [...];*
- *Autres réactifs chimiques (p. ex. eau, chlorure de sodium, acide chlorhydrique) qui peuvent être requis pour compléter l'essai, souvent à titre d'électrolyte dans lequel le métal se corrode⁷⁷ ».*

⁷⁵ Odegaard *et al*, 2000, p.2.

⁷⁶ Mourey, 1987, p.89.

⁷⁷ Selwyn, 2004, p.17.

3. AVANTAGES ET LIMITES DES SPOTS-TESTS

L'emploi des microtests en conservation-restauration des métaux se justifie notamment par leur capacité à déterminer de quel métal il est question, ainsi que la présence de certains éléments dans le cas d'alliages et du type de contaminants anioniques tels que chlorures et sulfates⁷⁸. De plus, il s'agit de tests peu coûteux donnant des résultats très rapidement. Ils fournissent des indications préalables à toutes analyses quantitatives et peuvent confirmer certaines intuitions.

Néanmoins, malgré les avantages évidents des spots tests, ceux-ci présentent certaines limites. En effet, les métaux purs sont facilement identifiables. En revanche, dans le cas des alliages il est difficile de déterminer la présence de certains éléments si leur pourcentage est inférieur à la limite de détection du test⁷⁹. En outre, des éléments différents peuvent conduire à un changement de couleur similaire du réactif, rendant l'interprétation difficile. Parfois le changement de couleur n'est pas suffisant pour interpréter les résultats. Pour finir, l'agent chimique peut laisser des traces à la surface de l'objet.

Si l'on cherche à déterminer avec précision le pourcentage en chacun des éléments d'un alliage, d'autres techniques plus performantes existent, comme la fluorescence X, l'analyse par faisceau d'ions ou encore la spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif.

4. EXEMPLES DE SPOTS-TESTS À RÉALISER DANS LE CAS D'ALLIAGE ARGENTIFÈRES

Au cours des recherches menées sur les alliages argentifères, nous avons noté que l'argent est communément allié à l'antimoine, à l'arsenic, au cuivre, à l'étain, au fer, au mercure, à l'or, au palladium, au platine, ainsi qu'au plomb. Des exemples de microtests déterminant la présence de certains de ces éléments sont exposés en annexe 4, p.110.

⁷⁸ Odegaard *et al*, 2000, p.1.

⁷⁹ Selwyn, 2004, p.15.

L'OUTIL CLAMTEC : ANALYSE DES ALLIAGES PAR COMPARAISON DES TRACES ELECTROCHIMIQUES

L'outil CLAMTEC, spot-test amélioré, est la méthode d'analyse qui constitue le principal sujet de ce mémoire. Cet outil étant le fruit d'un premier projet de recherche permettant l'analyse des alliages cuivreux, l'objectif est ici d'étendre son utilisation aux alliages argentifères.

1. DESCRIPTION DE L'OUTIL CLAMTEC

L'outil employé dans le cadre de ce travail est la suite du projet SPAMT-Test⁸⁰ mené par l'équipe de la division Ra&D de la HE-Arc CR et débuté le 13 mars 2008⁸¹. L'objectif de cet outil est de déterminer la composition d'un alliage inconnu, cuivreux dans le cas de ce projet. Le potentiel de corrosion d'un matériau métallique est mesuré au cours du temps lorsqu'une goutte de solution est déposée à sa surface⁸². Cette mesure s'effectue à l'aide d'une électrode de référence Ag-AgCl* à l'extrémité de laquelle est insérée une rallonge en verre remplie de la solution considérée (hormis dans le cas de l'eau Henniez® remplie de nitrate de potassium). Entre le fritté de cette dernière et l'alliage, une goutte de 20µL de solution, choisie parmi trois différentes, est insérée à l'aide d'une seringue. L'électrode, ainsi que l'alliage considéré, sont reliés à un multimètre de haute résistance qui mesure en permanence le potentiel de corrosion de l'alliage. Les valeurs de celui-ci sont relevées manuellement afin à terme de construire des tracés. Une base de données a été réalisée à partir de ces tracés et regroupe quatre-vingt matériaux de composition connue. Le projet CLAMTEC quant à lui comprend le système de mesure énoncé ci-dessus (électrode de référence/rallonge et multimètre interfacé (piloté par le PC)), la base de données SPAMT-Test ainsi que le logiciel Discovery Mat©, assurant la collecte automatique des données (Ecorr). Il permet également la détermination de la composition d'un alliage inconnu à partir d'un algorithme de comparaison/classification. Autrement dit, les tracés effectués sont comparés à ceux de la base de données, constituée avec des alliages de composition connue et dont le comportement électrochimique fut étudié dans les trois solutions. Le logiciel Discovery Mat©, par mesure de l'écart de similarité entre les tracés de l'alliage inconnu et ceux de la base de



Photo 8 : Mesure CLAMTEC en utilisant l'ancien mode opératoire par relevé des valeurs manuel

⁸⁰ Suivi du Potentiel d'Abandon des Métaux au cours du Temps.

⁸¹ Degriigny, 2009a, p.5.

⁸² Degriigny *et al*, 2010, p.2.

données, donne les compositions les plus plausibles. Un travail d'analyse critique des résultats par l'utilisateur ayant des connaissances sur le matériau doit cependant être réalisé afin de valider ou rejeter les propositions du logiciel. Si l'alliage testé ne correspond à aucun matériau préalablement étudié, il est impossible de connaître les éléments métalliques en présence et leur rapport. En effectuant une analyse élémentaire quantitative par fluorescence des rayons X (FRX), celui-ci peut être introduit dans la base de données afin de l'enrichir.

Le protocole de mesure CLAMTEC est présenté de manière détaillée dans la seconde partie de ce travail.

2. LES LIMITES DE L'OUTIL CLAMTEC

Malgré les qualités évidentes de cet outil pour l'analyse des alliages (facilité d'emploi, portable, peu coûteux et non invasif) il présente certaines limites. En effet, puisqu'il s'agit d'une mesure localisée, les analyses d'un matériau hétérogène risquent d'être approximatives. De plus, du fait que les analyses semi-quantitatives réalisées pour donner la composition des alliages de la base de données soient faites sur plusieurs micromètres de profondeur, il existe des problèmes de correspondance entre ces données et celles des tracés électrochimiques qui ne concernent que l'extrême surface. Il est donc nécessaire d'effectuer ces analyses de la même manière, afin d'avoir toujours les mêmes erreurs. Du fait que l'analyse nécessite la présence de métal, elle ne peut s'appliquer aux objets archéologiques constitués ou recouverts de produits de corrosion dont l'épaisseur en rend l'accès difficile. L'abrasion causée lors de la préparation à l'emploi de cet outil n'est d'ailleurs pas acceptable sur certains biens, raison pour laquelle les mesures sont faites en priorité dans des zones non visibles ou sur des parties démontables.

3. LE POTENTIEL DE CORROSION

L'outil de mesure CLAMTEC fait appel à une grandeur caractéristique des éléments métalliques, le potentiel de corrosion. La partie suivante définit ce terme, puis présente ses intérêts et ses limites dans le cadre de l'électrochimie.

3.1 Définition du potentiel de corrosion

Afin de comprendre le potentiel de corrosion, il est nécessaire d'appréhender celui de potentiel au repos : ce dernier est celui que prend naturellement une électrode métallique⁸³. Lorsque le métal est mis en contact avec un liquide ou lors d'une immersion, et en absence de courant, il se définit comme potentiel de corrosion ou d'abandon, E_{corr} . Ce dernier représente les réactions d'oxydation et

⁸³ Landolt, 1993, p.111.

réduction aux sites anodiques et cathodiques, favorisées par les défauts de surface (inclusion, porosités, phases diverses, etc.)⁸⁴. Cette valeur est mesurée par rapport à une électrode de référence dont le potentiel est connu, qui est reliée à un voltmètre lui-même relié au métal. De plus, il s'agit d'une grandeur cinétique dépendant notamment de la température. Néanmoins, il est plus largement influencé par le pH et le « *volume de solution en contact avec la surface métallique, [...] la présence ou non d'une couche de corrosion à la surface du métal et [les] espèces ioniques en solutions*⁸⁵ ».

3.2 Utilisation en électrochimie et intérêt

Ecorr, grandeur couramment utilisée en électrochimie, caractérise le comportement électrochimique d'un métal dans un environnement aqueux. Son augmentation avec le temps correspond à une passivation*, tandis que sa diminution, à une corrosion*. Par ailleurs, nous devons préciser que chaque métal ou alliage a un potentiel caractéristique en fonction du pH de la solution. Cependant la réciproque n'est pas avérée. En effet, la valeur d'un potentiel peut être la même pour plusieurs compositions métallurgiques.

3.3 Limite de l'utilisation du potentiel de corrosion

L'utilisation de Ecorr présente certaines limites. En effet, en fonction de l'état de surface, ce potentiel peut prendre des valeurs différentes. La présence de relief (décor), de rayures dues au polissage ou d'inclusions métalliques (plomb dans les alliages cuivreux) entraînent des fluctuations de valeurs lors des mesures effectuées. Il s'agit d'une caractéristique du métal, raison pour laquelle on travaille généralement sur une surface exempte de produits de corrosion. Enfin en électrochimie industrielle ou fondamentale, Ecorr n'est pas considéré comme une caractéristique fiable de l'alliage.

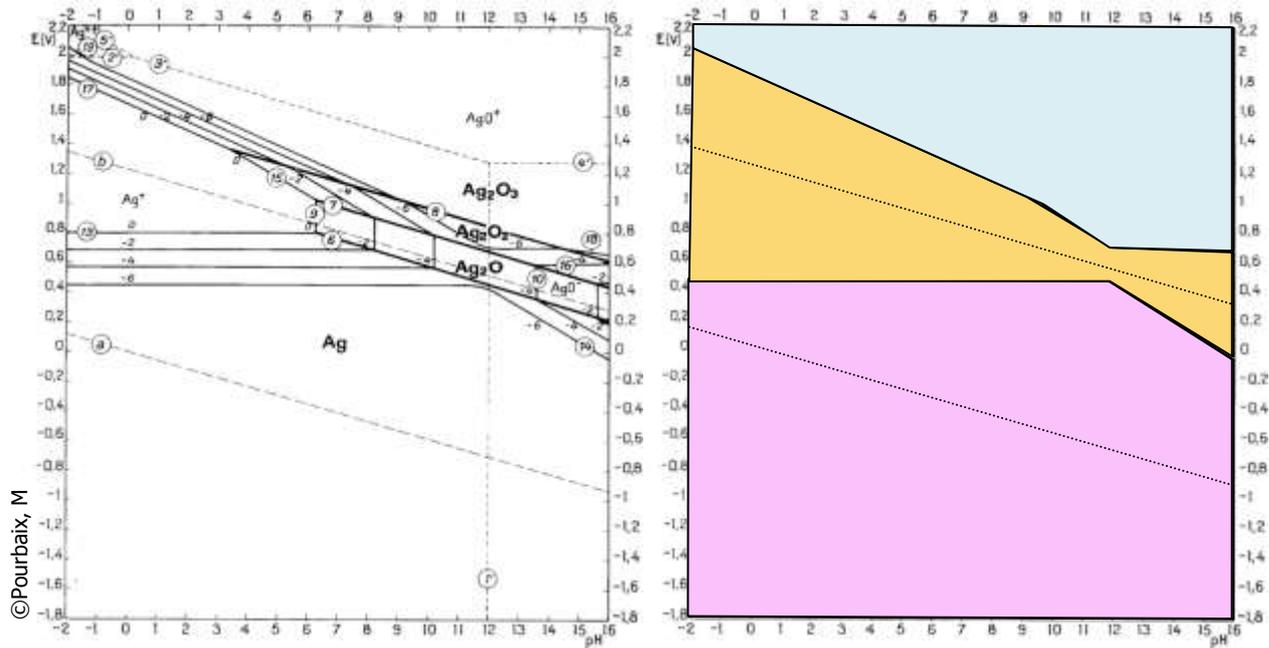
4. COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DE L'ARGENT : ÉTUDE DES DIAGRAMMES DE POURBAIX DE L'ARGENT ET DU CUIVRE

Sur la base des diagrammes de Pourbaix, définis en annexe 5 p.115, il est possible de prévoir quel sera le comportement électrochimique d'un métal en fonction de son Ecorr initial et du pH de la solution avec laquelle il est en contact. Nous nous attarderons plus précisément sur les diagrammes de l'argent et du cuivre, élément auquel il est le plus couramment allié. Pour expliquer ces diagrammes, nous prendrons en compte une concentration égale à 10^{-6} mol en Ag⁺ et Cu²⁺. Cette explication s'effectue sous la forme de schémas.

⁸⁴ Landolt, 1993, p.111.

⁸⁵ Degriigny, 2009b, p.2.

4.1 Étude du comportement de l'argent

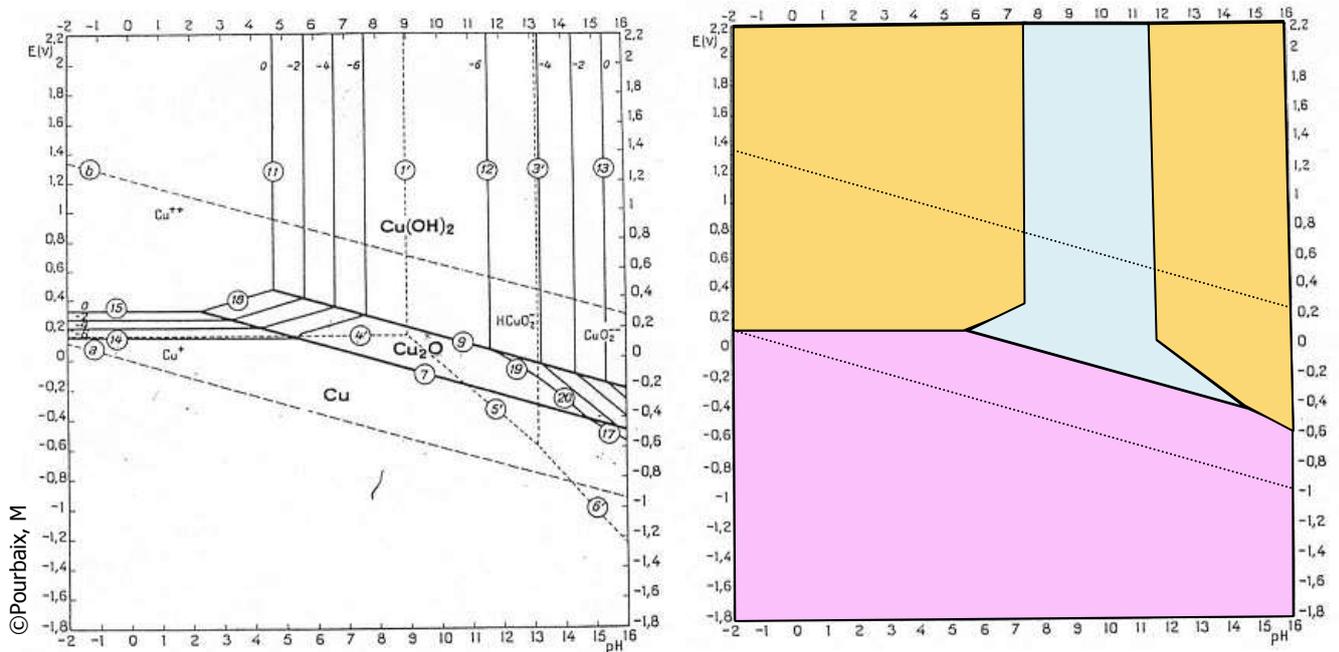


Légende

- Zone d'immunité
- Zone de corrosion
- Zone de passivation

Figure 6 : Diagramme de Pourbaix de l'argent en version standard à gauche et sous forme simplifiée à droite, indiquant les différentes zones de comportement du métal

4.2 Étude du comportement du cuivre



Légende

- Zone d'immunité
- Zone de corrosion
- Zone de passivation

Figure 7 : Diagramme de Pourbaix du cuivre en version standard à gauche et sous forme simplifiée à droite, indiquant les différentes zones de comportement du métal



CONCLUSION

L'argent, allié le plus généralement au cuivre, est particulièrement employé dans la réalisation d'objets d'orfèvrerie et d'argenterie, largement représentés dans les collections patrimoniales. La construction d'une base de données, similaire à celle établie pour les alliages cuivreux, pour les alliages argentifères, serait donc intéressante. Comme nous le verrons dans la partie suivante, nous devons cependant tenir compte de l'enrichissement de surface qui posera certains problèmes de reproductibilité des résultats.

PARTIE II

CAS PRATIQUES

- Construction de la base de données CLAMTEC relative aux alliages argentifères
- Application de l'outil :

Validation de la base de données par l'étude de différents objets et échantillons

Etude de quelques objets ou éléments d'objets du trésor de l'Abbaye de Saint-Maurice d'Agaune

Etude de l'enrichissement de surface en argent et de l'appauvrissement en cuivre

Impact des produits de corrosion dans les mesures du potentiel de corrosion



Photo 9 : Insertion de la goutte de sesquicarbonate de sodium entre l'objet et le système électrode Ag-AgCl/rallonge

©Atelier de restauration de l'Abbaye de Saint-Maurice

AVANT-PROPOS

Cette seconde partie traite plus spécifiquement de l'utilisation de l'outil CLAMTEC à l'analyse qualitative des alliages argentifères. La méthode employée pour la construction de la base de données sera tout d'abord présentée, puis nous verrons quelques applications de l'outil dans la détermination de composition de matériaux inconnus. Notre étude portera également sur l'influence d'un enrichissement de surface en argent, ainsi que des produits de corrosion soufrés, sur les mesures du potentiel de corrosion.

CONSTRUCTION DE LA BASE DE DONNEES

1. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

1.1 Matériaux utilisés pour la constitution de la base de données

Afin de construire la base de données, vingt-trois échantillons et objets représentatifs des alliages argent-cuivre ont été rassemblés. Ceux-ci ont été fournis par Denise Witschard, Christian Degriigny, Romain Jeanneret, Isabelle Tissot, la HE-Arc CR et moi-même. La description des échantillons se fera au moyen de fiches présentées ultérieurement.

Tous les échantillons ne pouvant être utilisés comme matériau de référence pour la base de données, nous décrivons le processus de sélection par analyse FRX et mesures avec l'outil CLAMTEC⁸⁶.

1.2 Protocole de la construction de la Base de Données

La méthodologie de construction de la base de données CLAMTEC a été améliorée à plusieurs reprises au cours de ce travail. En effet, originellement une seule analyse FRX de surface après le premier polissage avant tout tracé électrochimique était effectuée afin de déterminer la composition de l'alliage. Les mesures CLAMTEC étaient ensuite réalisées. Or nous nous sommes rapidement aperçus que cette méthode ne convenait pas car, du fait de l'hétérogénéité des matériaux et notamment de l'enrichissement de surface en argent, il était nécessaire de contrôler la composition de l'alliage tout au long des mesures. Ces variations de composition entraînaient un manque de reproductibilité des mesures CLAMTEC, auquel nous ne nous attendions pas. Il fut donc nécessaire de revoir notre protocole, en particulier par un choix plus sélectif des échantillons de référence.

⁸⁶ Les mesures CLAMTEC font références aux mesures de potentiel de corrosion en fonction du temps par le logiciel Discovery Mat©.

Dès lors, la méthodologie se divise en plusieurs étapes successives :

- Analyses FRX minutieuses des échantillons afin de sélectionner les plus intéressants d'entre eux, du fait de leur composition et de la stabilité de celle-ci dans l'épaisseur de l'alliage,
- Réalisation des mesures du potentiel de corrosion de chaque alliage sélectionné, en présence de trois solutions différentes, précédées avant chaque tracé d'une analyse FRX,
- Nouvelle sélection des alliages de référence en fonction des résultats obtenus avec l'outil CLAMTEC (reproductibilité ou non des tracés) ;
- Construction de la base de données à partir des tracés des matériaux de référence.

2. ANALYSE EN FLUORESCENCE X DES ALLIAGES ARGENTIFÈRES

2.2 Caractéristiques de la fluorescence X utilisée

Une présentation générale de la FRX est exposée en annexe 6, p.116.

La FRX utilisée pour l'analyse des échantillons/objets est portable et fonctionne en énergie dispersive. Cet outil est de type EDXRF (FRX en dispersion d'énergie) Thermo Fisher® Niton XL3t. Il présente un tube à rayons X allant jusqu'à 50keV dont la source est un filament de tungstène et est équipé d'un détecteur GOLDD (Geometrically Optimized Large area Drift Detector). Ce dernier assure l'analyse des éléments légers et de plus faibles limites de détection⁸⁷. L'angle d'inclinaison entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon, ainsi qu'entre cette dernière et le détecteur, est de 70°. Les éléments détectés sont compris entre le sodium et l'uranium. Sa sensibilité est inférieure à 10ppm pour les éléments situés entre le chrome et l'uranium, permettant la détection des éléments traces. La profondeur d'analyse de cet outil dépend de la densité du matériau et de l'élément que l'on souhaite identifier. Dans l'exemple d'un alliage d'argent-cuivre, il est possible de discerner la présence du cuivre jusqu'à une profondeur d'environ dix micromètres, tandis que l'argent sera détecté jusqu'à 100 micromètres. Toutefois, cette détection n'est pas linéaire puisque la plus grande proportion provient des premiers dixièmes de microns. De plus, il est question ici d'un matériau homogène ce qui n'est pas le cas de nos alliages du fait de l'enrichissement de surface⁸⁸. Nous ne pouvons par conséquent affirmer avec précision la profondeur d'analyse. Néanmoins, contrairement à l'outil CLAMTEC, il ne s'agit pas d'une analyse d'extrême surface. Ainsi, une différence entre la composition de la surface et celle au niveau des dix premiers micromètres peut être détectée. Il faut donc être prudent avec les résultats obtenus par analyse FRX.

Par ailleurs, si les analyses pour un même alliage ne sont pas faites successivement sur une même période, nous relevons des différences de composition. Le tableau suivant permet d'illustrer ce phénomène. Des mesures par FRX à différents instants de la journée, avec et sans arrêt de la FRX,

⁸⁷ Thermo Fisher Scientific (non publié)

⁸⁸ Informations transmises par M. Dupayrat, spécialiste, Entreprise ThermoScientific, par mail, le 3 juillet 2012.

ont été faites après un polissage de la surface de l'échantillon « argent sterling ITI ». A chaque heure, trois mesures sont faites afin de vérifier la reproductibilité des analyses. Elles sont effectuées en mode métaux précieux, durant soixante secondes, dans l'enceinte close de la FRX.

Tableau 1 : Analyse de l'échantillon argent sterling ITI au cours d'une même journée

Heure	Mesure	Argent	Cuivre	Etain	Fer
Polissage					
9h20	1	92.15	7.63	0.17	
	2	92.20	7.61	0.14	
	3	92.13	7.67	0.15	
10h00	4	92.01	7.56	0.38	
	5	91.98	7.59	0.39	
	6	91.94	7.59	0.42	
11h15	7	91.33	7.80	0.40	0.10
	8	91.72	7.78	0.38	0.08
	9	91.60	7.80	0.47	0.08
12h25	10	91.54	7.95	0.34	0.12
	11	91.47	8.01	0.40	
	12	91.48	8.00	0.33	0.15
Arrêt de la fluorescence X					
14h10	13	91.92	7.91		0.10
	14	91.95	7.92		0.09
	15	91.88	7.95		
15h	16	91.42	8.18	0.27	0.11
	17	91.51	8.08	0.27	0.10
	18	91.49	8.07	0.26	0.14
16h	19	91.76	7.81	0.25	0.13
	20	91.74	7.78	0.30	0.13
	21	91.71	7.76	0.30	0.12
Variations maximales		0.72	0.62	0.47	0.15

Ces résultats indiquent donc que plus le temps passe, plus la proportion d'étain augmente. Ceci entraîne une diminution du pourcentage d'argent. On note également l'apparition du fer au terme de la septième mesure, puis qui disparaît. Des différences de composition sont donc notables si l'analyse est faite directement après la mise en route de l'outil ou plus tard. Les résultats de campagne d'analyse devront être étudiés avec la plus grande prudence, d'autant plus que le support du spectromètre en plastique favorise son échauffement et influence les résultats.

2.3 Analyse par FRX en vue du choix des échantillons pour la construction de la base de données

2.3.1 Objectif des analyses par FRX

Cette étude a pour objectif de choisir les alliages qui entreront dans la base de données. Pour cela, deux campagnes d'analyses par FRX sont réalisées. Du fait du manque de reproductibilité des mesures, une première campagne consiste en une série de dix mesures consécutives afin de déterminer la précision des analyses pour un même niveau de polissage. Autrement dit, de savoir si la composition change lorsqu'aucun paramètre de mesure n'est modifié. La seconde a pour but de vérifier si la composition évolue ou non au cours de dix polissages successifs, ceci afin de simuler les polissages relatifs aux mesures CLAMTEC. Les matériaux dont la composition est stable doivent constituer la base de données. Pour chacun des polissages, trois mesures consécutives sont réalisées. Une tolérance de 0.1% de variation de la concentration de chacun des éléments entre le premier et le dernier polissage est initialement acceptée.

2.3.2 Conditions opératoires

Ces campagnes d'analyses sont faites dans une zone identique de l'objet. Celle-ci est polie une seule fois avant la série de dix mesures, mais toutes les trois analyses pour la seconde. Les échantillons sont placés dans une enceinte close au contact de la source de rayons X, à l'exception d'un échantillon en raison de ses dimensions : « l'objet de la matériauthèque ». L'analyse se fait en mode métaux précieux, durant soixante secondes. Le protocole précis de ces campagnes de mesures est décrit en annexe 7, p.117.

Seuls les éléments avec un pourcentage égal ou supérieur à 0.1% en masse ont été retenus. Les éléments traces, autrement dit « *difficilement décelable sans moyen d'investigation adapté [...] globalement les éléments chimiques non intentionnellement ajoutés, de teneurs inférieures à $\approx 0.1\%$ [...] et nécessitant d'être détectés par des appareillages de limite de détection allant de la partie par million (ppm) à la partie par milliard (ppb)*⁸⁹ », n'ont pas été pris en compte. Ces derniers ont a priori une influence minimale dans l'évolution du potentiel de corrosion au cours du temps.

2.3.3 Etude des résultats obtenus

Les résultats obtenus se basent sur les données numériques fournies par la FRX et non sur les spectres. En effet, compte tenu du nombre important d'analyses le temps nous aurait manqué s'il avait fallu les étudier tous (A9, p.123). Les résultats obtenus pour chacun des alliages sont exposés

⁸⁹ Robbiola, 1998, p.34 [en ligne].

dans le CD joint, sous forme de tableaux récapitulatifs des valeurs obtenues au cours des deux campagnes. Un exemple concernant l' « l'argent sterling PX » est donné si dessous (Tab. 4 et 5).

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des dix mesures faites au cours d'un même niveau de polissage par analyse FRX

Mesure	Argent	Cuivre	Étain
1	92.45	7.26	0.26
2	92.50	7.17	0.30
3	92.38	7.30	0.30
4	92.40	7.29	0.31
5	92.40	7.29	0.29
6	92.44	7.28	0.25
7	92.32	7.32	0.33
8	92.42	7.21	0.33
9	92.50	7.19	0.31
10	92.33	7.28	0.37
Variations maximales	0.18	0.15	0.12

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des mesures faites au cours de dix polissages successifs par analyse FRX

Polissage	Argent	Cuivre	Étain
1	91.72	8.06	0.20
	91.81	8.01	0.16
	91.67	8.09	0.22
2	91.93	7.90	0.15
	91.92	7.86	0.22
	91.93	7.91	0.24
3	92.06	7.71	0.23
	92.05	7.69	0.25
	92.17	7.59	0.22
4	92.14	7.60	0.25
	92.14	7.59	0.25
	92.16	7.56	0.26
5	92.33	7.38	0.28
	92.33	7.44	0.22
	92.37	7.33	0.39
6	92.31	7.36	0.30
	92.39	7.35	0.24
	92.33	7.39	0.28
7	92.49	7.25	0.24
	92.33	7.33	0.33
	92.42	7.22	0.34
8	92.32	7.35	0.30
	92.32	7.31	0.34
	92.31	7.29	0.39
9	92.32	7.24	0.41
	92.44	7.20	0.34
	92.38	7.29	0.31
10	92.45	7.26	0.26
	92.50	7.17	0.30
	92.38	7.30	0.30
Variations maximales	0.83	0.92	0.24

En analysant les mesures, nous prenons conscience que la première idée de tolérer une variation de 0.10% entre le premier et le dernier polissage est impossible à respecter. Cette variation correspond plutôt à celle notée au cours d'un même polissage entre les différents relevés, et sans doute à une erreur de l'appareil. En effet, quel que soit l'alliage, au cours des dix polissages le pourcentage varie au minimum de **0.10%** pour l'argent, **0.03%** pour le cuivre, **0.12%** pour l'étain, **0.02%**, pour le plomb, **0.09%** pour le fer, **0.04%** pour le zinc, **0.14%** pour le nickel, **0.02%** pour l'or et **0.10%** pour l'iridium. Deux tableaux récapitulent pour chacun des échantillons et objets les variations maximales observées entre les dix mesures effectuées pour un même niveau de polissage, et celles entre les dix polissages successifs (A8, p.120).

De par les mesures qui ont été faites, il est possible d'établir deux classes d'échantillons/objets différentes :

- Les objets mis en forme par fonte, ceux sans recuit* final, ceux emboutis, blanchis et frappés, et présentant un enrichissement de surface ont sur dix polissages une variation en argent comprise entre **0.70 et 4.15%**, et en cuivre entre **0.35 et 4.36%**
- Les plaques martelées et semi-finies (laminées), avec un recuit final, mais sans surface enrichie, ont sur dix polissages une variation en argent comprise entre **0.20 et 0.83%**, et en cuivre entre **0.18 et 0.92%**.

Les variations les plus importantes entre les mesures pour un même niveau de polissage correspondent aux objets issus de la première classe, et double généralement par rapport à celles de la seconde catégorie d'objets. Ajoutons que les variations au cours des polissages peuvent être aléatoires, ou progressives (diminution ou augmentation progressive du pourcentage des éléments).

Par ces remarques, nous pouvons donc admettre certaines tolérances de variations de mesures en fonction du type d'alliage auquel nous avons affaire. Pour la seconde catégorie d'objet, la plus stable, une tolérance de 0.5% en chacun des éléments est acceptable. Pour la première, une variation de 1% pour chacun des éléments est tolérable, puisque les variations sur un même niveau de polissage sont deux fois plus élevées pour cette catégorie que pour la seconde.

La différence entre les deux classes d'objets s'explique par le fait que la première catégorie a une surface enrichie en argent et hétérogène, alors que la seconde est plus homogène grâce au recuit final.

De ce fait, il serait donc possible d'utiliser pour la construction de la base de données les alliages indiqués dans le tableau 4 (les valeurs listées sont la moyenne des mesures obtenues sur dix polissages). Les marges d'erreurs indiquées après le pourcentage relatif à chacun des éléments correspond à la moitié des écarts constatés. Dans le cas des variations progressives, cet écart est variable (indiqué en bleu dans le tableau). Si les variations sont aléatoires, celui-ci est plus précis (indiqué en rouge dans le tableau)

Tableau 4 : Composition en pourcentage des échantillons choisis pour la première sélection des alliages de référence pour la construction de la Base de Données

Échantillon	Argent	Cuivre	Étain	Plomb	Fer	Or	Nickel	Zinc
Bijou DW	99.99							
Tôle MAH	97.0±0.3	2.7±0.1	0.3±0.3					
Bijou d'Aix	96.6±0.2	3.2±0.1	0.2±0.2					
1FR CHF 1952	95.1±0.4	4.6±0.5	0.3±0.5					
Personnage APO 3	93.8±0.4	4.7±0.2	0.9±0.1	0.4±0.5		0.1±0.01		
50 Fr 1975	94.6±0.4	5.2±0.3	0.2±0.6					
50 Fr 1978	94.4±0.3	5.2±0.3	0.4±0.1					
Gourmette	92.7±0.2	5.6±0.1	1.1±0.1					0.58±0.01
5 Fr 1963	94.2±0.4	5.7±0.4	0.1±0.1					
1 FR CHF 1943	93.1±0.5	6.2±0.5	0.7±0.3					
1 Fr CHF 1936	92.3±0.5	6.5±0.4	1.1±0.1	0.1±0.2				
GIR DW	93.1±0.2	6.5±0.1	0.4±0.1					
Plaque HEAA	92.9±0.1	6.7±0.1	0.5±0.1					
Argent sterling PX	92.2±0.4	7.5±0.5	0.3±0.1					
Argent sterling ITI	92.1±0.2	7.7±0.2	0.1±0.1					
Personnage APO 1	89.4±1.0	8.8±0.7	1.1±0.2	0.2±0.03	0.19±0.05	0.1±0.02	0.1±0.7	
Ag90%ITI	90.1±0.3	9.0±0.2						
Cuiller DW	89.0±0.6	10.5±0.5	0.4±0.2					
Cuiller RJE	88.4±0.4	11.2±0.4	0.4±0.2					
Croix CF	82.6±0.7	16.2±0.6	1.2±0.1					
Objet matériauthèque	81.1±2.1	18.4±2.2	0.1±0.2	0.1±0.05				0.1±0.02
Ag80%ITI	81.1±0.3	18.6±0.2	0.3±0.1					
Ag70%ITI	78.2±0.2	21.4±0.2	0.4±0.05					

Les échantillons provenant d'objets datant du Moyen Age (voir A8, p.120) ne seront pas étudiés car la présence d'or et d'iridium traduisent l'existence d'une dorure, et non d'un alliage contenant ces éléments. Celle-ci risque d'interférer dans nos mesures, et donc de modifier les valeurs du potentiel.

Dans le cas des pièces de 50 Fr 1975 et 1978, l'étude d'une seule suffira, leur composition étant très proche.

En outre, nous considérerons également pour la construction de la Base de Données les échantillons suivant : « Personnage APO-1 », « Cuiller DW », « Croix CF » et « Objet de la matériauthèque ». En effet, si leurs variations sur dix polissages sont supérieures à la tolérance admise, ils constituent néanmoins des alliages intéressants de par leur composition. Dans ce cas précis, on doit donc accepter une plus grande variation entre les mesures.

Il est ici question d'une première sélection des alliages en vue de la construction de la base de données. Un échantillon sera cependant accepté ou non dans celle-ci en fonction de la reproductibilité des mesures avec l'outil CLAMTEC.

3. MESURES ÉLECTROCHIMIQUES POUR LA CONSTITUTION DE LA BASE DE DONNÉES DE L'OUTIL

3.1 Protocole

Chaque alliage sélectionné ci-dessus a fait l'objet d'une ou plusieurs séries de mesures CLAMTEC. Celles-ci consistent en un suivi de Ecorr durant cinq et quinze minutes dans trois solutions différentes : nitrate de potassium, eau Heniez® et sesquicarbonate de sodium. Pour cela on utilise une électrode de référence Ag/Ag-Cl que l'on relie à un multimètre, lui-même connecté à un ordinateur équipé du logiciel DiscoveryMat©. Entre l'objet et l'électrode à l'extrémité de laquelle est insérée une rallonge remplie de la solution utilisée (hormis dans le cas de l'eau Heniez®), est placée une goutte de solution. Un suivi de Ecorr en fonction du temps est réalisé à l'aide du logiciel. Le protocole final permettant d'effectuer ces mesures est présenté en annexe 10, p.124. Celui-ci a en effet été modifié au cours des analyses, notamment par l'introduction d'une mesure FRX systématique après chaque polissage afin de vérifier que la composition n'évoluait pas. Les premières mesures de potentiel de corrosion ne suivaient pas cette démarche et, n'étant pas dans tous les cas reproductibles, elles traduisaient la présence d'un enrichissement de surface en argent (Fig.8).

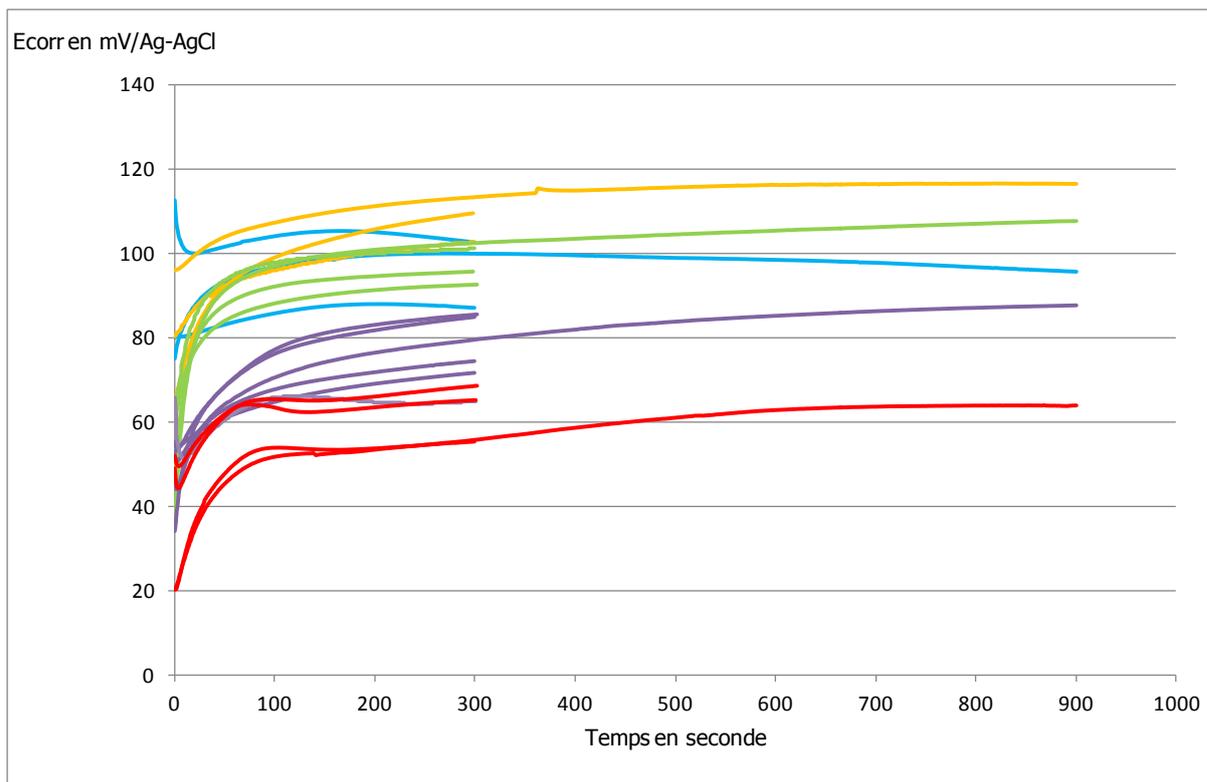


Figure 8 : Graphique relatif à l'échantillon dit « tôle MAH » (97.0% Ag, 2.7%Cu, 0.3%Sn) présentant le potentiel de corrosion en fonction du temps mesuré en présence de KNO_3 .

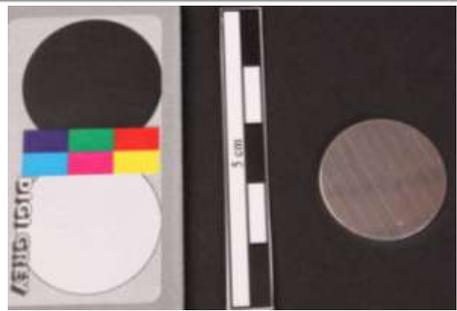
Les couleurs traduisent différentes séries de mesures (ordre des mesures : bleu, orange, vert, violet et rouge), effectuées sur cinq et quinze minutes. Les tracés courts permettent de vérifier la reproductibilité des mesures, celui de quinze minutes serait celui pris en compte pour la construction de la base de données et donne une meilleure connaissance du comportement électrochimique au long terme.

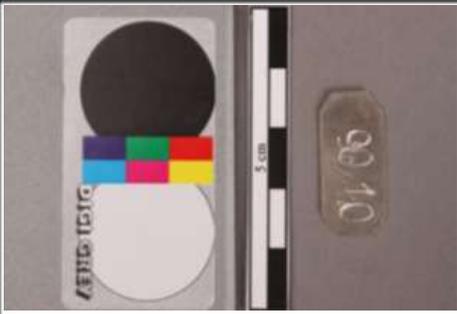
3.2 Résultats

Au vu des mesures électrochimiques des alliages ainsi que des analyses FRX réalisées en parallèle, une nouvelle sélection a été effectuée afin de conserver uniquement ceux ayant des tracés reproductibles. Onze échantillons ont été retenus afin de couvrir une plage de composition allant d'une absence totale de cuivre à environ 22% en masse au sein de l'alliage et répertoriés dans le tableau suivant (Tab.5). Ceci nous permet également de tenir compte de microstructures différentes de par les phases en présence (voir p.20). Les autres échantillons n'ont pas été conservés car soit les résultats étaient peu reproductibles (ex : « Tôle MAH »), soit la composition présentait des variations trop importantes au cours des polissages (ex : pièces de monnaies). Les graphiques de trois exemples d'échantillons sont présentés en figure 9. Des fiches descriptives des alliages considérés comme référence (caractéristiques, mesures FRX et CLAMTEC) sont consultables en annexe 11, p.135. Un exemple (Fig.10) est présent en p.48.

Tableau 5 : Tableau récapitulatif des échantillons constituant la base de données (composition en %, microstructure et photo)

Échantillon	Argent	Cuivre	Étain	Plomb	Fer	Or	Zinc	Microstructure	Photo
Bijou DW	100							Phase riche en argent	
Bijou d'Aix	96.9	3.1						Phase α riche en argent et β riche en cuivre	
Personnage APO 3	93.3	4.9	0.3	0.4		0.1		Phase α riche en argent et β riche en cuivre	

Échantillon	Argent	Cuivre	Étain	Plomb	Fer	Or	Zinc	Microstructure	Photo
Gourmante	93.3	5.7	0.4				0.6	Phase α riche en argent et β riche en cuivre	
Plaque HEAA	93.3	6.7						Phase α riche en argent et β riche en cuivre	
Argent sterling PX	92.3	7.3	0.4					Phase α riche en argent et β riche en cuivre	

Échantillon	Argent	Cuivre	Étain	Plomb	Fer	Or	Zinc	Microstructure	Photo
Argent sterling ITI	91.8	8.0	0.2					Phase α riche en argent et β riche en cuivre	
Argent 90% ITI	90.6	9.4						Phase α riche en argent et phase eutectique	
Personnage APO 1	89.4	9.6	0.5	0.2	0.1	0.1		Phase α riche en argent et phase eutectique	

Échantillon	Argent	Cuivre	Étain	Plomb	Fer	Or	Zinc	Microstructure	Photo
Ag80%ITI	81.4	18.6	0.2					Phase α riche en argent et phase eutectique	
Ag78%ITI	78.2	21.5	0.4					Phase α riche en argent et phase eutectique	

Figure 9 : Présentation des graphiques des mesures du potentiel de corrosion en fonction du temps dans chacune des solutions de trois alliages : Bijou DW : Ag100 , Bijou d'aix : Ag96.9_Cu3.1 et Plaque HEAA : Ag93.3_Cu.7. (le C fait référence à la conductivité). Les tracés considérés sont en orange.

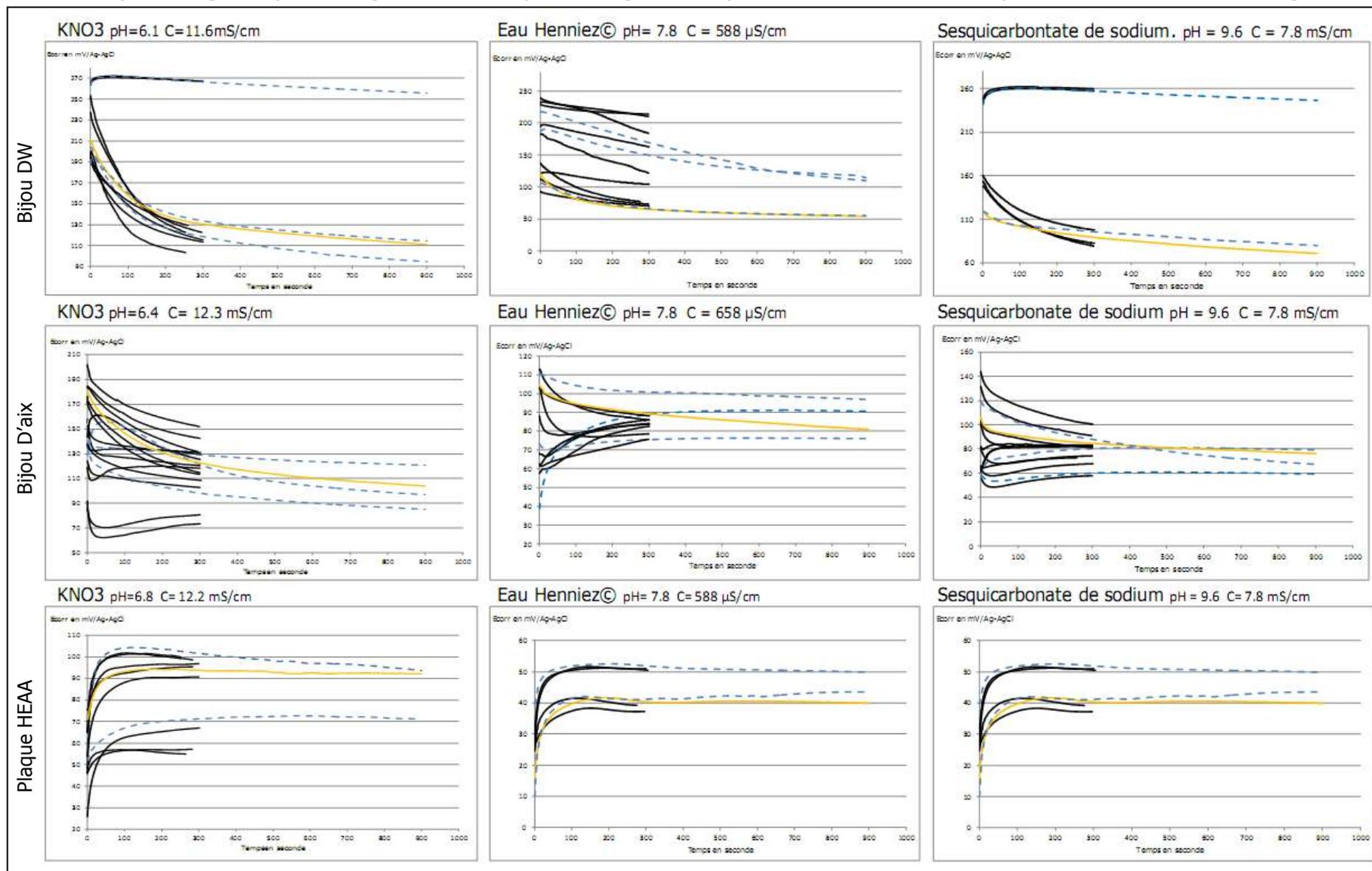
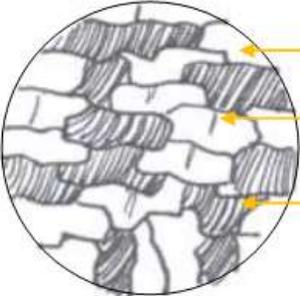
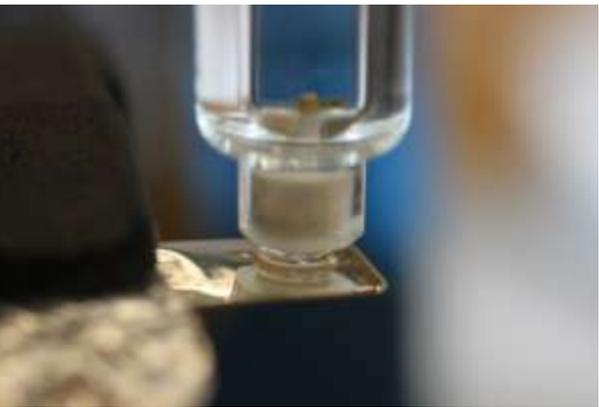


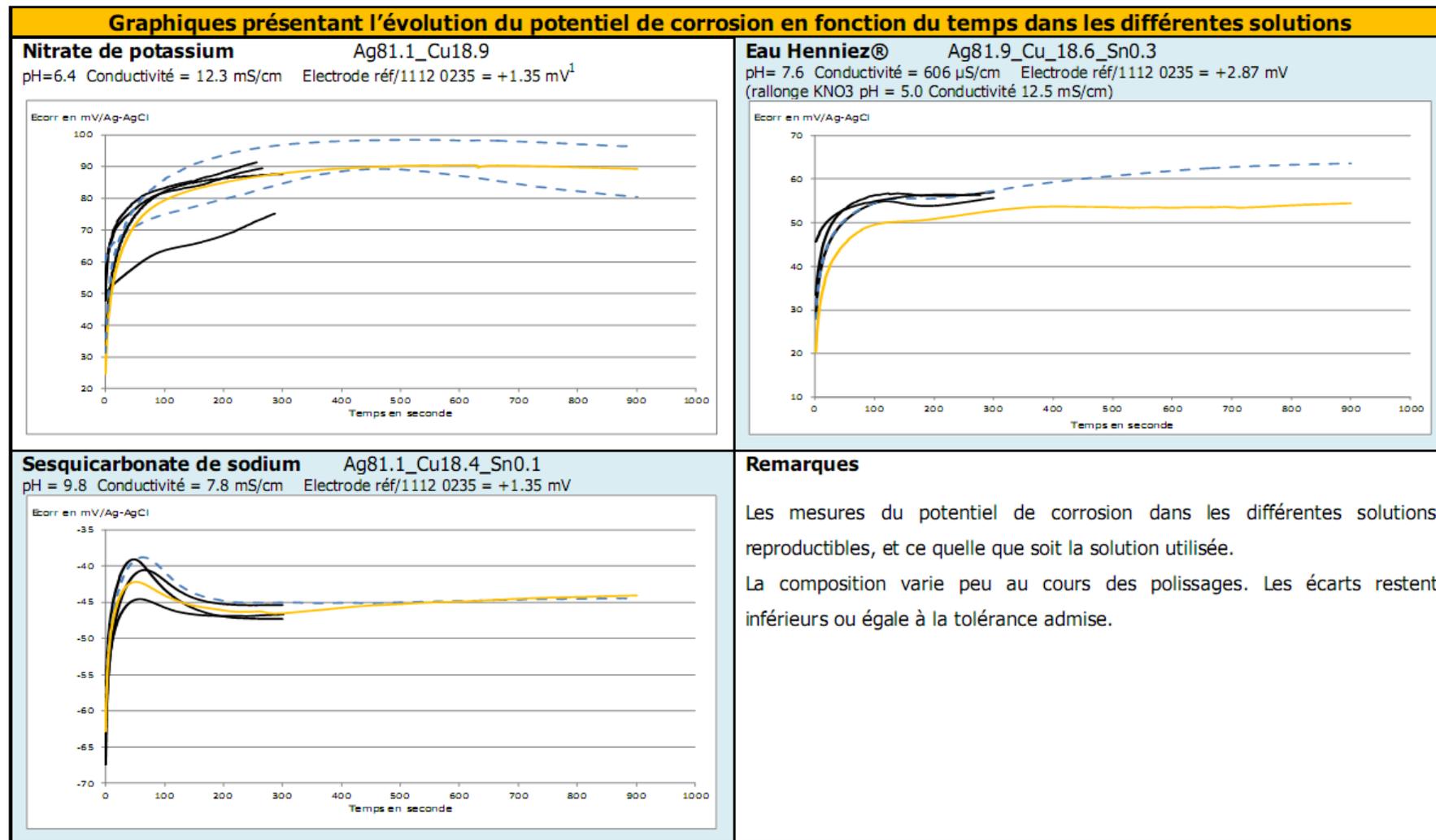
Figure 10 : Exemple d'une fiche descriptive d'un alliage constituant la base de données, dans ce cas l' « Argent 80% ITI »

Argent 80% ITI : Alliage Ag81.4_Cu18.6_Sn0.2		
Caractéristiques		
Dimensions en mm	Poinçon	Microstructure hypothétique
Longueur : 29 ; Largeur : 8.0 ; Epaisseur : 0.4	Aucun	Grains déformés avec peut-être des macles
Datation	Phases en présence	 <p>Phase α Macle Phase eutectique</p>
2012	Biphasé : phase α riche en argent et phase eutectique	
Provenance	Traitements mécaniques et thermiques	
Fourni par Isabel Tissot	Laminé	
Photo générale	Photo de la zone analysée	Photo de la goutte sur l'échantillon
		

Analyse par FRX au cours de dix polissages				Variation maximale de la composition
Polissage	Argent en %	Cuivre en %	Etain en %	
1	81.11	18.62	0.25	Variation pour un même niveau de polissage Ag=0.29% ; Cu=0.30% et Sn=0.11% Variation au cours des dix polissages successifs Ag=0.48% ; Cu=0.41% et Sn=0.22% Comparaison avec la tolérance admise de 0.5% Inférieure
	81.06	18.70	0.25	
	81.20	18.57	0.23	
2	80.98	18.82	0.19	
	80.90	18.83	0.28	
	80.93	18.78	0.28	
3	81.09	18.62	0.29	
	81.11	18.61	0.29	
	81.04	18.66	0.29	
4	80.97	18.69	0.34	
	81.03	18.66	0.29	
	81.02	18.70	0.29	
5	81.09	18.68	0.23	
	80.98	18.68	0.34	
	81.13	18.53	0.34	
6	81.09	18.63	0.28	
	81.09	18.62	0.29	
	81.15	18.59	0.26	
7	81.05	18.66	0.29	
	81.10	18.57	0.33	
	81.21	18.50	0.29	
8	81.25	18.46	0.30	
	81.15	18.50	0.35	
	81.15	18.53	0.32	
9	81.03	18.57	0.39	
	81.26	18.42	0.32	
	81.09	18.59	0.32	
10	81.20	18.54	0.26	
	81.01	18.62	0.37	
	81.11	18.55	0.34	

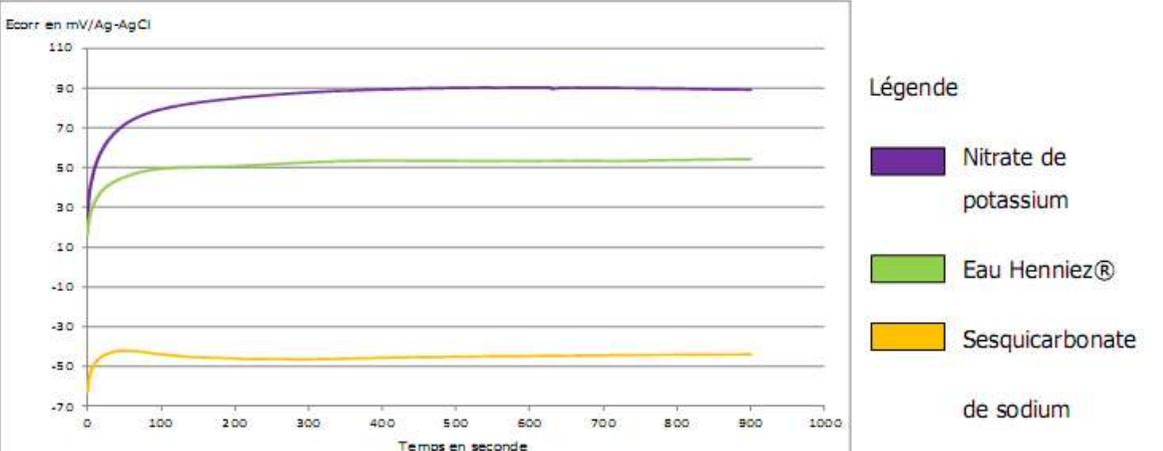
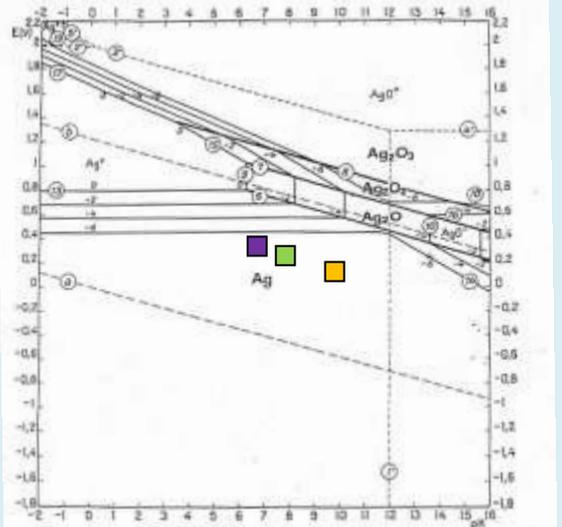
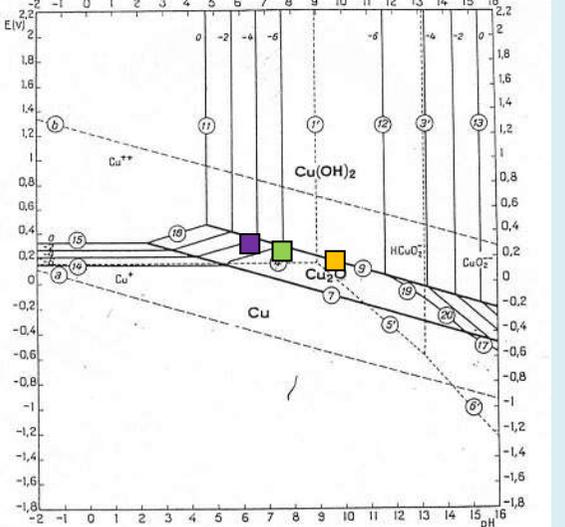
Remarques sur les analyses par FRX

La composition de cet alliage évolue peu et de façon aléatoire au cours des polissages. De plus les variations sont inférieures à celles de la tolérance admise.



La composition indiquée après la solution correspond à celle donnée par analyse FRX avant le tracé de quinze minutes (courbe orange⁹).

⁹⁰ Cette valeur correspond à la différence mesurée entre l'électrode de référence et celle utilisée pour effectuer les mesures de potentiel.

Graphique présentant le potentiel de corrosion mesuré dans chacune des solutions durant quinze minutes		Discussion
 <p>Légende</p> <ul style="list-style-type: none"> Nitrate de potassium Eau Henniez® Sesquicarbonate de sodium 		<p>Cet alliage contenant 18.6% de cuivre présente une tendance à la passivation au cours du temps dans les différentes solutions. Le potentiel de corrosion augmente durant les premières mesures puis se stabilise. Si nous tenons compte du diagramme de Pourbaix, quelque soit la solution utilisée l'argent se trouve dans la zone d'immunité. Cependant dans le cas du cuivre, nous pouvons noter que l'alliage en contact avec le KNO_3 devrait se corroder, tandis qu'avec les autres solutions il devrait se passiver. Or cette tendance ne se retrouve pas. Ceci tient sans doute du fait que nous sommes à la limite entre le domaine de passivation et de corrosion. Ces diagrammes de Pourbaix restent très théoriques. Des différences existent entre ce qui est donné par cette figure et la réalité. D'autant plus, qu'elles ne se construisent que pour les métaux purs et non les alliages.</p>
Diagramme de Pourbaix de l'argent	Diagramme de Pourbaix du cuivre	
		<p>Les résultats obtenus dans chacune des solutions sont reproductibles. Il y a un décalage horizontal en présence de nitrate de potassium et sesquicarbonate de sodium, mais pas de fluctuations de potentiels. Enfin aucune trace n'a été laissée par la solution à la surface de l'alliage.</p>

3.3 Description de la base de données

Une fois ces onze alliages retenus, la base de données a été établie en suivant le protocole décrit en annexe 12 p.177. L'ensemble des tracés a du être refaits à partir des premiers effectués sans contrôle de la composition par analyse FRX, afin de vérifier la reproductibilité des résultats et les écarts dues à l'absence de reproductibilité dans une solution ou à des instabilités chimiques. Il a donc fallu effectuer un choix afin de déterminer quelle courbe tracée sur quinze minutes dans chacun des solutions (seule celles-ci étant utilisée pour la base de données et une seule étant acceptée) était la plus représentative de son comportement électrochimique(Fig.11). Ceci fut en parti établi par comparaison des alliages entre eux. Les tracés de deux alliages sont également peu sûrs. Il s'agit du « bijou d'aix » et de la « gourmette CF ». Cette base de données est disponible sur le CD joint.

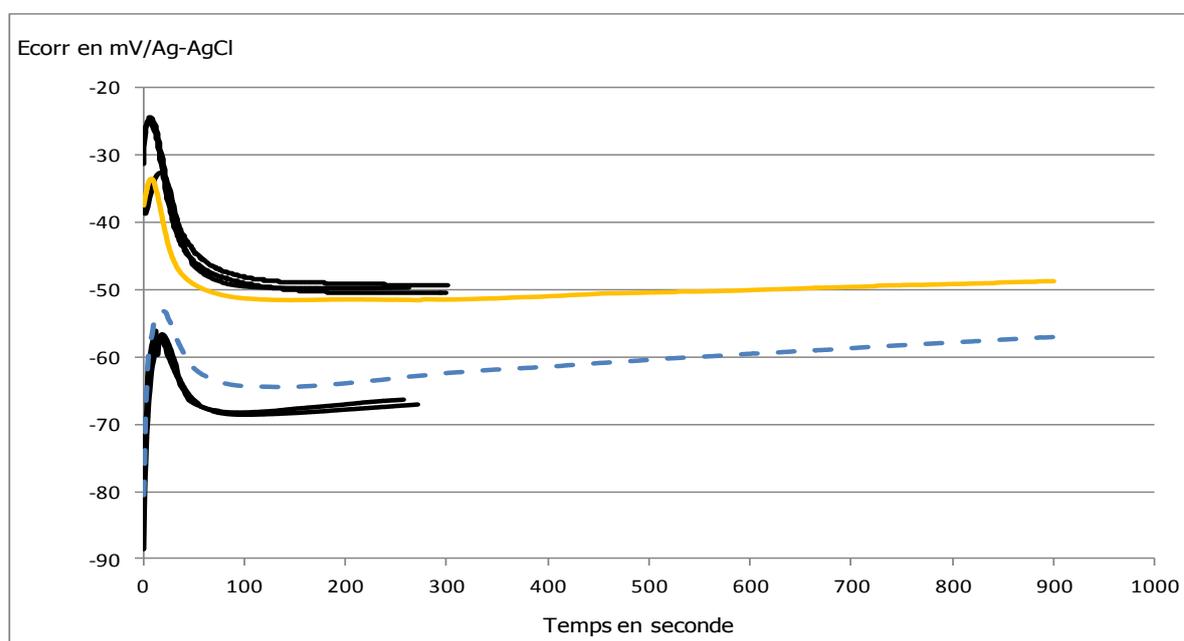


Figure 11 : Graphique relatif à l'objet « Gourmette CF », présentant les mesures du potentiel de corrosion en fonction du temps.

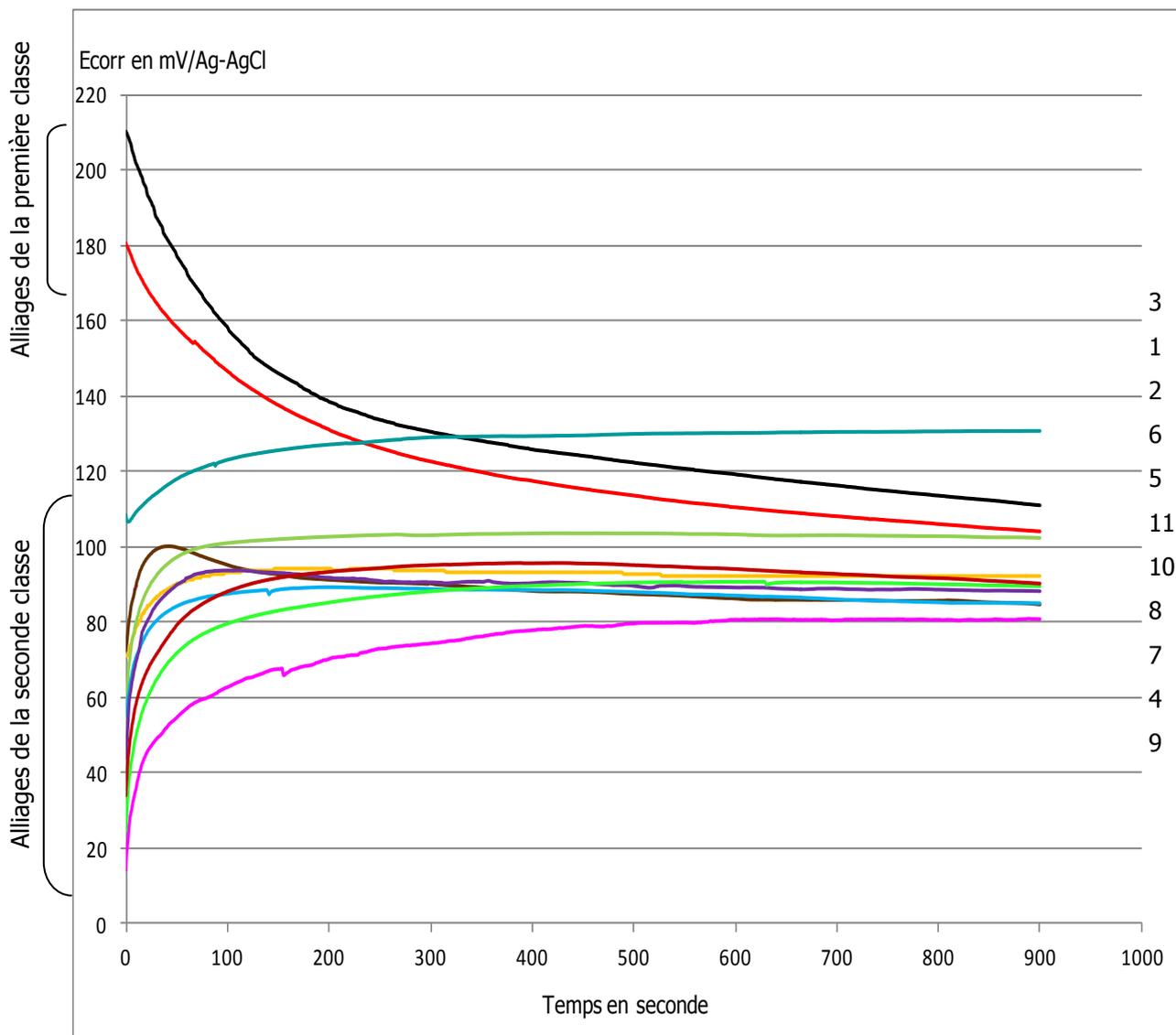
Dans ce cas précis un choix a dû être fait entre les deux courbes de quinze minutes. Nous nous sommes portés sur les dernières mesures réalisées (courbe en orange) par comparaison avec des matériaux de composition similaire.

3.4 Discussion des résultats obtenus

Nous avons choisi de réaliser une étude générale des alliages de référence par comparaison des tracés de quinze minutes dans chacune des solutions. Au vue des résultats deux classes distinctes apparaissent. La première comprend les alliages contenant entre 0 et 3.1% de cuivre, la seconde entre 4.9 et 22%. Quelle que soit la solution, le potentiel de corrosion des échantillons de la première classe a tendance à décroître au cours du temps, indiquant une corrosion du matériau, tandis que

ceux de la seconde se passivent (Ecorr augmente). Nous ne savons cependant pas à quel pourcentage de cuivre précis ce changement de tendance s'opère. De plus, la présence d'éléments additionnels (or, plomb, zinc) modifie le comportement électrochimique de l'alliage. L'or augmente, tandis que le zinc diminue les valeurs de Ecorr par rapport à celles attendues.

Si nous laissons de côté les alliages présentant des éléments additionnels, il est difficile de relever des particularités liées au comportement électrochimique des matériaux en fonction de leur composition en présence de nitrate de sodium (Fig.12). Ceux contenant entre 0 et 3.1% de cuivre semblent voir les valeurs de Ecorr diminuer avec l'augmentation du pourcentage de cuivre. Pour ceux présentant plus de 6.1% de cuivre, les courbes ont la même tendance et les valeurs de Ecorr sont proches, comprises entre 80 et 100 mV. Les mesures faites dans trois solutions différentes sont donc importantes car l'étude de celles faites dans le nitrate de sodium ne permet pas de mettre en évidence des caractéristiques électrochimiques en fonction de la teneur en cuivre de l'alliage, ce qui permettrait de l'identifier facilement. Il serait donc peut être nécessaire de remplacer cette solution par une autre, en présence de laquelle les alliages auront un comportement électrochimique plus distinct.



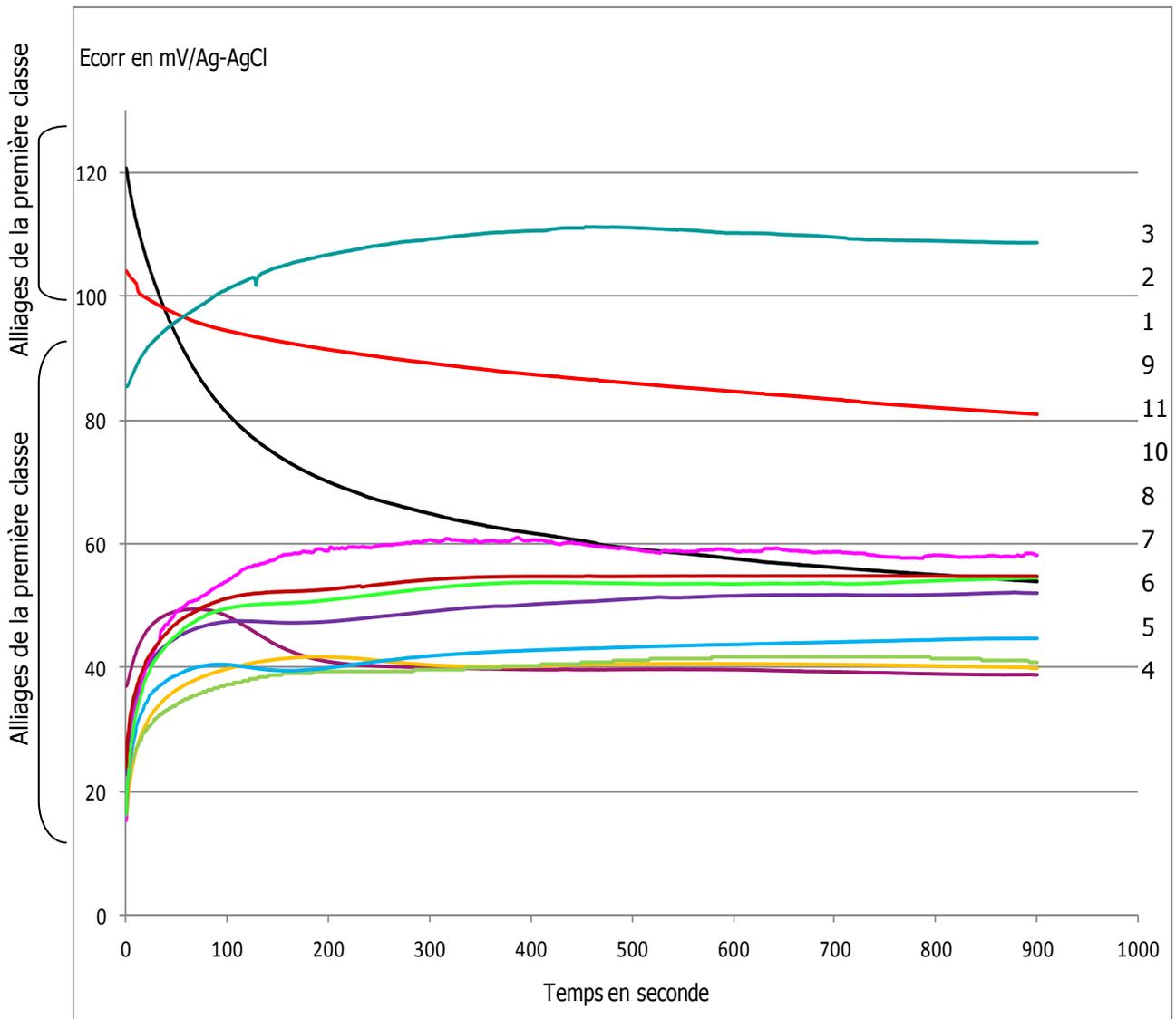
Légende

- | | |
|-------------------------------------|---|
| — 1: Ag100 | — 7: Ag91.8_Cu8.0_Sn0.2 |
| — 2: Ag96.9_Cu3.1 | — 8: Ag90.6_Cu9.3 |
| — 3: Ag94.2_Cu4.9_Sn0.4_Pb0.4_Au0.1 | — 9: Ag89.4_Cu9.6_Sn0.5_Pb0.2_Fe0.1_Au0.1 |
| — 4: Ag93.3_Cu5.7_Sn0.4_Zn_0.6 | — 10: Ag81.4_Cu18.6_Sn0.2 |
| — 5: Ag93.3_Cu6.7 | — 11: Ag78.2_Cu21.5_Sn0.4 |
| — 6: Ag92.3_Cu7.3_Sn0.4 | |

Figure 12 : Graphique présentant les mesures de potentiel de corrosion de chacun des alliages de référence au cours du temps en présence de nitrate de potassium. Les chiffres à droites font référence à l'ordre des courbes lors de la dernière mesure de Ecorr.

Si nous mettons de côté les alliages contenant de l'or, du plomb ou du zinc, nous remarquons dans le cas des matériaux de la première et de la seconde classe en contact avec l'eau Henniez®, que

plus la concentration en cuivre augmente, plus les valeurs de potentiels sont élevées (Fig.13). La présence de cuivre favorise donc la passivation de l'alliage.

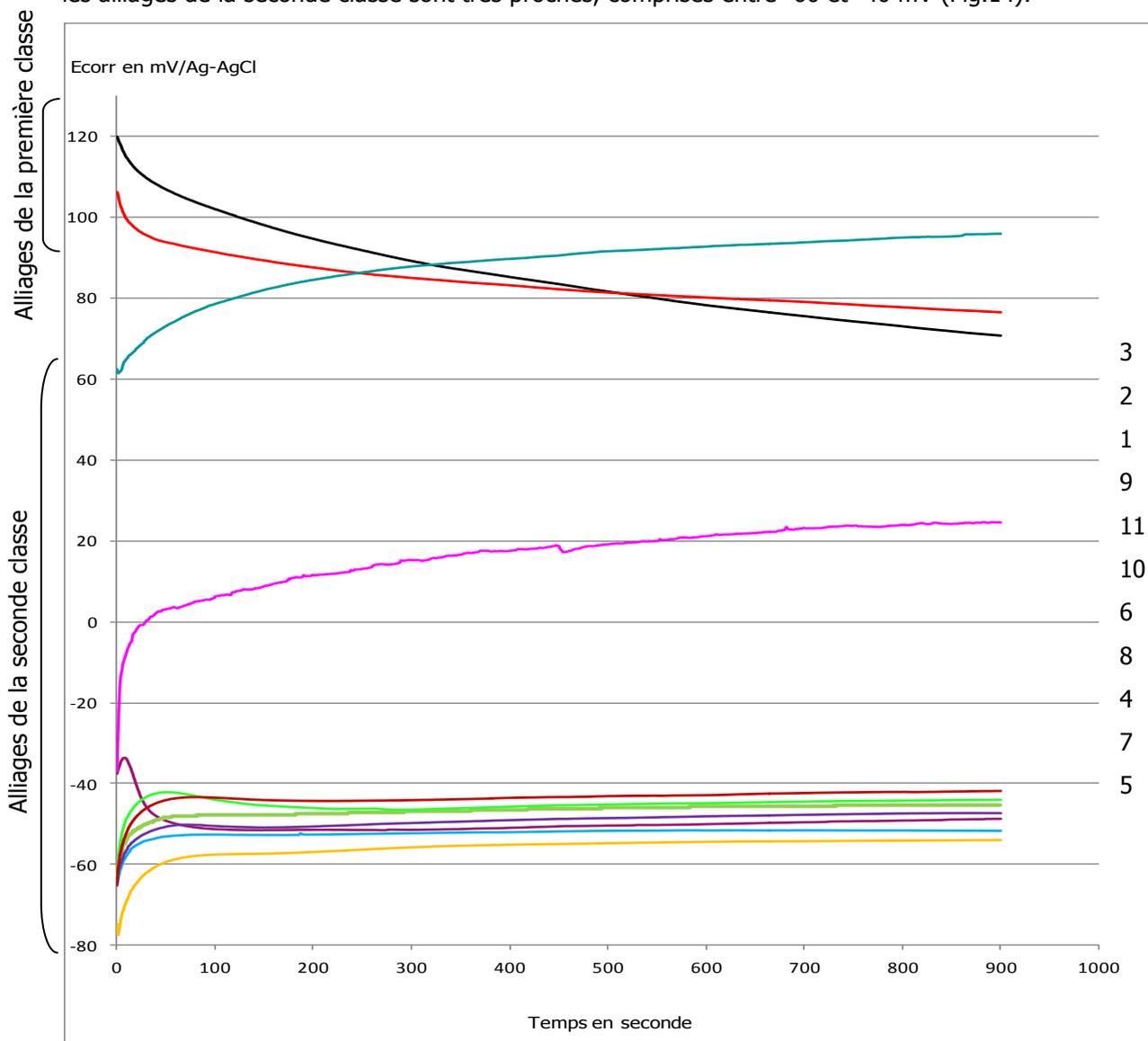


Légende

- | | |
|-------------------------------------|---|
| — 1: Ag100 | — 7: Ag91.8_Cu8.0_Sn0.2 |
| — 2: Ag96.9_Cu3.1 | — 8: Ag90.6_Cu9.3 |
| — 3: Ag94.2_Cu4.9_Sn0.4_Pb0.4_Au0.1 | — 9: Ag89.4_Cu9.6_Sn0.5_Pb0.2_Fe0.1_Au0.1 |
| — 4: Ag93.3_Cu5.7_Sn0.4_Zn_0.6 | — 10: Ag81.4_Cu18.6_Sn0.2 |
| — 5: Ag93.3_Cu6.7 | — 11: Ag78.2_Cu21.5_Sn0.4 |
| — 6 :Ag92.3_Cu7.3_Sn0.4 | |

Figure 13 : Graphique présentant les mesures de potentiel de corrosion de chacun des alliages de référence au cours du temps en présence d'eau Henniez®. Les chiffres à droite font référence à l'ordre des courbes lors de la dernière mesure de Ecorr.

Nous retrouvons des tendances similaires à celles observées dans le cas de l'eau Henniez© en présence de sesquicarbonat de sodium, mais de façon moins significative. Les valeurs de E_{corr} pour les alliages de la seconde classe sont très proches, comprises entre -60 et -40 mV (Fig.14).



Légende

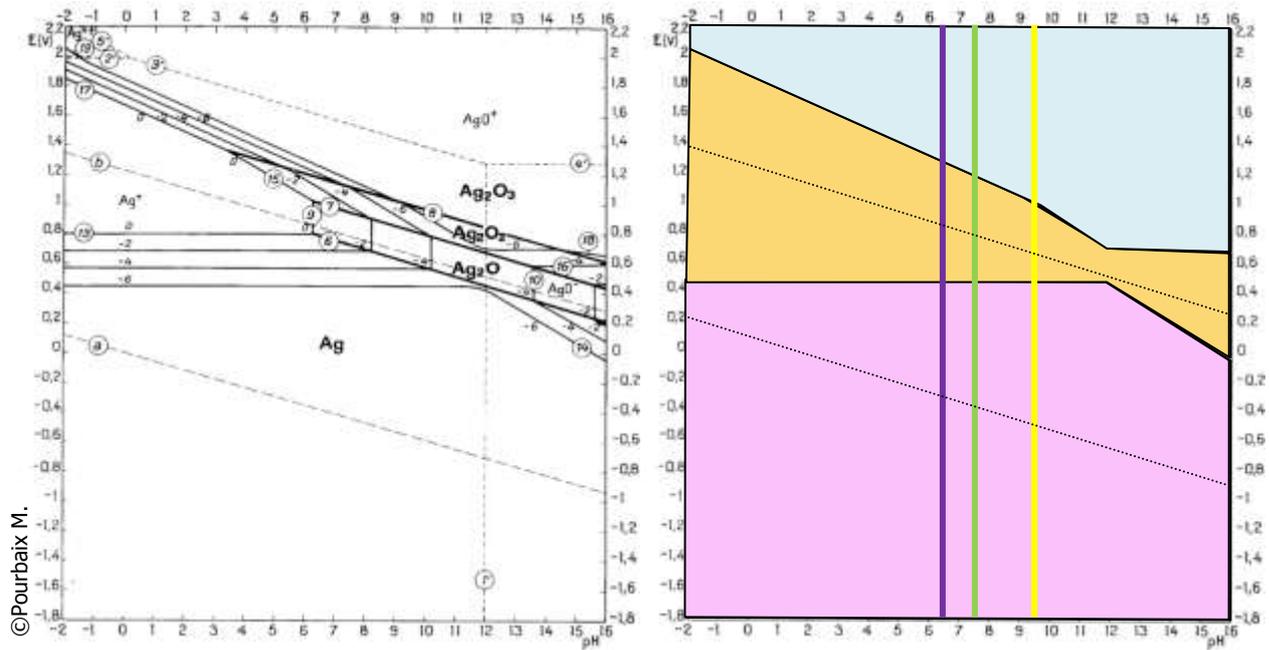
- | | |
|-------------------------------------|---|
| — 1: Ag100 | — 7: Ag91.8_Cu8.0_Sn0.2 |
| — 2: Ag96.9_Cu3.1 | — 8: Ag90.6_Cu9.3 |
| — 3: Ag94.2_Cu4.9_Sn0.4_Pb0.4_Au0.1 | — 9: Ag89.4_Cu9.6_Sn0.5_Pb0.2_Fe0.1_Au0.1 |
| — 4: Ag93.3_Cu5.7_Sn0.4_Zn_0.6 | — 10: Ag81.4_Cu18.6_Sn0.2 |
| — 5: Ag93.3_Cu6.7 | — 11: Ag78.2_Cu21.5_Sn0.4 |
| — 6: Ag92.3_Cu7.3_Sn0.4 | |

Figure 14 : Graphique présentant les mesures de potentiel de corrosion de chacun des alliages de référence au cours du temps en présence de sesquicarbonat de sodium. Les chiffres à droites réfèrent à l'ordre des courbes lors de la dernière mesure de E_{corr} .

Nous nous sommes également demandés si les phases en présence pouvaient jouer un rôle dans les mesures CLAMTEC. Les alliages de la seconde classe présentent deux types de microstructures : si le pourcentage de cuivre est inférieur à 8.8% (« plaque HEAA » et argents sterlings), le matériau est constitué d'une phase α riche en argent et d'une β riche en cuivre au niveau des joints de grains. Si ce pourcentage est compris entre 8.8 et 28.1 (Argent ITI 90, 80 et 78%), on note une phase α riche en argent et une eutectique. Nous pouvons donc nous attendre à une influence de ces phases sur le comportement électrochimique de l'alliage. Or les mesures faites dans le nitrate de potassium et le sesquicarbonate de sodium ne permettent pas de mettre en évidence ces différences de microstructures. En revanche, dans le cas de l'eau Henniez®, on note une séparation en deux des courbes relatives à la seconde classe (Fig.12). Cette scission s'effectue au niveau du changement de microstructure. On pourrait donc observer des modifications du comportement du potentiel de corrosion en fonction de la présence ou non de la phase eutectique. Cette hypothèse demanderait à être vérifiée avec d'autres alliages du même type que ceux étudiés et dont la composition est stable. Concernant l'influence de la présence de dendrites, de grains, de macles, etc., nous ne pouvons pas conclure. En effet, les alliages ont fait l'objet de traitements thermiques et mécaniques similaires, conduisant à la formation de grains déformés ou non. Les alliages issus de fonte sont les personnages APO et nous ne pouvons déterminer si cela influence ou non les mesures CLAMTEC, car ils contiennent des éléments additionnels qui modifient celles-ci. Pour démontrer la relation entre cette microstructure et les mesures CLAMTEC, il faudrait prendre un échantillon et le soumettre à différents traitements thermiques et mécaniques afin de modifier sa structure.

L'étude du diagramme de Pourbaix révèle par ailleurs qu'en présence de nitrate de sodium, l'argent pur devrait se corroder. Il y a donc une bonne correspondance entre ce qui est attendu et ce qui se produit (Fig.15 et Tab.6). Pour les alliages, nous devons tenir compte à la fois du diagramme de l'argent et du cuivre (Fig.16 et Tab.7). Du fait des valeurs de E_{corr} des alliages, l'argent se trouve dans une zone d'immunité, hormis dans le cas de l'alliage Ag96.9_Cu3.1 (Bijou d'aix), où il devrait se corroder. Le cuivre quant à lui devrait se passiver. Or nous observons que tous les alliages se passivent, hormis celui énoncé précédemment qui se corrode. Il semble donc que le comportement du cuivre prévaut sur celui de l'argent, lorsque son pourcentage dépasse 4%. Concernant le comportement en présence de l'eau Henniez®, l'argent pur ne devrait pas réagir car il se trouve en zone d'immunité. Il se trouve néanmoins proche du domaine de corrosion, ce qui explique la diminution des valeurs de E_{corr} . Pour les autres alliages, nous nous trouvons dans un cas similaire au précédent. Enfin, en contact avec le sesquicarbonate de sodium, l'argent pur devrait rester stable. Or ici il se corrode. Ceci vient du fait, comme pour l'eau Henniez®, qu'il est également proche de la zone de corrosion. Ceci pourrait expliquer ce phénomène. C'est également le cas de l'alliage Ag96.9_Cu3.1. Dans le cas des autres, l'argent se trouve en zone d'immunité et le cuivre à la limite entre l'immunité et la passivation. Les alliages se passivent cependant tous ici. Le fait qu'il y ait des légères différences

entre ce qui est attendu et ce qui se produit, vient du fait qu'il s'agit d'une part de diagrammes qui restent théoriques ne tenant compte que du pH et de E_{corr} , et d'autre part ils ne se réfèrent qu'au métal pur et non aux alliages. Nous constatons malgré tout qu'ils peuvent nous aider à prévoir le comportement de ces derniers dans les différents milieux. Ainsi il semble que la tendance des alliages de moins de 4% de cuivre à se corroder vient du comportement de l'argent qui prévaut sur celui du cuivre, tandis que celle des alliages de plus de 4% de cuivre à se passiver est dû au comportement du cuivre qui prévaut sur celui de l'argent.



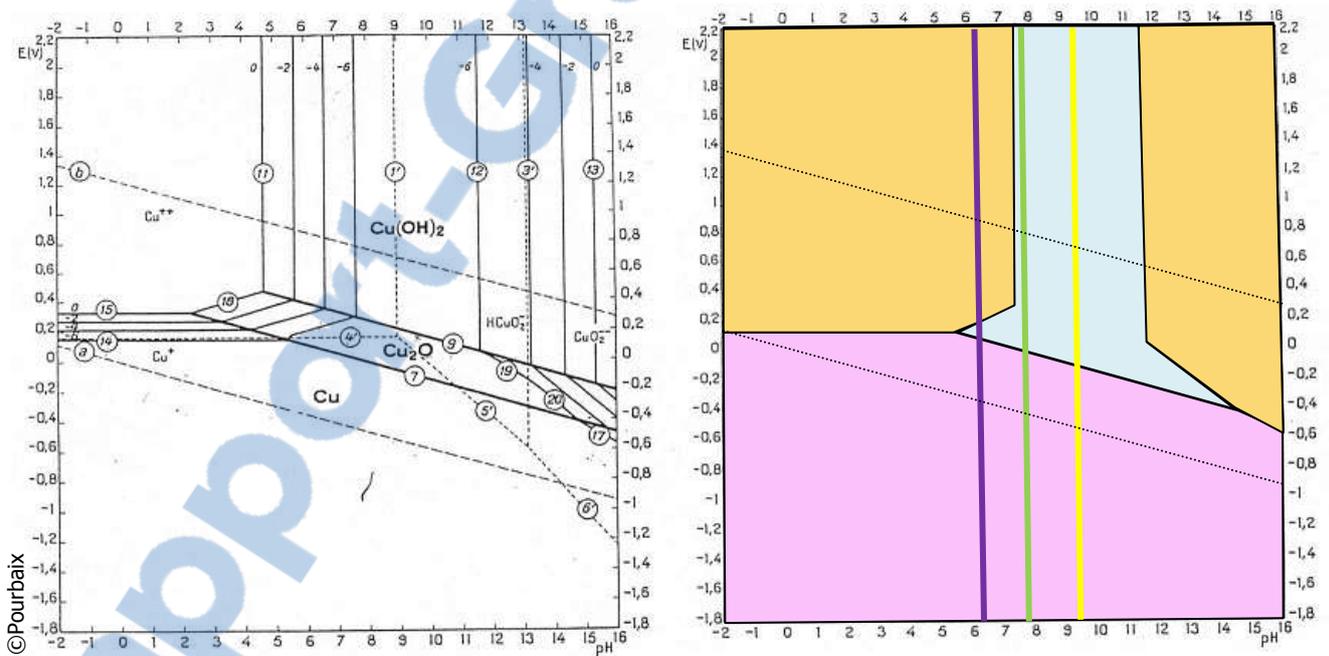
Légende

- | | | | |
|--|--|--|---|
| Zone d'immunité | Zone de corrosion | Zone de passivation | Droite relative au pH du KNO ₃ |
| | | | Droite relative au pH de l'eau Henniez® |
| | | | Droite relative au pH du sesquicarbonate de sodium |

Figure 15 : Diagramme de Pourbaix de l'argent en version standard à gauche et sous forme simplifiée à droite, indiquant les différentes zones de comportement du métal et la position des solutions utilisées pour les mesures.

Tableau 6 : Tableau récapitulatif présentant en fonction de chacune des solutions et du potentiel pris par l'argent, par rapport à ENH (électrode normale à l'hydrogène 0 absolu), le comportement de celui-ci.

Solution	Potentiel de corrosion de l'argent (en V)	Comportement du métal
Nitrate de sodium	$-1.8 < E_{\text{corr}} < 0.4$	Immunité
	$0.4 < E_{\text{corr}} < 1.3$	Corrosion
	$1.3 < E_{\text{corr}}$	Passivation
Eau Henniez®	$-1.8 < E_{\text{corr}} < 0.4$	Immunité
	$0.4 < E_{\text{corr}} < 1.2$	Corrosion
	$1.2 < E_{\text{corr}}$	Passivation
Sesquicarbonate de sodium	$-1.8 < E_{\text{corr}} < 0.4$	Immunité
	$0.4 < E_{\text{corr}} < 1.0$	Corrosion
	$1.0 < E_{\text{corr}}$	Passivation



Légende

- Zone d'immunité
- Zone de corrosion
- Zone de passivation
- Droite relative au pH du KNO3
- Droite relative au pH de l'eau Henniez®
- Droite relative au pH du sesquicarbonate de sodium

Figure 16 : Diagramme de Pourbaix du cuivre en version standard à gauche et sous forme simplifiée à droite, indiquant les différentes zones de comportement du métal et la position des solutions utilisées pour les mesures

Tableau 7 : Tableau récapitulatif présentant en fonction de chacune des solutions et du potentiel pris par le cuivre par rapport à ENH (électrode normale à l'hydrogène 0 absolu), le comportement de celui-ci.

Solution	Potentiel de corrosion de l'argent (en V)	Comportement du métal
Nitrate de sodium	$-1.8 < E_{\text{corr}} < 0$	Immunité
	$0 < E_{\text{corr}} < 0.2$	Corrosion
	$0.2 < E_{\text{corr}}$	Passivation
Eau Henniez®	$-1.8 < E_{\text{corr}} < 0$	Immunité
	/	Corrosion
	$0 < E_{\text{corr}}$	Passivation
Sesquicarbonate de sodium	$-1.8 < E_{\text{corr}} < -0.2$	Immunité
	/	Corrosion
	$-0.2 < E_{\text{corr}}$	Passivation

APPLICATION DE L'OUTIL

1. VALIDATION DE LA BASE DE DONNÉES PAR L'ÉTUDE DE DIFFÉRENTS OBJETS ET ÉCHANTILLONS

Afin d'éprouver la base de données créée, onze échantillons ont été testés. Le protocole est exposé en annexe 13 p.181. Ceux-ci ont fait l'objet de mesures CLAMTEC identiques à celles des matériaux de la base de données, autrement dit une analyse par FRX était faite avant chaque tracé. Une confrontation sera donc possible entre les résultats donnés par FRX et CLAMTEC. Nous avons comparé ces tracés à ceux des alliages de la base de données par l'intermédiaire du logiciel DiscoveryMat©. Nous présentons ici un exemple de résultat (Fig.17), les autres sont annexe 14 p.186. Quelques précisions quant à la lecture des résultats. Le logiciel les donne sous deux formes : la première chiffrée donne la distance entre le tracé de l'échantillon et ceux des alliages de la base de données pour chaque solution, plus celle-ci est petite et plus la correspondance est bonne (nous donnons les trois premières); la seconde est graphique et assure une appréciation de ces mêmes tracés entre eux. Elle permet à l'utilisateur de voir laquelle des trois premières propositions faites par le logiciel est la meilleure en observant notamment la tendance des courbes et la distance entre elles.

Certaines conclusions ont pu être tirées des résultats obtenus. Sur les onze échantillons, une composition proche de celle obtenue par FRX a été trouvée pour cinq d'entre eux. Pour les autres, l'écart va jusqu'à 10% entre les deux méthodes. De plus, l'enrichissement de surface ne pose pas de problème dans l'interprétation des mesures si les variations de composition sont faibles. La composition de surface de plusieurs pièces de monnaies a pu être déterminée par analyse CLAMTEC.

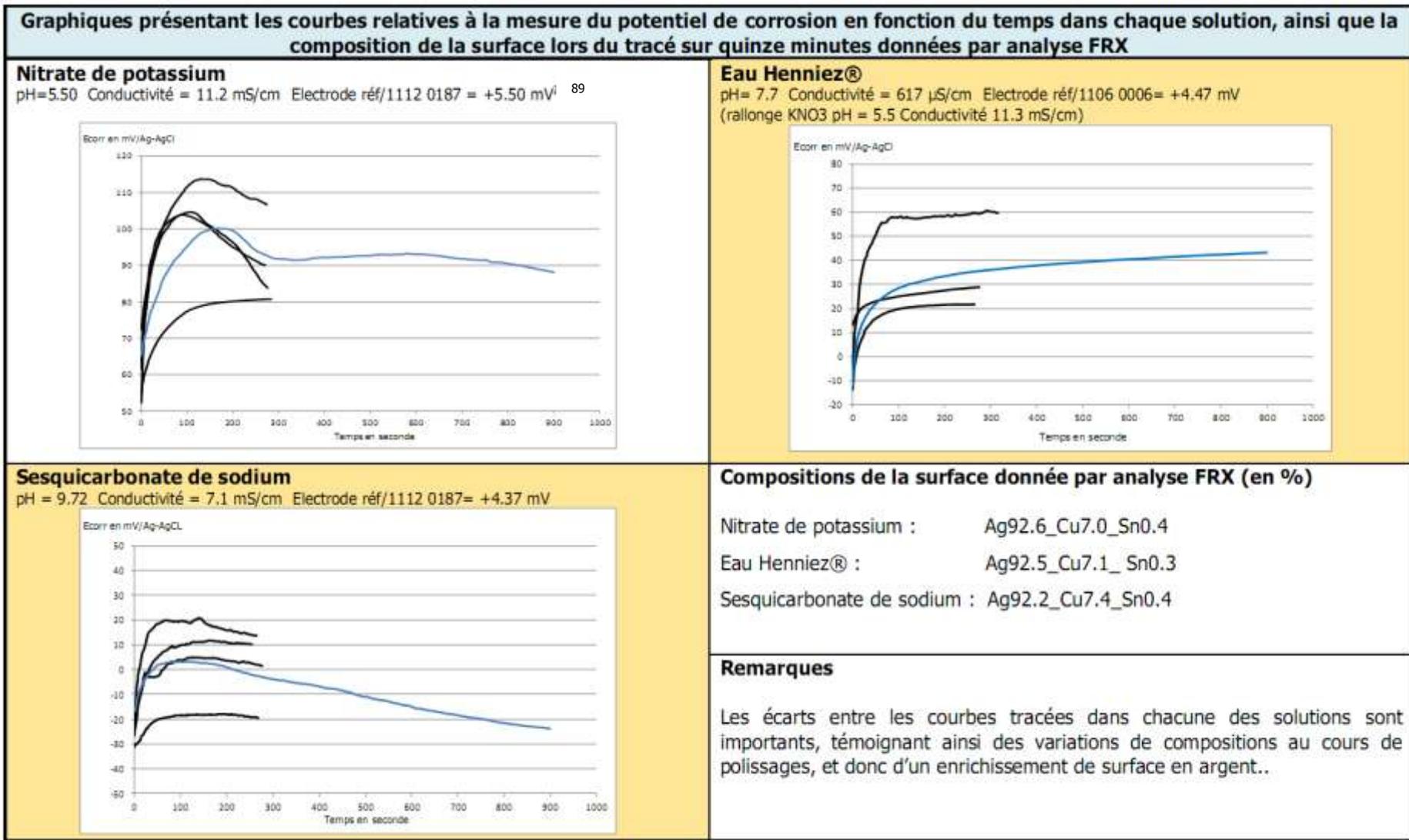
La limite de l'outil vient du fait que les courbes obtenues dans les trois solutions pour chaque alliage de référence sont proches les unes des autres, alors que leur composition est différente. Ceci rend l'interprétation des résultats pour un alliage inconnu difficile. De plus, les alliages ont tout de même des compositions proches les unes des autres. Ceci peut donc interférer dans les résultats.

Il permet cependant de distinguer un alliage avec un pourcentage de cuivre faible (<4%) d'un autre avec une teneur plus élevée. Nous reviendrons sur ce point plus loin dans la synthèse.

Figure 17 : Fiche de résultat du test en vu de la détermination de la composition de l'objet 1Fr CHF 1943

1 Fr CHF 1943 DW	
Caractéristiques	
Provenance	Datation
Appartient à Denise Witschard	1943
Dimensions en mm	Enrichissement de surface
Diamètre : 23 Hauteur : 1	La surface est blanchie et donc enrichie.
Technique de mise en forme	Poinçon
Tôle laminée, découpée, blanchie, frappée et recuite	Aucun poinçon mais les pièces de 1Fr CHF sont titrées à 835 millièmes ⁸⁸
Photo de l'échantillon	Photo de la zone analysée
	

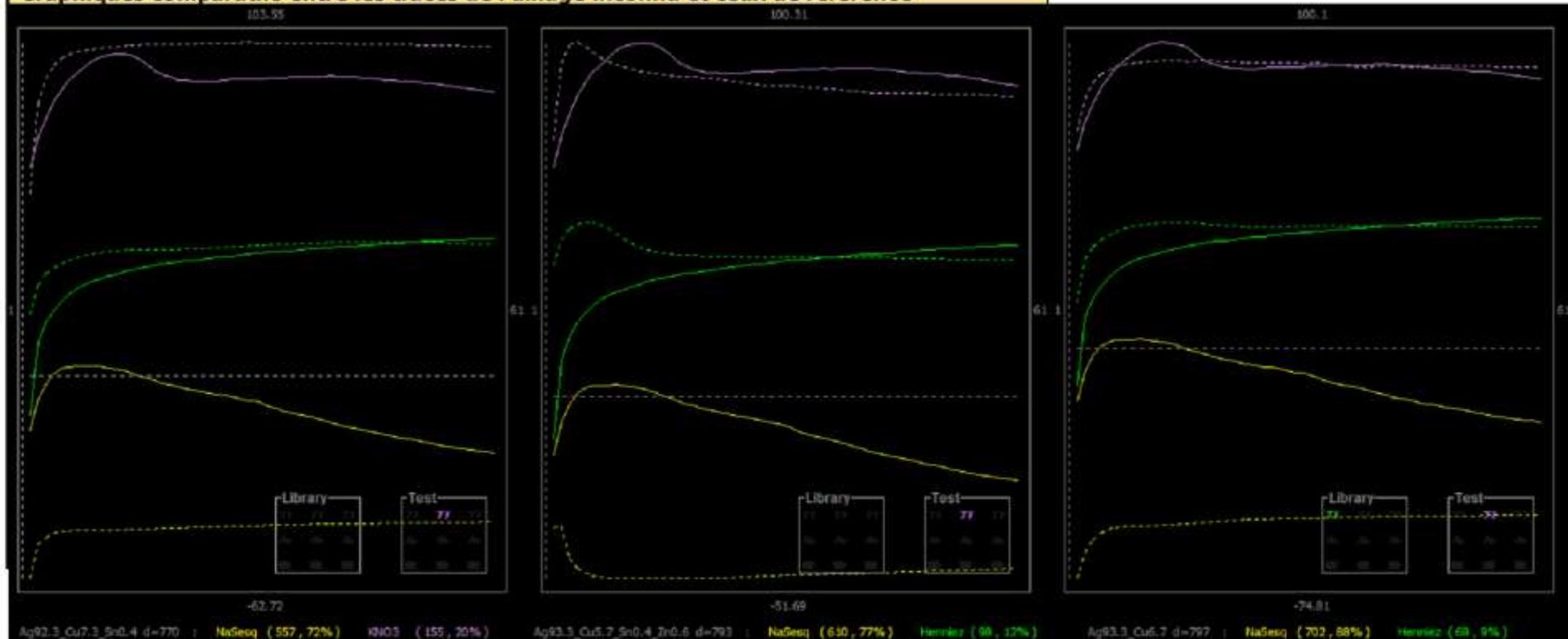
⁹¹ Wikipédia [en ligne]c.



⁹² Cette valeur correspond à la différence mesurée entre l'électrode de référence et celle utilisée pour effectuer les mesures de potentiel.

Résultats du test de l'échantillon en vu de la détermination de sa composition			
Résultats 1 : A partir du calcul de la distance entre les différents tracés		Résultats 2 : A partir de la visualisation de la comparaison entre les tracés	Discussion
<i>Composition de référence</i>	<i>Distance entre les tracés</i>	<i>Composition de référence</i>	Les résultats obtenus par analyse CLAMTEC, quelque soit la méthode révèle une composition proche de celle donnée par mesures FRX. Rappelons que cette dernière donne une composition moyenne de Ag92.4_Cu7.2_Sn0.4.
Ag92.3_Cu7.3_Sn0.4	770 (médiocre)	Ag92.3_Cu7.3_Sn0.4	
Ag93.3_Cu5.7_Sn0.4_Zn0.6	793 (médiocre)	Ag93.3_Cu6.7	
Ag93.3_Cu6.7	797 (médiocre)	Ag93.3_Cu5.7_Sn0.4_Zn0.6	L'enrichissement de surface dans ce cas précis, n'interfère pas avec les résultats.

Graphiques comparatifs entre les tracés de l'alliage inconnu et ceux de référence



2. MESURES ÉLECTROCHIMIQUES SUR QUELQUES ÉLÉMENTS D'OBJETS DU TRÉSOR DE L'ABBAYE DE SAINT-MAURICE D'AGAUNE

Ce travail s'intégrant dans un projet de recherche associé à l'Abbaye de Saint Maurice d'Agaune, nous avons pu tester l'outil CLAMTEC et la Base de Données des alliages argentifères sur différents éléments d'un objet faisant parti du Trésor de l'Abbaye. Ceci montre une application possible de cet outil dans le cas d'objets faisant parti du patrimoine.

L'objet sur lequel nous portons notre attention est une statue équestre reliquaire de Saint Maurice, datant de 1577⁹³. Des mesures CLAMTEC et par FRX ont été effectuées au niveau du caparaçon arrière gauche et du socle. Tout comme pour les cas précédents, nous les avons comparées aux tracés des alliages de références, par l'intermédiaire du logiciel DiscoveryMat©. Les résultats sont donnés en annexe 14, p.217. Si les compositions proposées par le logiciel sont proches de celles fournies par FRX, en revanche les distances entre les tracés des éléments de la statue et ceux des alliages de références sont très importantes. Nous pouvons donc nous interroger sur la fiabilité de ces résultats. Ceux-ci témoignent tout de même de la présence d'or et de plomb dans l'alliage. De ce fait, cet outil permettrait de mettre en évidence ces éléments qui modifient le comportement du potentiel de corrosion en l'augmentant de façon importante.

3. ÉTUDE DE L'ENRICHISSEMENT DE SURFACE EN ARGENT

3.1 Examen d'un échantillon : Analyses par FRX, en microscopie optique en fond clair et en microscopie à balayage électronique

Afin de comprendre plus en détail, la microstructure d'objets comportant un enrichissement de surface en argent dans les alliages argent-cuivre, une étude de trois échantillons provenant chacun d'objets différents (1Fr CHF 1920 et 1943 et Objet DW) et présentant ce type de phénomène révélé par l'analyse de surface au cours de dix polissages successifs par FRX, fut réalisée avec Stéphane Ramseyer à l'Institut des Microtechnologies Appliquées Néode de la HEI Arc. Celle-ci consiste en examen sous microscope optique en champs clair puis sous microscope électronique à balayage (MEB) suivie par une analyse élémentaire par spectroscopie en énergie dispersive (EDS) (A15, p.223). Nous porterons ici notre attention sur l'objet DW. L'étude consacrée à la pièce de 1920 est exposée en annexe 16, p.228. Ce point sera plus largement développé lors de la soutenance, raison pour laquelle nous ne traiterons pas de la pièce de 1943. Il s'agit ici d'un résumé des résultats.

⁹³ Informations transmises par Mme Witschard, conservatrice-restauratrice de métal, Atelier de restauration de l'Abbaye de Saint-Maurice d'Agaune (VS), par mail, le 27 juin 2012.

L'objet DW (Photo 10) a été mis en forme par coulage, puis martelé, recuit et déroché* un certain nombre de fois. Ainsi il ne serait pas étonnant de relever un enrichissement de surface en argent.

Nous avons dans un premier temps réalisé une campagne de mesure par analyses FRX au cours de dix polissages de la surface de cet échantillon. Celle-ci révèle des variations importantes de composition témoignant de l'hétérogénéité du matériau. Le pourcentage en argent varie de près de 1% entre le premier et le dernier polissage (Tab.8). Ce sont ces résultats qui nous ont laissés soupçonner la présence d'une couche distincte en surface.



Photo 10 : Objet DW

Tableau 8 : Série de mesures au cours de dix polissages successifs par analyse FRX

Polissage	Argent	Cuivre	Étain
1	96.56	2.94	0.45
	96.57	2.95	0.44
2	96.17	3.30	0.47
	96.24	3.28	0.44
3	96.75	2.79	0.43
	96.70	2.78	0.47
4	96.79	2.71	0.47
	96.47	3.02	0.45
5	96.36	3.18	0.41
	96.42	3.25	0.38
6	96.37	3.16	0.42
	96.83	2.74	0.40
7	96.78	2.73	0.45
	96.75	2.80	0.41
8	96.64	2.91	0.42
	96.72	2.87	0.37
9	96.72	2.84	0.39
	96.71	2.80	0.45
10	96.72	2.78	0.46
	96.81	2.72	0.43
Variations maximales	96.58	2.90	0.47
	96.65	2.85	0.46
	96.60	2.88	0.48
	97.14	2.44	0.40
	97.11	2.45	0.42
	96.99	2.50	0.49

Une observation sous microscope optique en champ clair révèle que la structure à cœur de cet objet n'a pas subi de déformation due à des traitements mécaniques, et est typique des ouvrages coulés : la phase eutectique est visible sous forme de lamelles orientées dans la longueur de l'échantillon, au sein d'une matrice proeutectique (Photo 11). La couche externe témoigne d'un travail de martelage et de revenu par la présence de grains (Photo 12). Celle-ci est plutôt régulière sur la longueur de l'objet et atteint environ 50µm.

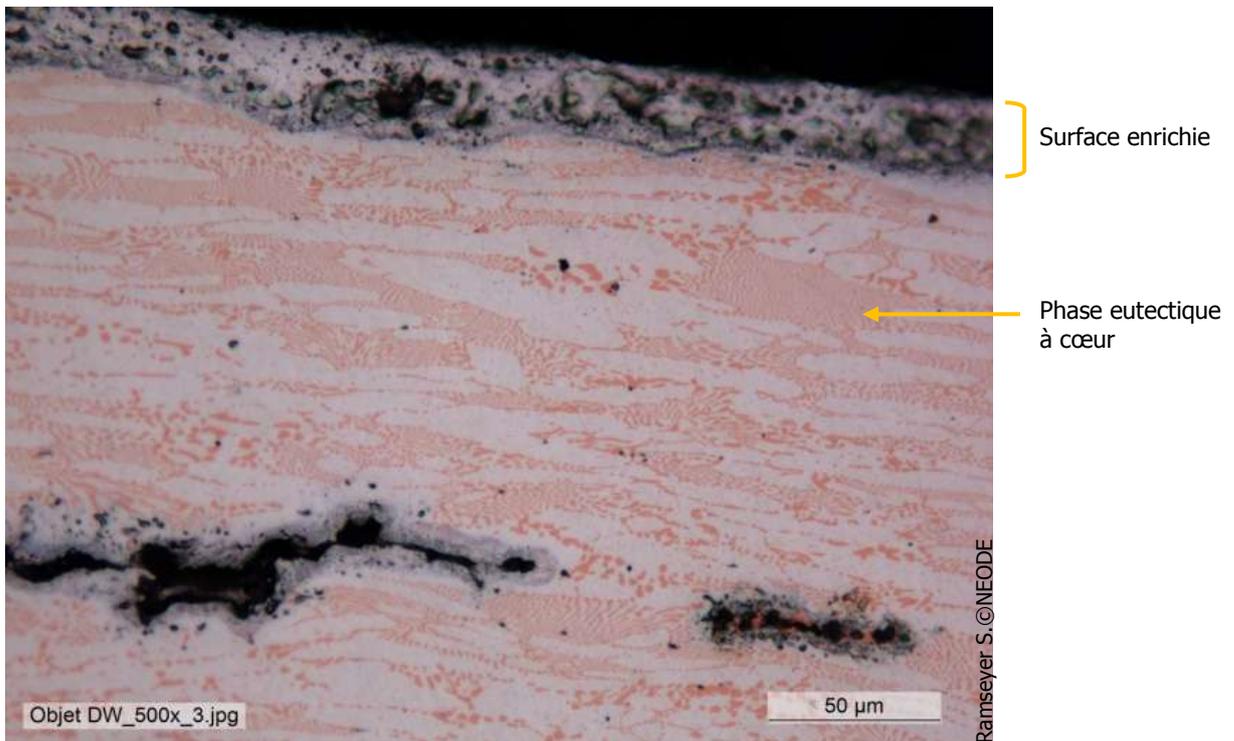


Photo 11 : Surface de l'objet sous microscope optique en champ clair

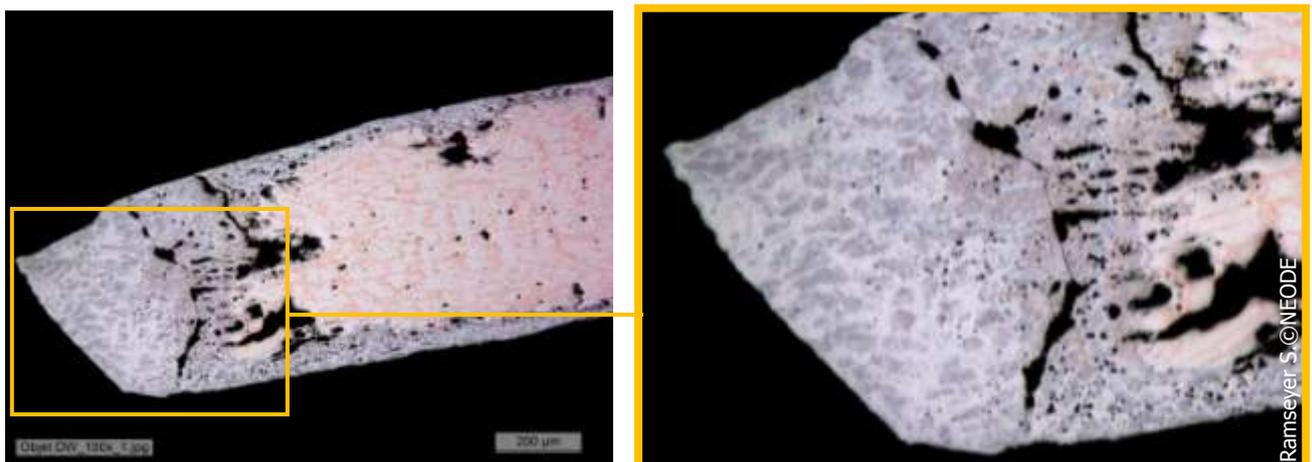


Photo 12 : Présence de grains au niveau de la surface enrichie sous microscope optique en champ clair (à droite, vision grossie de la partie encadrée)

Une analyse par SDE associée au MEB montre une différence de composition entre le centre (85%Ag et 15% Cu) et la couche superficielle de l'objet (97% Ag et 3% Cu), en accord avec les résultats trouvés par analyse XRF (environ 96.6% Ag) (les spectres d'analyse sont visibles en annexe

17, p.233). À cœur, dans une matrice riche en argent (94%), sont visibles des structures de formes allongées et regroupées, constituant une phase riche en cuivre (91%). Une phase riche en argent, avec des inclusions globulaires inférieures à $2\mu\text{m}$ dans la plupart des cas, mais également de plus grandes dimensions est remarquable au niveau de la couche superficielle (Photo 13). Ces points correspondent vraisemblablement à des oxydes de cuivre. Ceux-ci peuvent provenir des gaz qui s'échappent du métal au moment de la coulée, et qui entraîne une corrosion.

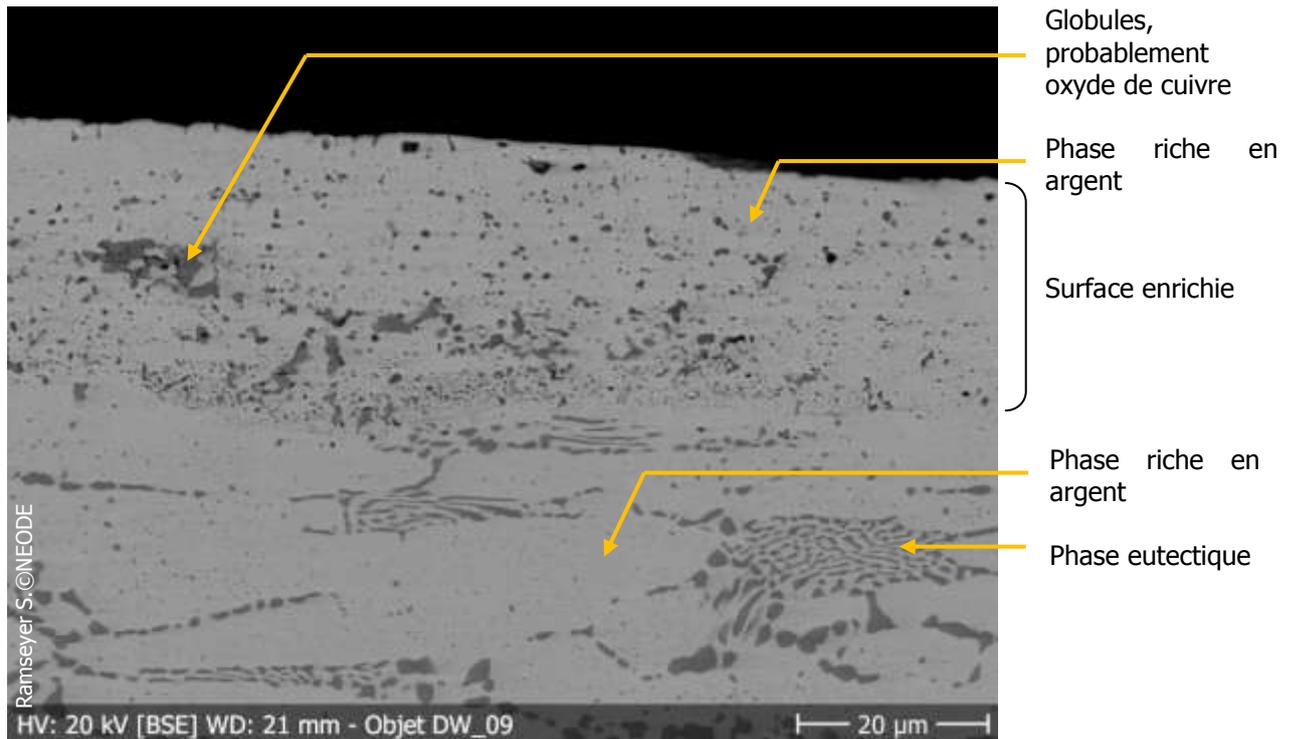


Photo 13 : Phases visibles sous MEB, mode BSE, au niveau du cœur et de la surface de la pièce

En outre l'étude de la ligne de composition réalisée au niveau d'une zone en bon état (absence de fissure, et de porosité) sur une longueur de $70\mu\text{m}$ révèle une couche de surface d'environ $30\mu\text{m}$. La teneur en argent est supérieure à 95% au niveau de la zone claire, tandis que l'on peut distinguer des structures de taille plus réduite dont le pourcentage en cuivre de l'ordre de 90% (Fig.14). Au centre de l'objet, les phases proeutectiques ont une composition relativement stable, riche en argent (supérieure à 90%). Les fluctuations de composition visibles sont dues à des changements de phases. Si la composition pour ces structures sombres n'est pas clairement déterminée, elles devraient théoriquement contenir 72% d'argent (alliage eutectique). Ajoutons finalement que, l'interface entre la couche de surface et le cœur de l'objet, est marquée par la présence d'oxyde de cuivre. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse suivante : les traitements mécaniques et thermiques ont favorisé la diffusion de l'oxygène vers le cœur du matériau et celui du cuivre en direction de la surface, entraînant ainsi un phénomène de corrosion sélective du cuivre. Si une partie des oxydes a été retirée

de la surface par traitement, les produits de corrosion situés plus en profondeur ne l'ont pas été. De plus ce processus d'oxydation du cuivre au cœur du matériau par corrosion préférentielle, et ce à la suite des traitements appliqués, doit également participer à la présence de ceux-ci au niveau de l'interface.

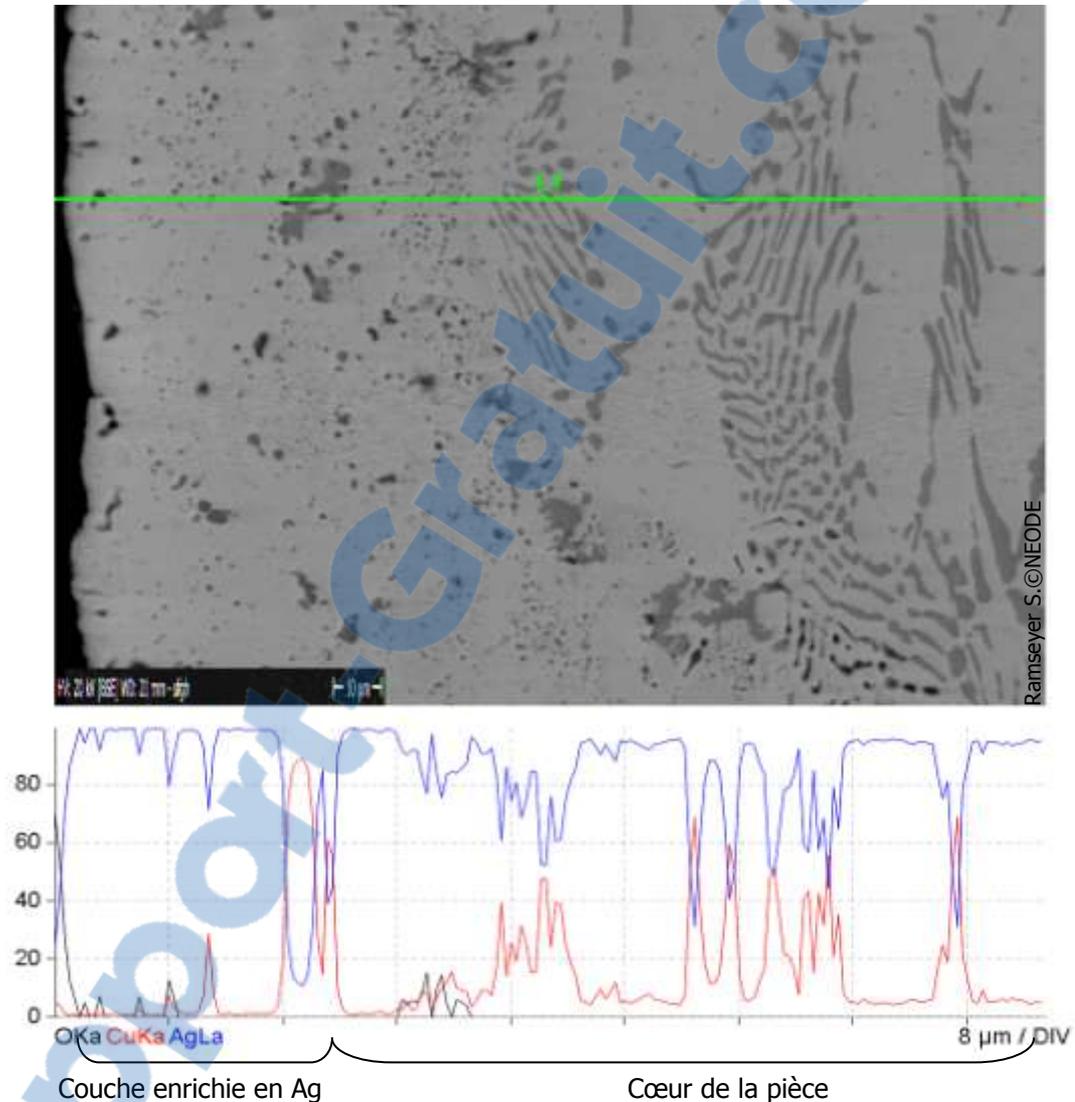


Figure 18 : Ligne de composition réalisée sur l'objet DW, cliché sous MEB, mode BSE

3.2 Mesures CLAMTEC de l'Objet DW

Plusieurs mesures CLAMTEC ont été effectuées sur cet objet. L'influence de l'enrichissement se manifeste par le manque de reproductibilité des résultats. Les valeurs générales du potentiel de corrosion en fonction du temps obtenues tendent à décroître au fur et à mesure des polissages successifs, dans chacune des solutions (Fig.19, 20 et 21)

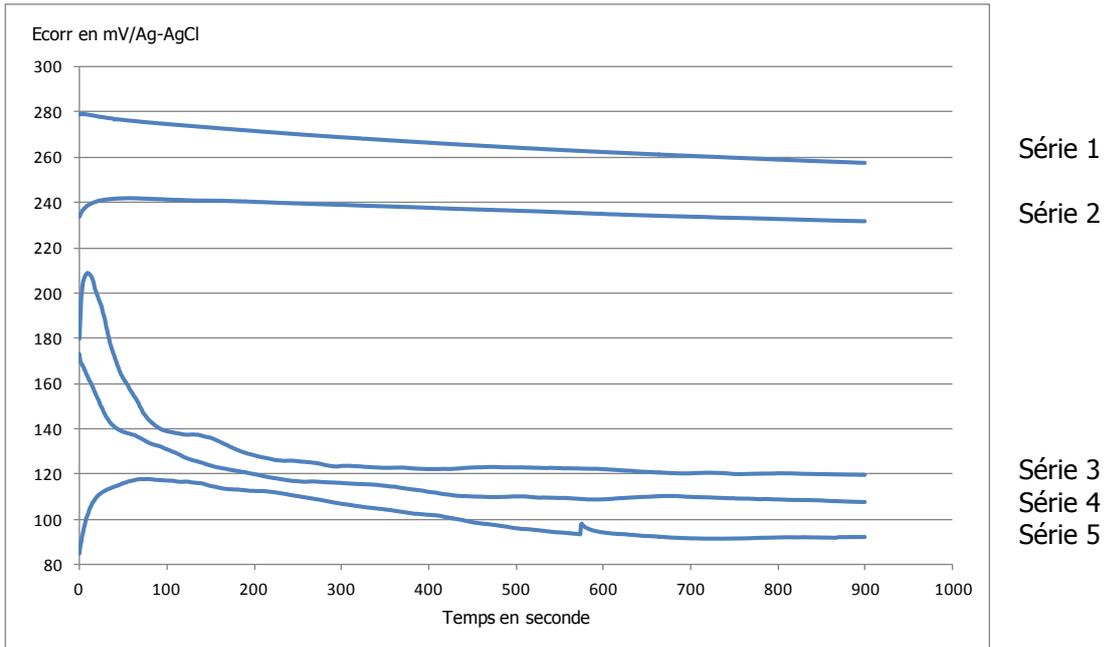


Figure 19 : Graphique présentant les différentes courbes sur quinze minutes du potentiel de corrosion en fonction du temps en présence de nitrate de potassium, lors de série de polissages successifs

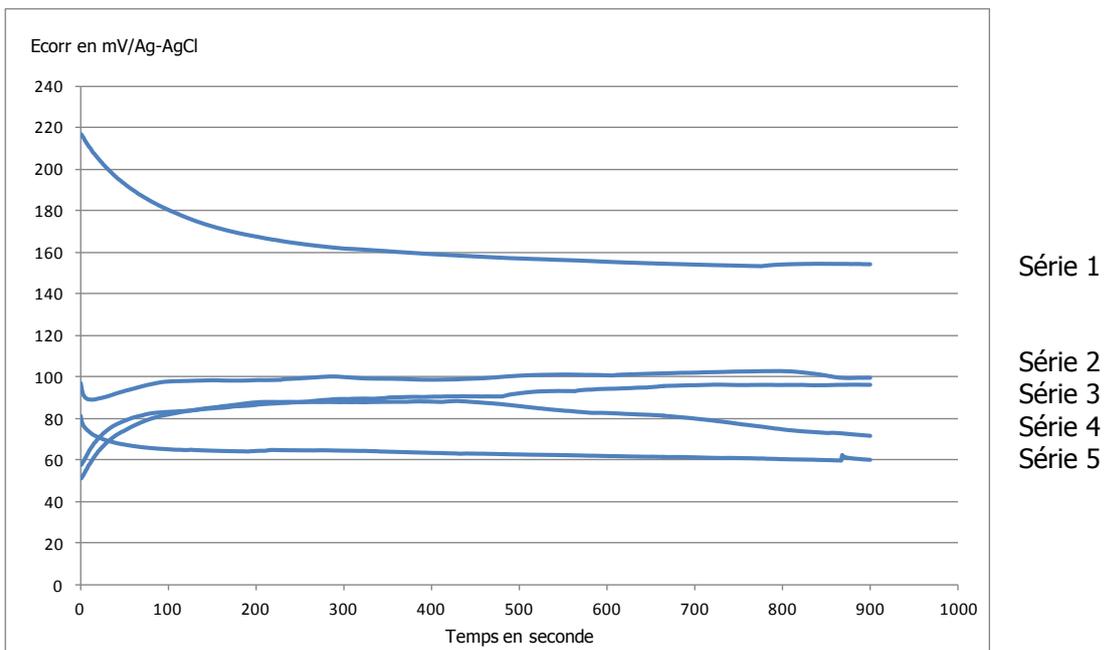


Figure 20 : Graphique présentant les différentes courbes sur quinze minutes du potentiel de corrosion en fonction du temps en présence d'eau Henniez®, lors de série de polissages successifs

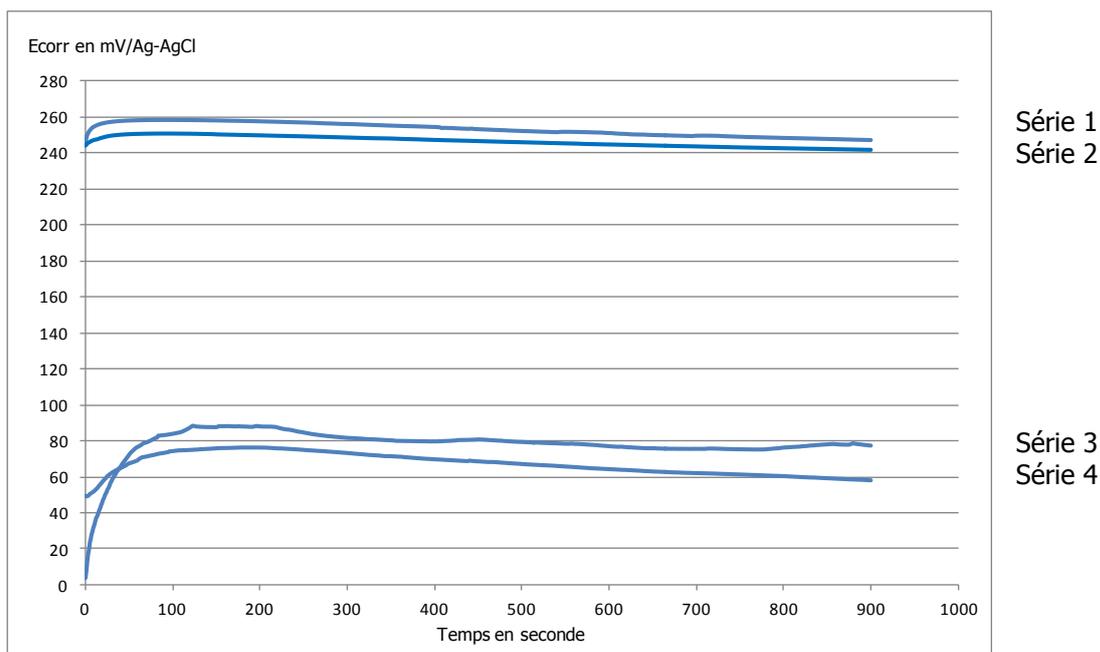


Figure 21 : Graphique présentant les différentes courbes sur quinze minutes du potentiel de corrosion en fonction du temps en présence de sesquicarbonate de sodium, lors de série de polissages successifs

Certaines remarques doivent être soulevées. En effet, nous avons noté que les alliages contenant entre 0 et 3% de cuivre, voyaient les valeurs de E_{corr} augmenter en même temps que le pourcentage de cuivre en présence d'eau Henniez®. Or dans ce cas précis plus les polissages se poursuivent et plus les valeurs diminuent. Cela signifierait donc que, si nos observations faites plus haut sont avérées, la proportion de cuivre diminue au cours des polissages et que par conséquent plus on se trouve vers la surface et plus il y a de cuivre issu de sa diffusion. Pourtant en toute logique, en présence de nitrate de potassium, pour ce type d'alliage, plus la proportion en cuivre augmente et plus le potentiel diminue, ce qui est ici le cas. Nous devons par conséquent être en présence d'un matériau particulièrement hétérogène.

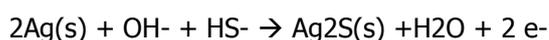
3.3 Limites de l'outil CLAMTEC

Dans la cadre de mesure CLAMTEC effectuées sur un objet dont la surface est enrichie en argent, cet outil présente certaines limites. En effet, il fut à l'origine développé pour des pièces dont la composition n'évoluait pas ou très peu au cours de polissages et ne tenant donc pas compte des écarts de composition. De ce fait chaque tracé correspondait à un pourcentage précis en chacun des éléments. Or comme nous avons pu le constater lors de notre étude, la composition varie au cours de polissages. Il est donc difficile de relier les tracés obtenus à ceux des références dont la composition est stable.

4. IMPACT DES PRODUITS DE CORROSION SOUFRÉS DANS LES RÉSULTATS DONNÉS PAR L'OUTIL

4.1 Description des produits de corrosion soufrés

L'argent, ainsi que ses alliages à base de cuivre, sont sensibles aux composés sulfureux, à l'exemple de gaz « *en état d'oxydation réduit (p.ex. sulfure d'hydrogène, sulfure de carbone) ou à du soufre élémentaire*⁹⁴ ». Celui-ci réagit avec l'argent et le cuivre en donnant lieu à des produits de corrosion soufrés de type acanthite (α -Ag₂S), stable à température ambiante. Le mécanisme de formation du ternissement consiste en premier lieu en la formation d'un film d'oxyde. Les atomes instables de la surface capturent l'oxygène présent dans l'air. Si une molécule de soufre réduit se trouve à proximité, une nouvelle réaction se produit conduisant à des liaisons de surface entre l'argent et le soufre plus stable que l'oxygène, et libérant une molécule d'eau. Ce processus est accéléré en présence d'une humidité relative élevée. L'équation de la réaction de corrosion en présence de sulfure d'hydrogène (le plus fréquent) est la suivante :



Il est à noter que celle-ci se déroule lorsque la concentration en sulfure d'hydrogène est très basse, de l'ordre de quelques parties par trillion, ce qui correspond à une concentration inférieure à celle que l'on trouve habituellement en milieu intérieur. Cette couche de corrosion prend des couleurs différentes en fonction de son épaisseur. Ainsi, elle est invisible si elle est inférieure à 10 nm, colorée « *à cause de la formation de teintes de polarisation*⁹⁵ » entre 10 et 100 nm, et noire, lorsqu'elle dépasse les 100 nm. Cette couche de surface agit également comme une barrière ralentissant les réactions ultérieures de ternissement⁹⁶.

4.2 Impact dans les mesures

4.2.1 Objectif

Nous avons cherché à étudier dans quelle mesure la présence de produits de corrosion soufrés avaient une influence dans les mesures CLAMTEC. Pour cela, nous avons réalisé une étude comparative entre des parties polies et ternies de la statue équestre reliquaire de Saint Maurice du Trésor de l'Abbaye de Saint Maurice. L'objectif est de montrer l'influence des produits de corrosion soufrés influencent les mesures CLAMTEC.

⁹⁴ Selwyn, 2004, p.149.

⁹⁵ Ibidem, p.150

⁹⁶ Traduit de Doménech-Carbó *et al*, 2009, p.132.

4.2.2 Protocole

Des mesures CLAMTEC ont été réalisées sur le socle et le caparaçon arrière de la statue équestre reliquaire (Photo 14 à 17), en premier lieu sur une surface polie, puis dans un second temps sur une surface ternie. Nous avons pris soin dans le cas des secondes mesures de changer de point de contact de la goutte d'électrolyte, lors de chaque relevé des valeurs du potentiel, afin d'avoir toujours le même type de surface analysée.



©Atelier de restauration de l'Abbaye de Saint Maurice

Photo 15 : Photo générale de la Statue reliquaire de Saint Maurice à cheval



Photo 14 : Photo du socle de la statue, analysé en tant que surface polie et non polie



Photo 17 : Photo du caparaçon arrière de la statue, analysé en tant que surface polie

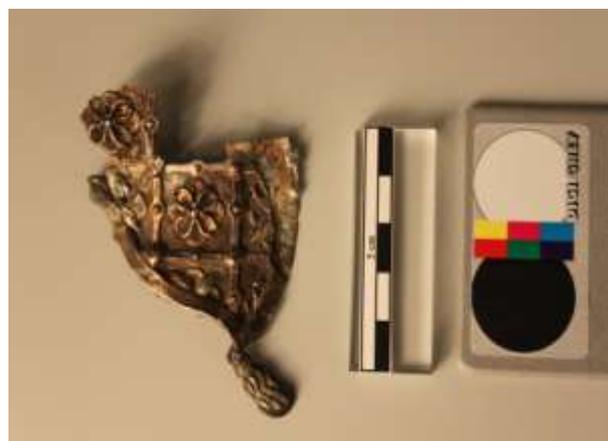


Photo 16: Photo d'un morceau du caparaçon arrière, analysé en tant que surface non polie

4.2.3 Résultats

Les résultats sont présentés sous la forme de graphiques des valeurs du potentiel de corrosion en mV par rapport à l'électrode de référence Ag-AgCl, en fonction du temps, pour les trois électrolytes utilisés (Fig22, 23 et 24)

Figure 22 : Graphique présentant les mesures CLAMTEC du socle de la Statue équestre de Saint Maurice sur les parties polies et ternies

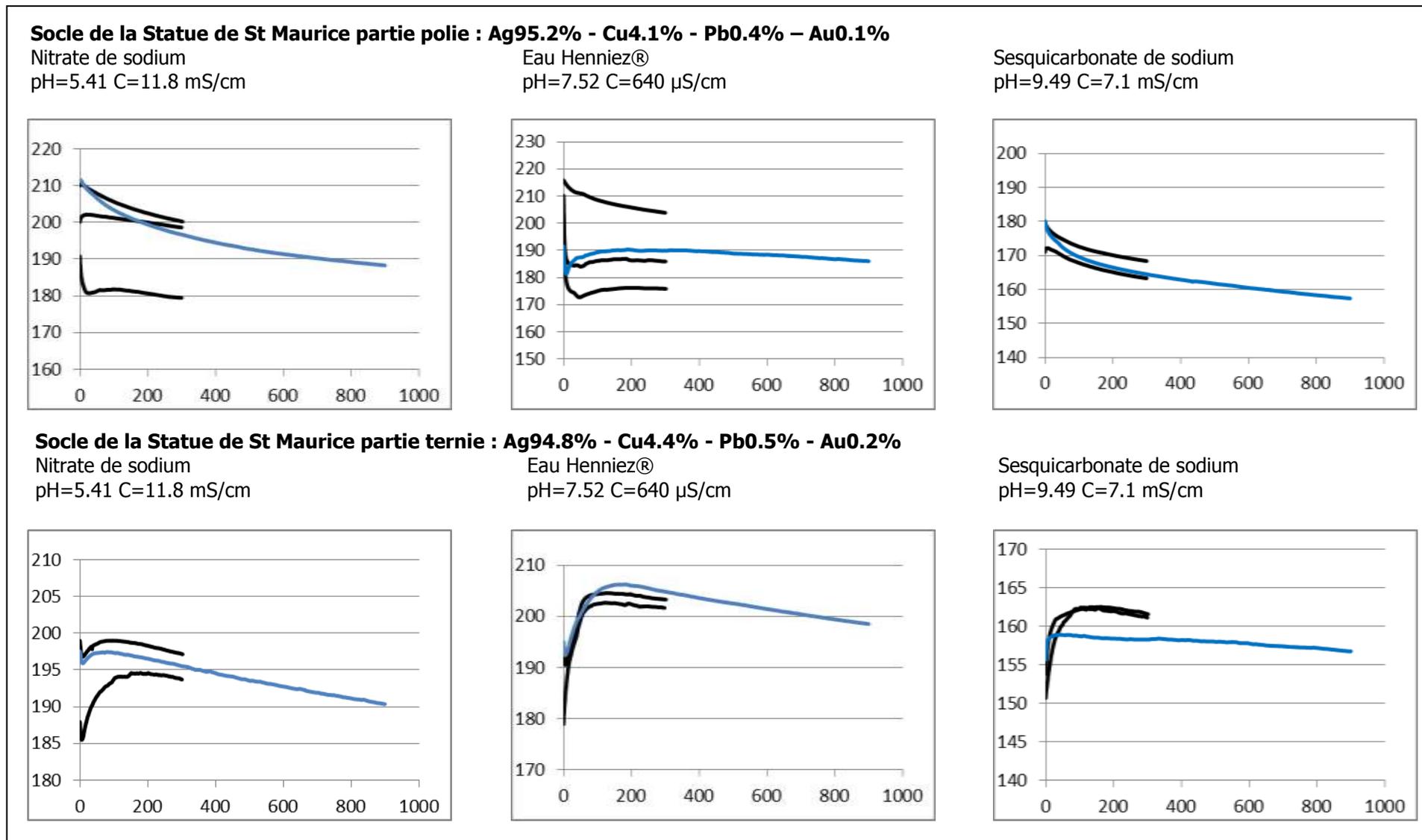


Figure 23 : Graphique présentant les mesures CLAMTEC du caparaçon arrière de la statue de Saint Maurice à cheval sur les parties polies et ternies

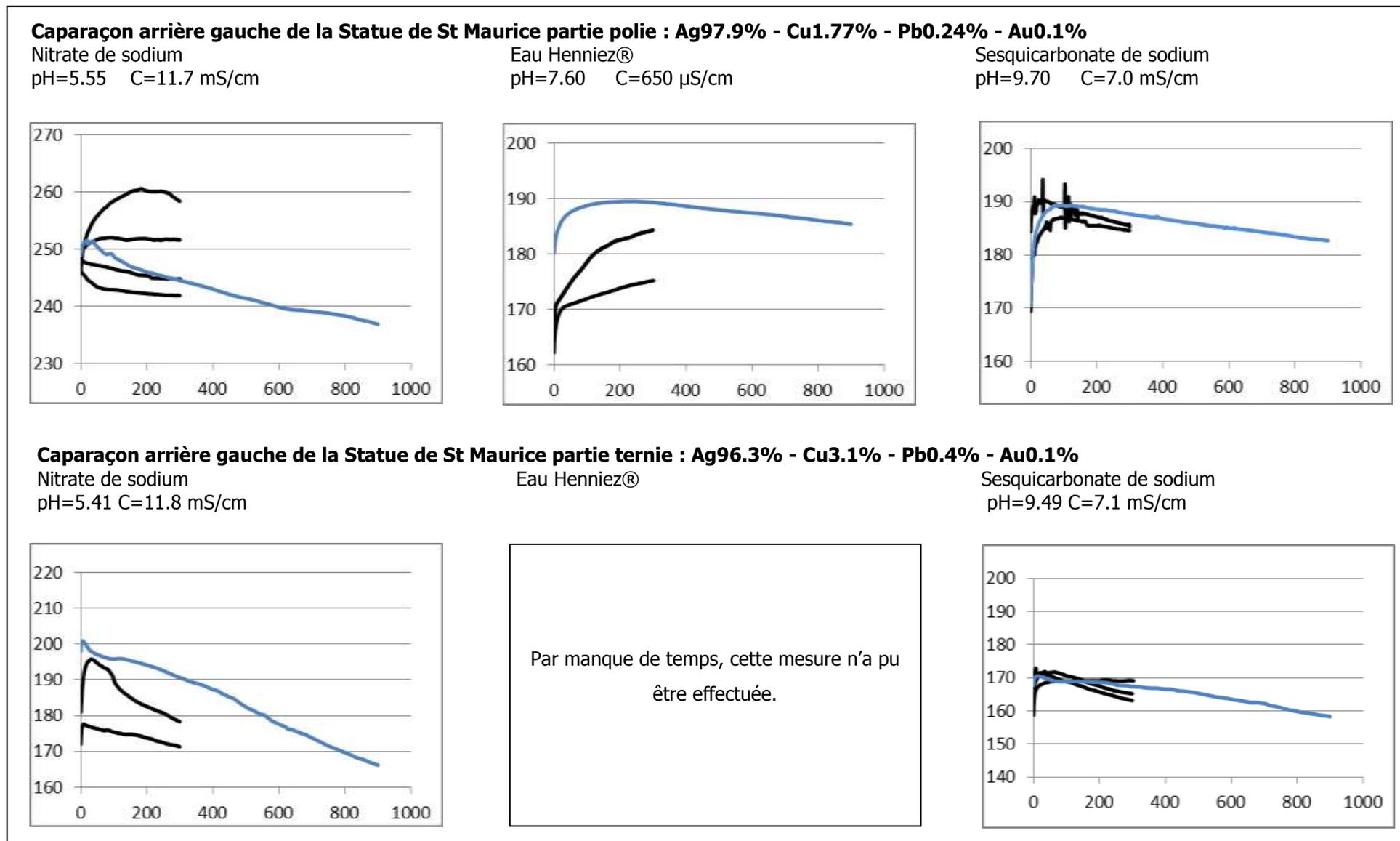
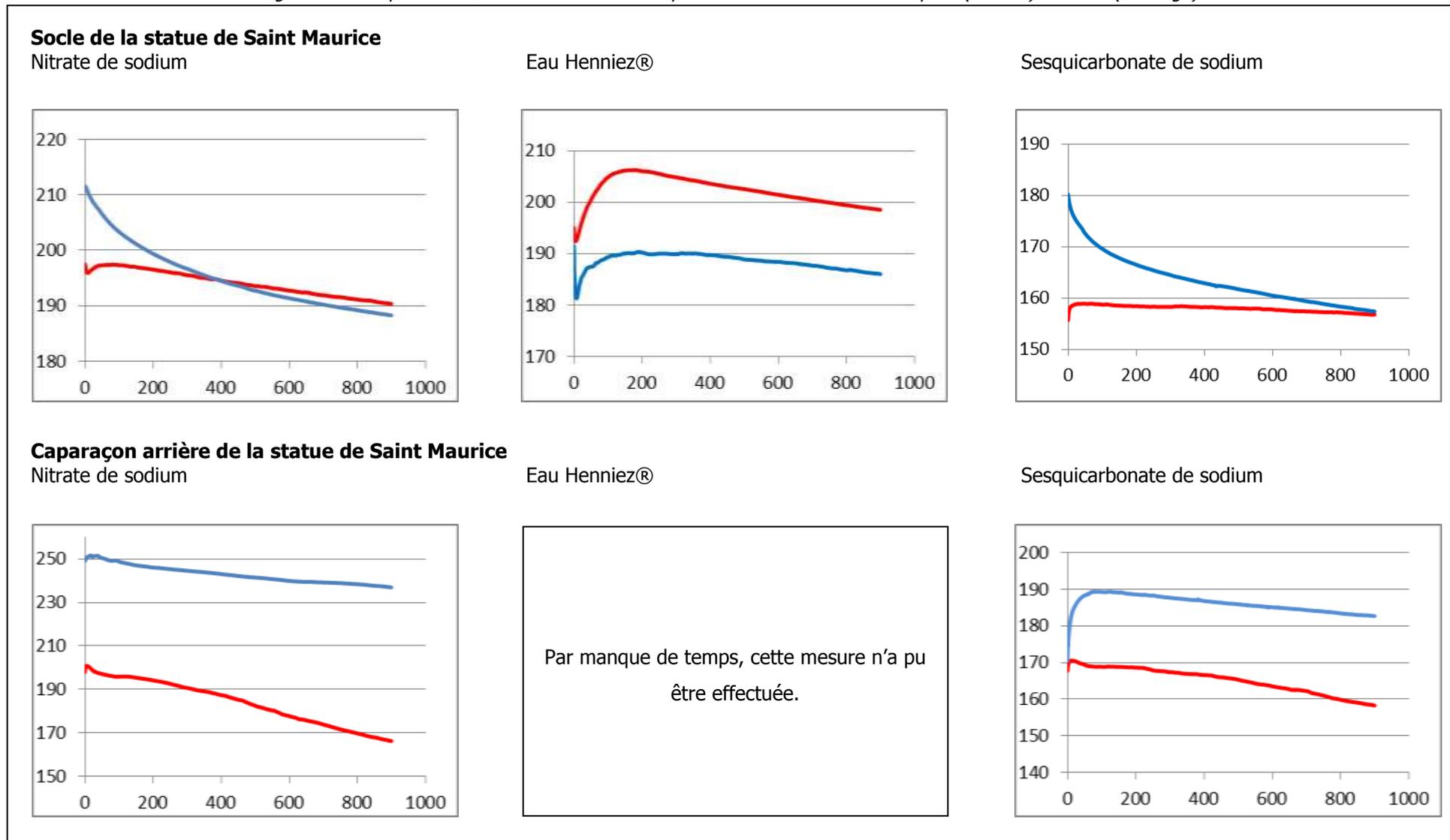


Figure 24 : Comparaison des valeurs obtenues sur quinze minutes entre la surface polie (en bleu) et ternie (en rouge)



4.2.4 Discussion

Remarques générales

Quelque soit la partie de la statue concernée, la surface ternie est enrichie en cuivre. Ceci est dû à la corrosion préférentielle de ce dernier migrant en surface et qui n'a pas été retiré par abrasion, ou autres technique. Le potentiel de corrosion de la surface ternie prend des valeurs inférieures à celles de la surface polie.

Étude du socle de la statue de Saint Maurice

Au niveau de la surface polie, les valeurs de Ecorr sont élevées et reproductibles (Photo 18). Ceci est comme nous l'avions déjà pu le remarquer sans doute dû à la présence d'or. De plus, celles-ci ont tendance à décroître dans les trois solutions, mais de façon plus restreinte dans le cas de l'eau Henniez®.

Dans le cas de la surface ternie, pour les trois solutions, les valeurs du potentiel commencent par croître, puis diminuent et sont plus reproductibles qu'au niveau de la surface polie.

En comparant les courbes obtenues sur quinze minutes dans les trois solutions, nous remarquons que quelque soit l'électrolyte, le potentiel de corrosion tend à prendre les mêmes valeurs au cours du temps, que la surface soit ternie ou non. Les compositions de la surface ternie et polie étant proche, ceci peut expliquer le phénomène.

Étude du caparaçon arrière gauche de la statue de Saint Maurice

Les valeurs de Ecorr sont proches de celles du socle. Les compositions sont en effet voisines. Elles sont également plus reproductibles dans le cas de la surface ternie que polie (Photo 19).

Au niveau des courbes, nous retrouvons des tendances similaires à celles du socle.

Nous notons également que le relief présent à la surface du caparaçon a peu d'influence dans les mesures du potentiel de corrosion .

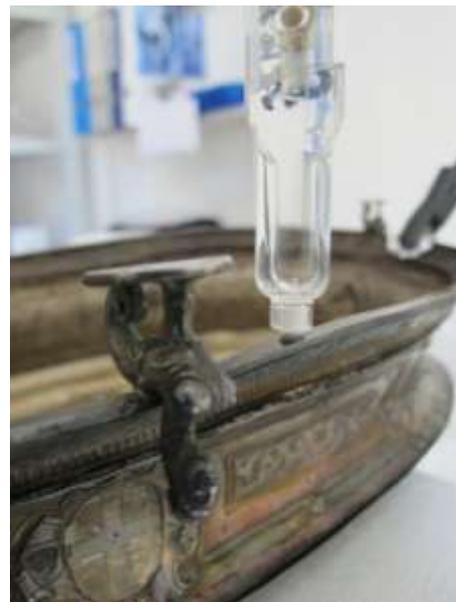


Photo 18 : Mesure CLAMTEC au niveau de la surface ternie du socle de la statue équestre de Saint Maurice



Photo 19 : Mesure CLAMTEC au niveau de la surface ternie du caparaçon arrière de la statue équestre de Saint Maurice

En comparant les courbes obtenues sur quinze minutes au niveau de la surface polie et ternie, dans les différents électrolytes, nous remarquons que les courbes présentent les mêmes tendances. La différence entre les valeurs de E_{corr} entre la surface ternie et polie est plus importantes au niveau du caparaçon que dans le cas du socle. Celle-ci étant de 20 à 50 mV suivant la solution. Ceci est dû au fait que la composition entre la surface polie et ternie varie plus dans le cas du caparaçon que dans celui du socle. Néanmoins, nous devons émettre quelques réserves. En effet, toujours en comparant les courbes relatives aux mesures sur quinze minutes dans les différentes solutions, nous notons que les valeurs de E_{corr} dans le cas de la surface ternie, sont relativement proches pour les deux alliages. Dans ce cas n'analysons-nous pas ce ternissement, qui quelque soit l'alliage est de même composition, ce qui expliquerait pourquoi les résultats sont proches. En d'autres termes, pour n'importe quel alliage les mesures CLAMTEC d'une surface ternie seraient les mêmes.

4.2.5 Conclusion

Par cette étude, nous pouvons remarquer que les produits de corrosion soufrés ont une influence moindre par rapport à ce que nous pouvions nous attendre. Ainsi les mesures CLAMTEC pourraient être effectuées directement sur une surface ternie. Pour cela, il faudrait néanmoins suivre un certain protocole. L'idéal serait de polir une surface afin de mesurer la composition de celle-ci et de la comparer à celle de la surface ternie. Si les résultats sont proches alors les mesures CLAMTEC pourraient être faites sur la surface ternie, et seraient représentatives d'une surface polie. Il reste cependant un point à soulever. En effet, nous avons vu dans le cas du caparaçon que les courbes présentaient des tendances similaires, mais que celles-ci avaient tout de même des valeurs un peu éloignées. L'écart de composition à partir duquel les valeurs commencent à s'éloigner doit être déterminé, autrement dit, à partir de quelle variation de composition les mesures de E_{corr} sont différentes de plus de 10 mV (tolérance de reproductibilité) entre la surface ternie et polie.

Il reste cependant que cette étude concerne seulement deux éléments différents. Il serait donc nécessaire de la poursuivre avec de nouvelles mesures sur d'autres objets, pour voir si les tendances observées au niveau de la statue se vérifient sur d'autres pièces. De plus, il serait intéressant de voir dans quelle mesure l'épaisseur de la surface ternie influence les valeurs de potentiel de corrosion.

Si le ternissement n'a pas d'influence sur les mesures CLAMTEC, cela signifierait une nouvelle avancée pour l'outil. En effet, dans le cas de l'argent, il ne serait plus nécessaire de polir la surface à analyser, ce qui représente un point positif pour les objets du patrimoine.

SYNTHESE ET DISCUSSION

Au terme de l'extension de la Base de Données CLAMTEC aux alliages argentifères et de son utilisation lors de différents tests, certaines conclusions ont pu être formulées et sont résumées ci-après.

Au terme de ce projet, il est avéré que l'outil CLAMTEC est particulièrement adapté à un usage en conservation-restauration. En effet, son emploi est aisé et seules quelques séances de prises de mesures suffisent à la maîtrise de l'outil. Une interprétation critique des résultats et une connaissance préalable de l'objet étudié sont toutefois nécessaires. En effet, si l'outil CLAMTEC affirme que celui-ci est fait d'argent pur, cela doit éveiller les soupçons de l'utilisateur, sachant que les pièces sont toujours faites d'un alliage.

Les tracés des matériaux de référence constituant la Base de Données sont reliés à la composition moyenne de l'alliage déterminée par XRF sur une épaisseur de 10 μ m, et non à celle de l'extrême surface. Par conséquent, il est nécessaire de garder en tête que lorsqu'on cherchera à déterminer la composition d'un alliage inconnu, l'outil CLAMTEC fournira des valeurs approximatives avec des concentrations moyennes sur 10 μ m. Une autre technique d'analyse, comme la spectroscopie de masse des ions secondaires, assurerait la connaissance de la composition de l'extrême surface mais est onéreuse.

L'outil CLAMTEC peut être utilisé sur les alliages d'argent afin de faire la distinction entre un matériau contenant entre 0 et environ 4% de cuivre, d'un autre dont le pourcentage de cet élément est supérieur à 4%. Ce manque de distinction entre les différents alliages est sans doute dû au choix des solutions utilisées. En effet, nous avons repris les trois électrolytes qui avaient été employés dans le cadre de l'étude des alliages cuivreux. Ce ne sont peut-être pas celles qui sont les plus judicieuses pour l'analyse des alliages argentifères. Par la suite, il serait nécessaire de déterminer des solutions qui permettraient une distinction entre des alliages de composition proche.

La présence d'or et de plomb dans un alliage peut être décelée à l'aide de cet outil, puisque le comportement de Ecorr est modifié par rapport à un matériau n'en contenant pas. Les valeurs prises au cours du temps sont largement supérieures dans le premier cas. Or la présence de ces éléments est caractéristiques des alliages du Moyen Âge. Cet outil permettrait donc de mettre en évidence ce type de matériau.

Dans le cas des alliages avec un enrichissement de surface en argent, les résultats n'étaient pas reproductibles. Certains tests ont cependant démontré qu'une composition proche de celle donnée par analyse FRX pouvait être fournie par l'outil CLAMTEC. Dans la mesure où il est question d'une analyse qualitative voir semi-quantitative, ces variations ne constituent pas forcément un problème car une idée des constituants est tout de même donnée. Les résultats obtenus pourraient également conduire à envisager la présence d'un enrichissement de surface, ce qui est dans ce cas un point positif.

Cependant, certains tests d'application de l'outil ont montré que l'on pouvait obtenir des résultats très éloignés de ceux donnés par FRX. Il est difficile de déterminer les causes de ces phénomènes. Cela peut provenir des mesures CLAMTEC, imprécises en raison des solutions utilisées ou d'un polissage inapproprié, pouvant causer un écrouissage de la surface et modifier les propriétés électrochimiques de l'alliage. Ainsi, les ions seront plus ou moins relâchés par le matériau⁹⁷. Si la surface de celui-ci est peu résistante à l'abrasion, ce phénomène peut influencer les mesures CLAMTEC. Les objets mis en forme industriellement par estampage et emboutissage (« Cuiller DW », « Cuiller RJE », « Objet matériau-thèque ») présentent de mauvaises correspondances entre les résultats par FRX et CLAMTEC, éventuellement en raison de leurs techniques de fabrication. La comparaison entre les résultats obtenus sur des objets mis en forme industriellement par estampage et emboutissage, et ceux obtenus sur des objets laminés, permettrait de voir si ces techniques de fabrication ont une influence sur les mesures CLAMTEC.

Une étude laisse par ailleurs à penser que le ternissement de surface a une influence limitée sur les mesures CLAMTEC, puisque les résultats sont proches, que la surface soit ternie ou polie. L'emploi de l'outil pourrait donc se faire sans polissage, mais entraînant une multiplication des zones de mesures.

⁹⁷ Informations transmises par M. Blatter, collaborateur, PX Services SA (La Chaux-de-Fonds), lors d'une visite, le 29 juin 2012, à la Haute Ecole de Conservation-restauration de Neuchâtel (Suisse).

CONCLUSION GENERALE

Réalisée en partenariat avec l'atelier de restauration de l'Abbaye de Saint-Maurice d'Agaune, la poursuite du projet de recherche CLAMTEC, débuté en 2008 par une équipe du pôle de Ra&D de la HE-Arc CR (Suisse) a conduit à la construction de Base de Données contenant aujourd'hui onze alliages argent-cuivre de référence. Différents tests menés sur des échantillons et des objets patrimoniaux ont montré que l'outil CLAMTEC permet une analyse qualitative et semi-quantitative des alliages. Si dans certains cas, l'analyse ne fut pas convaincante par des propositions de composition éloignée de celle donnée par une analyse par FRX, cet outil semble cependant particulièrement adapté à la détection de la présence d'or en surface. Il constituerait donc un outil, applicable notamment dans le domaine de l'orfèvrerie, permettant de mettre en évidence des objets datant du Moyen Âge. Une teneur d'environ 0.1% en or entraîne déjà des modifications importantes par rapport à un alliage de composition proche mais n'en contenant pas.

A travers ce travail, plusieurs techniques d'analyses ont pu être appréhendées : la fluorescence des rayons X, l'outil CLAMTEC et la spectrométrie en dispersion d'énergie couplée au microscope électronique à balayage. Seule l'outil CLAMTEC permet une analyse d'extrême surface, tandis que les autres concernent une épaisseur de plusieurs microns. L'avantage des deux premières est qu'elles demandent une préparation de surface limitée contrairement à la dernière (coupe et montage à l'aide de résine). Néanmoins, celle-ci assure une analyse de composition de structure plus réduite contrairement à la FRX et CLAMTEC, où la surface de mesures est plus importante. Enfin, seul l'outil CLAMTEC exige un équipement peu coûteux et donne des résultats rapides. Plus ceux-ci doivent être précis et plus l'analyse demande du temps.

Si certaines études ont soulevé plusieurs hypothèses, celles-ci peuvent être confirmées ou non par la poursuite de recherches. Nous avons émis l'idée que les phases en présence dans les alliages contenant plus de 6% de cuivre pouvaient influencer les mesures CLAMTEC. Afin d'affirmer ou réfuter ceci, un test pourrait consister en la réalisation de mesures CLAMTEC sur des alliages présentant ce type de composition. Seule six en avaient fait l'objet. De plus, toujours en relation avec la microstructure, il serait intéressant de vérifier l'influence de la présence de grains sous différents états de dégradation ou de dendrites, en faisant subir des traitements thermiques et mécaniques à l'échantillon. Pour cela, un alliage dans l'idéal coulé (présence de dendrites) ferait l'objet de mesures CLAMTEC. Puis celui-ci serait martelé et soumis à de nouvelles mesures. Un revenu permettrait de mettre en place une microstructure composée de grains, et la surface serait analysée comme précédemment. Un autre martelage démontrerait l'effet de grains déformés. Enfin un revenu, puis un dernier martelage, celui de la présence de macles*. La dernière étude à poursuivre serait celle ayant pour objectif de démontrer l'influence du ternissement dans les mesures CLAMTEC. Pour cela, suivant le même protocole que celui utilisé pour les éléments du caparaçon de la statue équestre reliquaire de



Saint-Maurice du Trésor de l'Abbaye de Saint-Maurice d'Agaune (VS, Suisse), d'autres échantillons présentant une surface recouverte de produits de corrosion soufrés seraient analysés par voie électrochimique.

Pour finir, le travail réalisé jusqu'alors pourrait être complété par l'ajout de matériaux de référence à la Base de Données CLAMTEC. Compte tenu des variations de composition, en particulier dues à un enrichissement de surface en argent, le même protocole que celui présenté dans la partie consacré à la construction de la base de données devrait être appliqué, et ceci afin de travailler dans des conditions reproductibles.

LISTE REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abbaye de Saint-Maurice* [en ligne] : *Abbaye de Saint-Maurice* [en ligne]. [consulté le 16 juillet 2012]
<http://www.abbaye-stmaurice.ch/abbaye.html>
- Amail, 1860 : Amail, Victor. *Manuel des alliages d'or et d'argent*. 1860. p.101.
- Argent express.com* [en ligne] : *Argent express.com* [en ligne]. [consulté le 13 juillet 2012]
<http://www.argentexpress.com/pièces-argent.php?PHPSESSID=d21dc2ef35bd58f1571697f81a594138>
- Argenterie et Orfèvrerie* [en ligne] : *Argenterie et Orfèvrerie* [en ligne]. [consulté le 10 juin 2012]
<http://www.argenterie-et-orfèvrerie.com/Texte-divers/Dictionnaire%20orf%C3%A8vrerie.htm>
- Armajon et Bilimoff, 1998 : Armajon, Catherine et Bilimoff, Michèle. *L'art du Métal. Vocabulaire technique*. Editions du patrimoine, Paris, 1998, p34, 36, 40, 53, 120, 137, 153, 156, 274, 286.
- Barralis, Jean et Maeder, Gérard. *Précis de Métallurgie. Elaboration, structure, propriétés, normalisation*. Editions Nathan, Paris, 2002, p.22, 176, 180.
- Beck *et al*, 2008 [en ligne] : Beck, Lucille et al. « Silver surface enrichment controlled by simultaneous RBS for reliable PIXE analysis of ancient coins » 2008, p.1, 2. In : *Science direct*. [en ligne]. [consulté le 7 mai 2012].
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X08002590>
- Beck *et al*, 2004 [en ligne] : Beck, L. et al. *Silver surface enrichment of silver-copper alloys: a limitation for the analysis of ancient silver coins by surface techniques*, 2004. In : *Science Direct* [en ligne]. [consulté le 8 mai 2012].
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X04008316>
- Boissonnas, 2011 (non publié) : Boissonnas, Valentin. Cours donné à la Haute Ecole Arc de Conservation-restauration, Neuchâtel (non publié).
- Bowman, 1991 : Bowman, Sheridan (Ed). *Science and the past*. British Museum Press, Londres, 1991, p.76.

- Butterman et Hilliard, 2005 [en ligne] : Butterman, W. C. et Hilliard, H. E. *Silver*. Open-File Report 2004-1251. Us Geological Survey, Reston, 2005, p.1- 5, 10 [en ligne]. [consulté le 17 avril 2012] <http://pubs.usgs.gov/of/2004/1251/2004-1251.pdf>
- Condamine et Picon, 1964 : Condamine, Jeanne et Picon, Maurice. « Etude de quelques problèmes analytiques propres aux monnaies antiques (Argent-Cuivre) ». *Revue numismatique*, 6^e série. Tome 6, 1964, p.70, 75.
- Confédération suisse*. [en ligne]. [consulté le 19 juin 2012] : *Confédération suisse*. [en ligne]. [consulté le 19 juin 2012] <http://poinons.1880.1995.pdf>
- Cookson CLAL point technique N°1. Comment s'oxydent les alliages d'or et d'argent* [en ligne] : *Cookson CLAL point technique N°1. Comment s'oxydent les alliages d'or et d'argent* [en ligne]. [consulté le 9 mai 2012]. <http://www.scribd.com/doc/19205218/Oxydation-Des-Alliages>
- Costa, 2001 : Costa, Virginia. « The deterioration of silver alloys and some aspects of their conservation ». *Reviews in conservation*, numéro 2, 2001, p.22.
- Craddock *et al*, 1994 : Craddock, Paul *et al*. *Science and the past*. British Museum Press, Londres, 1994, p.68, 82.
- Degrigny, 2009a : Degrigny, Christian. *Analyse qualitative des parties métalliques des objets scientifiques, techniques et horlogers au moyen du suivi de leur potentiel d'abandon au cours du temps : faisabilité et limites d'utilisation. SPAMT Test*. Rapport final du projet de recherche SPAMT Test, La Chaux-de-Fonds, 2009, p.5, non publié.
- Degrigny, 2009b : Degrigny, Christian. « Les techniques électrochimiques en conservation-restauration. Du transfert de compétence au développement de nouveaux procédés ». *L'actualité chimique*, n°327-328, 2009, p.2.
- Degrigny *et al*, 2010 : Degrigny, Christian *et al*. « Qualitative analysis of historic copper alloy objects by measuring corrosion potential versus time ». In : *Metal 2010*. ICOM, Charleston, 2010, p.2.
- Depeyrot, 2001 : Depeyrot, Georges. « La monnaie romaine ». *L'archéologue*, numéro 54, 2001, p.15.

De Launay, 1896 : De Launay, L. *L'argent. Géologie-Métallurgie-Rôle économique*. Librairie J.-B. Baillière et Fils, Paris, 1896, p.10, 181, 237, 240.

Dictionnaire des poinçons. Orfèvrerie, 1970 : s.a. *Dictionnaire des poinçons. Orfèvrerie*. Paris Bijoux SA, Paris, 1970, p.23, 27, 28, 34-37.

Dictionnaire noms communs, noms propre, précis de grammaire, 1995 : s.a. *Dictionnaire noms communs, noms propre, précis de grammaire*. Larousse, Paris, 1995, p.210 et 402.

Divis, 1989 : Divis, Jan. *Poinçons d'argent du monde entier*. Les Editions de l'Amateur, Paris, 1989, p.29.

Doménech-Carbó, 2009 : Doménech-Carbó, Antonio et al. *Electrochemical methods in archaeometry, conservation and restauration*. Springer, Berlin, 2009, p.132.

Egyptos, l'Egypte d'hier et d'aujourd'hui [en ligne] : Egyptos, l'Egypte d'hier et d'aujourd'hui [en ligne]. [consulté le 17 juin 2012] <http://www.egyptos.net/egyptos/histoire/predynastique.php>

Forbes, 1971 : Forbes, R. J. *Studies in ancient technology*. Volume VIII. E. J. Brill, Leiden, Netherlands, 1971, p.197, 198, 204.

Grosfogeat et Colon [en ligne] : Grosfogeat, B et Colon, P. *La Corrosion. Société Francophone de Biomatériaux Dentaires*. Support de cours. 2009-2012. [en ligne]. [consulté le 30 avril 2012] <http://umvf.univ-nantes.fr/odontologie/enseignement/chap6/site/html/cours.pdf>

Henderson, 2000: Henderson, Julian. *The science and archaeology of materials. An investigation of inorganic materials*. Routledge, Londres, 2000, p.15, 238.

Hervé, 1839: Hervé, A. *Nouveau Manuel complet des alliages métalliques*. Librairie encyclopédique de Roret, Paris, 1839, p.17, 18, 19, 22, 28, 437.

Hollstein, 2001 [en ligne]: Hollstein, Wilhelm (ed). « Metallanalytische Untersuchungen an Münzen der Römischen republik ». *Revue numismatique*, volume 6, numéro 157, 2001, p.512. In : *Persée* [en ligne]. [consulté le 7 mai 2012] <http://www.persee.fr>

Jones, 2001 : Jones, David J. *Centre for Archaeology Guidelines. Archaeometallurgy*. English heritage, 2001, p.20.

- Landolt, 1983 : Landolt, Didier. *Corrosion et protection des métaux. Cours pour ingénieurs en science des matériaux*. Département des matériaux. Ecole Polytechnique de Lausanne, 1983, p.6 (non publié).
- Landolt, 1993 : Landolt, Didier. *Traité des matériaux 12. Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1993, p.111.
- Lejcek, 2009 : Lejcek, Pavel *et al.* « Copper surface enrichment of A-Cu alloys », 2009, p.695. In : *Online library* [en ligne]. [consulté le 8 mai 2012] <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sia.3170/pdf>
- Lorusso et Schippa, 1995 : Lorusso, Salvatore et Schippa, Bruno. *La méthodologie scientifique appliquée à l'étude des biens culturels. Diagnostic et évaluation technico-économique*. EREC Editeur, Paris, 1995, p.77.
- Lyman, 1973 : Lyman, Taylor (Ed.). *Metals Handbook, Metallography, structures and phases diagrams*. Volume 8. American Society for metals, Etats Unis, 1973, p.252.
- Mourey, 1987 : Mourey, William. *La conservation des antiquités métalliques : de la fouille au Musée*. Draguignan, 1987, p.89.
- Organisation de la garantie des métaux précieux suisse* [en ligne]. [consulté le 16 mai 2012] : *Organisation de la garantie des métaux précieux suisse* [en ligne]. [consulté le 16 mai 2012] www.douane.gouv.fr/data/file/1463.pdf
- Odegaard, 2000 : Odegaard, Nancy *et al.* *Material characterization tests for objects of art and archeology*. Archetype Publications, London, 2000, p.1, 2, 46, 47, 68, 69, 82, 83, 86, 87, 90, 91.
- Pline, 1771: Pline. *Histoire naturelle de Pline*. Tome troisième. Desaint, Paris, M DCC LXXI, p.259.
- Pline L'ancien, 2002 : Pline L'ancien. *Histoire naturelle XXXIII. Nature des métaux*. Les belles lettres, Paris, 2002, p.61.
- Preche, 2008 : Preche, Alain. *Introduction à la numismatique*. A.S.A. U.S.T.L et Numis-Club du Nord. Exposé du 30 octobre 2008, p.4.
- Riche, 1880 : Riche, Alfred. *Monnaie, Médailles et Bijoux. Essai et contrôle des ouvrages d'or et d'argent*. Librairie J.-B. Baillière et Fils, Paris, 1880, p.50, 54, 58, 60, 62, 181.

Robbiola, 1998 [en ligne]: Robbiola, Luc. *Caractérisation physico-chimique des traces de vestiges archéologiques. Quelques remarques d'un pratiquant de la paillasse*. 1998, p.34 [en ligne]. [consulté le 26 décembre 2011] http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/49/88/59/PDF/00Robbiola-CahierTechnique_5_Araafu-Caracterisation_physico-chimique_des_traces_de_vestiges_archeologiques-quelques_remarques_d_un_pratiquant_de_la_paillasse.pdf

Sacra-Moneta.com [en ligne]: *Sacra-Moneta.com* [en ligne]. [consulté le 13 juillet 2012] <http://www.sacra-moneta.com/Numismatique-francaise-des-origines-a-nos-jours/5-francs-Semeuse.html>

Scott, 1991 : Scott, David. *Metallography and Microstructure of ancien and historic metals*. The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1991, p.12.

Scribd [en ligne]: *Scribd* [en ligne]. [consulté le 10 juin 2012] <http://www.scribd.com/doc/47996355/hydrometallurgie>

Selwyn, 2004 : Selwyn. Lyndie. *Métaux et corrosion*. Institut Canadien de Conservation, Ottawa, 2004, p.15, 17, 28, 143, 145, 149, 150.

Stanley Smith et Teach Grudi, 1990 : Stanley Smith, Cyril et Teach Grudi, Martha (ed). *The pirotechnia of vannoccio biringuccio. The classic sixteenth century treatise on metals and metallurgy*. General publishing company Ltd, Canada, 1990, p.47.

Stuart, 2007 : Stuart, Barbara. *Analytical techniques in Materials Conservation*. John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, 2007, p.234.

Thermo Fisher Scientific (non publié) : Thermo Fisher Scientific. *Analyseurs Thermo Fisher Niton. Exploration minières* (non publié).

Trethewey et Chamberlain, 1995 : Trethewey, K.R. et Chamberlain J. *Corrosion for science and engineering*. Longman, Harlow, 1995, p86 et 87.

Wanhill : Wanhill, R.J.H. *Archaeological silver embrittlement : a metallurgical inquiry*. NLR, p.9, 10.

Wikipédia [en ligne]a : *Wikipédia* [en ligne]. [consulté le 17 juin 2012] http://en.wikipedia.org/wiki/Uruk_period

Wikipédia [en ligne]b : *Wikipédia* [en ligne]. [consulté le 17 juin 2012] http://en.wikipedia.org/wiki/La_T%C3%A8ne

Wikipédia [en ligne]c : Wikipédia [en ligne]. [consulté le 13 juillet 2012]
http://fr.wikipedia.org/wiki/Liste_des_pi%C3%A8ces_de_monnaie_de_la_Conf%C3%A9d%C3%A9ration_suisse

LISTES DES FIGURES

Figure 1 : Atelier d'orfèvres présentant les différentes étapes du travail du métal : Diderot, Denis et D'Alembert, Jean Le Rond. <i>Encyclopédie, Dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers, par une société de gens de lettres. Volume VIII.</i> Briasson, Paris, 1ère édition 1751-1750, Volume 8, planche 1.....	16
Figure 2 : Diagramme de phase Argent-Cuivre et position des trois types d'alliages Ag-Cu considérés : Guillet, Léon. <i>Diagrammes de phases en métallurgie.</i> Masson et Cie, Editeur, Paris, 1964, p.27.....	20
Figure 3 : Schéma de la microstructure d'un alliage Ag-Cu 1 à 8.8% (en masse) à température ambiante.....	20
Figure 4 : Schéma de la microstructure d'un alliage Ag-Cu 8.8 à 28.1% (en masse) à température ambiante.....	21
Figure 5 : Schéma de la microstructure d'un alliage Ag-Cu 28.1% (en masse) à température ambiante.....	21
Figure 6 : Diagramme de Pourbaix de l'argent en version standard à gauche et sous forme simplifiée à droite, indiquant les différentes zones de comportement du métal.....	31
Figure 7 : Diagramme de Pourbaix du cuivre en version standard à gauche et sous forme simplifiée à droite, indiquant les différentes zones de comportement du métal.....	31
Figure 8 : Graphique relatif à l'échantillon dit « tôle MAH » (97.0% Ag, 2.7%Cu, 0.3%Sn) présentant le potentiel de corrosion en fonction du temps mesuré en présence de KNO ₃	42
Figure 9 : Présentation des graphiques des mesures du potentiel de corrosion en fonction du temps dans chacune des solutions de trois alliages :	47
Figure 10 : Exemple d'une fiche descriptive d'un alliage constituant la base de données, dans ce cas l' « Argent 80% ITI ».....	48
Figure 11 : Graphique relatif à l'objet « Gourmette CF », présentant les mesures du potentiel de corrosion en fonction du temps.	52
Figure 12 : Graphique présentant les mesures de potentiel de corrosion de chacun des alliages de référence au cours du temps en présence de nitrate de potassium. Les chiffres à droites dont référence à l'ordre des courbes lors de la dernière mesure de Ecorr.....	54
Figure 13 : Graphique présentant les mesures de potentiel de corrosion de chacun des alliages de référence au cours du temps en présence d'eau Henniez®. Les chiffres à droites dont référence à l'ordre des courbes lors de la dernière mesure de Ecorr.	55
Figure 14 : Graphique présentant les mesures de potentiel de corrosion de chacun des alliages de référence au cours du temps en présence de sesquicarbonate de sodium. Les chiffres à droites dont référence à l'ordre des courbes lors de la dernière mesure de Ecorr.....	56

Figure 15 : Diagramme de Pourbaix de l'argent en version standard à gauche et sous forme simplifiée à droite, indiquant les différentes zones de comportement du métal et la position des solutions utilisées pour les mesures.	58
Figure 16 : Diagramme de Pourbaix du cuivre en version standard à gauche et sous forme simplifiée à droite, indiquant les différentes zones de comportement du métal et la position des solutions utilisées pour les mesures	59
Figure 17 : Fiche de résultat du test en vue de la détermination de la composition de l'objet 1Fr CHF 1943	62
Figure 18 : Ligne de composition réalisée sur l'objet DW, cliché sous MEB, mode BSE	69
Figure 19 : Graphique présentant les différentes courbes sur quinze minutes du potentiel de corrosion en fonction du temps en présence de nitrate de potassium, lors de série de polissages successifs.....	70
Figure 20 : Graphique présentant les différentes courbes sur quinze minutes du potentiel de corrosion en fonction du temps en présence d'eau Henniez©, lors de série de polissages successifs. 70	70
Figure 21 : Graphique présentant les différentes courbes sur quinze minutes du potentiel de corrosion en fonction du temps en présence de sesquicarbonate de sodium, lors de série de polissages successifs.....	71
Figure 22 : Graphique présentant les mesures CLAMTEC du socle de la Statue équestre de Saint Maurice sur les parties polies et ternies.....	74
Figure 23 : Graphique présentant les mesures CLAMTEC du caparaçon arrière de la statue de Saint Maurice à cheval sur les parties polies et ternies.....	75
Figure 24 : Comparaison des valeurs obtenues sur quinze minutes entre la surface polie (en bleu) et ternie (en rouge)	76

LISTES DES PHOTOGRAPHIES

Photo 1 : Statue équestre de Saint Maurice en alliage d'argent, faisant parti du Trésor de l'Abbaye de Saint Maurice d'Agaune.....	12
Photo 2 : Pépite d'argent provenant du Nevada, USA : <i>Nuggetsfactory.com</i> [en ligne]. [consulté le 11 juillet 2012] http://www.nuggetsfactory.com/shop/fr/pepites/238-1-pepite-d-argent-nevada-usa-140-grs-39-.html	13
Photo 3 : Galène, minerai de plomb contenant de l'argent : <i>Fossiliraptor</i> [en ligne]. [consulté le 11 juillet 2012] http://www.fossiliraptor.be/annee2008.htm	14
Photo 4 : Médaille ovale : Le Christ au tombeau : <i>Louvre</i> [en ligne]. [consulté le 11 juillet 2012] http://www.louvre.fr/moteur-de-recherche-oeuvres?tab=3#tabs	17
Photo 5 : Statuette : Vierge à l'Enfant : <i>Louvre</i> [en ligne]. [consulté le 11 juillet 2012] http://www.louvre.fr/moteur-de-recherche-oeuvres?tab=3#tabs	17
Photo 6 : Cuiller à sucre, Nicolas Cornu : <i>Louvre</i> [en ligne]. [consulté le 11 juillet 2012] http://www.louvre.fr/moteur-de-recherche-oeuvres?tab=3#tabs	17
Photo 7 : Poinçon indiquant le titre (800 millièmes) et poinçon de maître (manufacture Jezler Suisse)	18
Photo 8 : Mesure CLAMTEC en utilisant l'ancien mode opératoire par relevé des valeurs manuel.....	28
Photo 9 : Insertion de la goutte de sesquicarbonate de sodium entre l'objet et le système électrode Ag-AgCl/rallonge	33
Photo 10 : Objet DW.....	66
Photo 11 : Surface de l'objet sous microscope optique en champ clair	67
Photo 12 : Présence de grains au niveau de la surface enrichie sous microscope optique en champ clair (à droite, vision grossie de la partie encadrée)	67
Photo 13 : Phases visibles sous MEB, mode BSE, au niveau du cœur et de la surface de la pièce....	68
Photo 14 : Photo générale de la Statue reliquaire de Saint Maurice à cheval.....	73
Photo 15 : Photo du socle de la statue, analysé en tant que surface polie et non polie.....	73
Photo 16 : Photo du caparaçon arrière de la statue, analysé en tant que surface polie.....	73
Photo 17 : Photo d'un morceau du caparaçon arrière, analysé en tant que surface non polie.....	73
Photo 18 : Mesure CLAMTEC au niveau de la surface ternie du socle de la statue équestre de Saint Maurice.....	77
Photo 19 : Mesure CLAMTEC au niveau de la surface ternie du caparaçon arrière de la statue équestre de Saint Maurice	77

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Analyse de l'échantillon argent sterling ITI au cours d'une même journée.....	36
Tableau 2 : Tableau récapitulatif des dix mesures faites au cours d'un même niveau de polissage par analyse FRX	38
Tableau 3 : Tableau récapitulatif des mesures faites au cours de dix polissages successifs par analyse FRX	38
Tableau 4 : Composition en pourcentage des échantillons choisis pour la première sélection des alliages de référence pour la construction de la Base de Données.....	40
Tableau 5 : Tableau récapitulatif des échantillons constituant la base de données (composition en %, microstructure et photo)	43
Tableau 6 : Tableau récapitulatif présentant en fonction de chacune des solutions et du potentiel pris par l'argent, par rapport à ENH (électrode normale à l'hydrogène 0 absolu), le comportement de celui-ci.....	59
Tableau 7 : Tableau récapitulatif présentant en fonction de chacune des solutions et du potentiel pris par le cuivre par rapport à ENH (électrode normale à l'hydrogène 0 absolu), le comportement de celui-ci.....	60
Tableau 8 : Série de mesures au cours de dix polissages successifs par analyse FRX	66

LISTE DES ABREVIATIONS

A	Annexe
CLAMTEC	Construction d'un Logiciel d'Analyse des Métaux historiques à partir de Tracés ElectroChimiques
Ecorr	Potentiel de corrosion d'un métal
EDRXF	Fluorescence des Rayons X en Dispersion d'énergie
HE-Arc CR	Haute Ecole Arc de Conservation-Restauration (Neuchâtel)
FRX	Fluorescence des Rayons X
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MEB-SDE	Spectroscopie en Dispersion d'Énergie, couplé au Microscope Electronique à Balayage
Ra&D	Recherche appliquée et Développement
SDE	Spectroscopie en Dispersion d'Énergie
SPAMT-Test	Suivi du Potentiel d'Abandon des Métaux au cours du Temps

GLOSSAIRE

- Argenterie :** « *Qui désigne les objets en argent massif ou en métal argenté, employés dans le service de table et de ses accessoires, lorsque l'aspect « utilitaire », prime le projet décoratif⁹⁸»*
- Argenture :** Procédé faisant usage de poudre d'argent afin de recouvrir une surface métallique pour lui donner l'aspect de l'argent pur, par différents traitements semblables à ceux de la dorure.
- Ajourage :** « *Motif découpé à jour dans une feuille de métal selon un certain tracé⁹⁹»*.
- Alliages argentifères :** Alliages métalliques à base d'argent.
- Ciselure :** « *Décor de traits et de surface enfoncés, pratiqué sur l'endroit d'un métal en feuille ou en masse, sans enlèvement de matière contrairement à la gravure¹⁰⁰»*.
- Corrosion :** « *Réaction électrochimique entre un métal et le milieu qui cause la détérioration du métal ; la réaction fait intervenir un échange d'électrons du métal à une autre espèce pendant des réactions simultanées d'oxydation et de réduction¹⁰¹»*.
- Dérochage :** « *Suppression des impuretés et des oxydations au moyen de réactifs chimiques, tels que des solutions d'acide (bain de déroche)¹⁰²»*.
- Diagramme de phase :** Egalement appelé diagramme d'équilibre, les diagrammes de phases présentent les étapes de la solidification des alliages en fonction de leur composition. En effet, contrairement à un métal pur, ceux-ci cristallisent progressivement. La solidification débute à une température T1 et se termine à une température T2 différente et parfois très inférieure à la première. Il assure aussi la connaissance sur la microstructure finale du matériau.

⁹⁸ *Argenterie et Orfèvrerie* [en ligne].

⁹⁹ Arminjon et Bilimoff, 1998, p.156.

¹⁰⁰ Ibidem, p.120.

¹⁰¹ Selwyn, 2004, p.212.

¹⁰² Arminjon et Bilimoff, 1998, p.316.

Dorure au brunissoir : Après application de la dorure à la surface du métal, « *finition à la main ou au tour, consistant à rendre brillante une surface de métal, en la frottant de façon forte et répétée avec des brunissoirs de formes variées à tête lisse, arrondie et polie en acier ou en hématite, agate, silex, os ou dent. Ces outils écrasent les molécules de métal sans les enlever, obtenant ainsi un effet brillant gras et légèrement facetté, différent du brillant luisant et uni produit par le polissage* ¹⁰³ ».

Dorure au mercure, également appelée dorure au feu : « *Dorure utilisant l'amalgame d'or et de mercure. Une fois l'amalgame d'or et de mercure appliqué et chauffé, le mercure se volatilise et l'or se répand en couvrant la surface dorée* ¹⁰⁴ ».

Dorure par électrolyse : « *Dorure d'un métal par dépôt d'or sur des métaux précieux [...] ou non précieux [...]. La galvanoplastie, [...], utilise l'action décomposante du courant électrique passant dans un liquide contenant des sels métalliques, l'électrolyte, pour transférer un métal [...] fixé en anode (pôle positif) vers un objet situé en cathode (pôle négatif)* ¹⁰⁵ ».

Ductile : « *Qui peut être étiré, allongé sans se rompre* ¹⁰⁶ ».

Ecrouissage : Durant le martelage d'un alliage, celui-ci est écrouit. « *L'écrouissage déforme la structure moléculaire des métaux et provoque la réduction de leur plasticité en entraînant des cassures* ¹⁰⁷ ».

Electrode de référence Ag-AgCl : elle est faite avec un fil d'argent, l'extrémité duquel porte un revêtement de chlorure d'argent. Celui-ci peut être facilement appliqué en trempant le fil dans un mélange de sel d'argent. Ce fil est ensuite placé dans un tube en verre et une connexion électrique est ensuite établie. Ce tube est rempli de chlorure de potassium à 1M. Le potentiel standard de ce type d'électrode est de +0.2224V¹⁰⁸.

Emboutissage à la main : « *Mise en forme d'un flan de métal, au marteau ou à la presse, pour obtenir une forme en creux. L'emboutissage est exécuté soit par frappe directe avec des maillets et des marteaux à emboutir sur des formes*

¹⁰³ Arminjon et Bilimoff, 1998, p.316.

¹⁰⁴ Ibidem, p.274.

¹⁰⁵ Ibidem, p.286.

¹⁰⁶ *Dictionnaire noms communs, noms propre, précis de grammaire*, 1995, p.210.

¹⁰⁷ Arminjon et Bilimoff, 1998, p.34.

¹⁰⁸ Traduit de Trethewe et Chamberlain, 1995, p.86 et 87.

*concaves en bois, soit par frappe indirecte avec des grosses bouterolles dans les cavités d'un dé à emboutir*¹⁰⁹»

Emboutissage au tour : Mise en forme d'une feuille de métal à l'aide d'une contreforme, insérées sur un tour. On force la feuille contre la contreforme à l'aide d'outil, lorsque le tour est en rotation.

Emallage : « *Application d'émail opaque ou translucide, coloré ou non, sur un fond d'or, d'argent, de cuivre et de ses alliages, ou, dans certains cas de fer, selon différents procédés*¹¹⁰». On distingue principalement l'émail cloisonné et l'émail champlevé.

Estampage : « *Mise ne forme et technique de décor en relief d'une feuille de métal, à partir d'une empreinte, la matrice (moule) permettant d'exécuter plusieurs exemplaires. [...] Celui-ci s'effectue en enfonçant la feuille de métal dans la matrice, soit directement au marteau avec des bouterolles, [...]; soit par frappe et pression au marteau d'une contrepartie constituée d'une matrice molle et malléable, en général du plomb ; soit encore à la machine*¹¹¹».

Galvanoplastie : voir dorure par électrolyse.

Granulation : Technique de décor consistant en des globules d'or de petites dimensions, fixé à la surface par un sel de cuivre en solution, par réchauffement¹¹².

Gravure : « *Décor de traits ou de surface en creux, obtenu en entamant directement le métal avec un outil coupant. La gravure se distingue de la ciselure par cet enlèvement de métal et par le profil du trait gravé, anguleux, dû à la forme du burin ou de l'outil de gravure qui est employé*¹¹³».

Grillage : Procédé visant à débarrasser le minerai de certains éléments comme le soufre et l'eau avant la mise en œuvre de sa réduction.

¹⁰⁹ Arminjon et Bilimoff, 1998, p.36.

¹¹⁰ Ibidem, p.183.

¹¹¹ Ibidem, p.53.

¹¹² Boissonnas, 2011 (non publié).

¹¹³ Arminjon et Bilimoff, 1998, p.137.

- Immunité :** Etat dans lequel un métal est stable. Il ne réagit pas avec son milieu environnant et ne se corrode pas.
- Macé :** Défaut apparaissant au niveau des grains après de nombreux martelages du métal ou de l'alliage.
- Malléable :** « *Susceptible d'être réduit en feuilles*¹¹⁴ ».
- Moyenne et grosse garantie :** Pièces de moyennes et de grandes dimensions dont le mode d'essai est la coupellation.
- Nielle :** Technique consistant en un décor gravé sur une surface métallique en argent. « *Un mélange d'argent (2), cuivre (1), soufre (x) et plomb (0.5) est fondu, refroidit et ensuite réduit en poudre noire*¹¹⁵ ». Celui-ci est placé dans les cavités de la gravure, et finalement chauffé.
- Orfèvrerie :** « *Qui désigne les objets en argent massif, qui en raison de la qualité du travail et de la décoration se distinguent*¹¹⁶ » de l'argenterie.
- Passivation :** Le métal se recouvre d'un film passif, une couche mince d'oxydes ou d'autres composés, qui le protège en le séparant du milieu environnant et de l'électrolyte.
- Petite garantie :** Pièces de petites dimensions dont le mode d'essai est le toucheau.
- Phase :** « *Une phase est une partie d'un matériau physiquement distincte, mécaniquement séparable, ayant une composition et une structure propre*¹¹⁷ ».
- Placage :** Recouvrement d'un objet à l'aide de feuille d'argent fixé par soudure ou par fixation mécanique.
- Poinçon de charge :** Poinçon « *apposé quand la pièce était en cours de fabrication*¹¹⁸ »
- Poinçon de décharge :** Poinçon « *apposé quand la pièce était entièrement finie*¹¹⁹ »

¹¹⁴ *Dictionnaire noms communs, noms propres, précis de grammaire*, 1995, p.402.

¹¹⁵ Boissonnas, 2011 (non publié).

¹¹⁶ *Argenterie et Orfèvrerie* [en ligne].

¹¹⁷ Barralis et Maeder, 2002, p.22.

¹¹⁸ *Dictionnaire des poinçons d'orfèvrerie*, 1970, p.27.

¹¹⁹ Ibidem.

Poinçon de garantie : Poinçon déterminant que l'objet a été certifié par un essai (au toucheau et à la coupelle). Suivant le mode d'essai et le volume de la pièce, on distingue la grosse et moyenne garantie pour les gros objets essayés à la coupelle, et la petite garantie pour les pièces de petites dimensions et essayées au toucheau.

Poinçon de maître : Poinçon apposé par le fabricant de l'objet et permettant de reconnaître sa provenance. Chaque artisan possède son propre poinçon.

Poinçon de titre : Poinçon exprimant « *la proportion de métal précieux (exprimée en millièmes) entrant dans un alliage*¹²⁰ ».

Réaction acido-basique : implique un transfert de proton H⁺

Réaction d'oxydo-réduction : implique un d'électron.

Réaction de complexation : implique un transfert d'ions

Recuit : Chauffage d'un métal ou d'un alliage ayant pour but d'éliminer les défauts apparus après traitement mécanique et permettre un travail ultérieur.

Repoussé : « *Mise en forme et technique de décor en relief d'une feuille de métal. Les reliefs sont obtenus en repoussant le métal directement de l'envers sur l'endroit, pour faire ressortir les formes à l'aide d'outils de forme e ou bouterolles frappés au marteau*¹²¹ ».

Tenace : Résistance à la rupture

¹²⁰ *Argenterie et Orfèvrerie* [en ligne].

¹²¹ Arminjon et Bilimoff, 1998, p.40.

ANNEXES

ANNEXE1 POINÇONS D'ARGENT UTILISES EN SUISSE ET EN FRANCE

Poinçons suisses de garantie

Poinçons de garantie de 1893 à aujourd'hui : Grosse et moyenne garanties*

Tableau 1 : Poinçons de grosse et moyenne garanties suisses

Période	Description	Représentation ¹²²
De 1893 à 1933	Ours debout tourné vers la gauche dans une demi-lune : poinçon de garantie 875 millièmes.	
	Coq de bruyère tourné vers la droite dans un pentagone : poinçon de garantie 800 millièmes	
De 1933 à 1995	Tête de canard tournée à gauche dans un octogone : poinçon de garantie 925 millièmes	
	Coq de bruyère tourné vers la droite dans un hexagone irrégulier : poinçon de garantie 800 millièmes	
A partir de 1995	Tête de Saint-bernard tourné à gauche dans un hexagone : poinçon de garantie des métaux précieux	

¹²² Les représentations qui suivent, proviennent de *Les poinçons officiels de la loi fédérale du 23.12.1880 et du 20.06.1933. Confédération suisse*. [en ligne] à l'exception du poinçon de 1995 qui est tiré de *Organisation de la garantie des métaux précieux suisse* [en ligne]. [consulté le 16 mai 2012]

Poinçons de garantie de 1893 à aujourd'hui : Petite garantie*

Tableau 2 : Poinçons de petite garantie suisse

Période	Description	Représentation ¹²³
De 1893 à 1933	Ours debout tourné vers la gauche dans un blason : poinçon de garantie 875 millièmes.	
	Coq de bruyère tourné vers la droite dans un ovale tronqué : poinçon de garantie 800 millièmes	
De 1933 à 1995	Tête de canard tournée à gauche dans un rectangle à angle tronqué : poinçon de garantie 925 millièmes	
	Coq de bruyère tourné vers la droite dans un parallélogramme à angle tronqué : poinçon de garantie 800 millièmes	
A partir de 1995	Tête de Saint-bernard tourné à gauche dans un hexagone : poinçon de garantie des métaux précieux	

¹²³ Les représentations qui suivent, proviennent de *Les poinçons officiels de la loi fédérale du 23.12.1880 et du 20.06.1933. Confédération suisse*. [en ligne] à l'exception du poinçon de 1995 qui est tiré de *Organisation de la garantie des métaux précieux suisse* [en ligne]. [consulté le 16 mai 2012]

Poinçons français de titre et de garantie¹²⁴

En France, le premier poinçon permettant de garantir la teneur en argent date de 1272 (poinçon de la Maison Commune). A celui-ci s'ajoute en 1378, celui de l'orfèvre. Nous devons préciser que durant plusieurs siècles, un seul titre était utilisé en France pour les pièces d'orfèvrerie. En effet, « *l'autorité royale astreignait les orfèvres à ne fabriquer leurs ouvrages qu'à un titre déterminé se rapprochant, autant que possible, du maximum de pureté : [...] 11 deniers 12 grains (958 millièmes) pour l'argent¹²⁵* ». A partir de 1672, l'orfèvre devait apposer le poinçon de maître, permettant de reconnaître l'artisan, date-lettre*, de charge et de décharge du Fermier général ¹²⁶. Ceux-ci sont remplacés par les poinçons de titre et de garantie au moment de l'ordonnance de la loi du 19 Brumaire de l'An VI (9 novembre 1797), permettant ainsi de reconnaître et de réglementer les alliages.

Poinçons de titre de 1798 à aujourd'hui: 950 et 925 millièmes ¹²⁷

Tableau 3 : Poinçons de titre 950 et 925 millièmes français

Période	Description	Représentation
De 1798 à 1809	Coq dans un octogone. Chiffre 1 à droite (Paris). Chiffre 1 à gauche (département)	
De 1809 à 1819	Coq attaquant dans un octogone, avec listel (Paris). Coq tête à droite, patte levée, cadre ovale, listel (départements)	
De 1819 à 1838	Michel-Ange dans un octogone (Paris) Femme dans un hexagone, avec listel (départements)	

¹²⁴ Les représentations de tous les poinçons proviennent de *Argentierie et orfèvrerie* [en ligne].

¹²⁵ *Dictionnaire des poinçons. Orfèvrerie*, 1970, p.23.

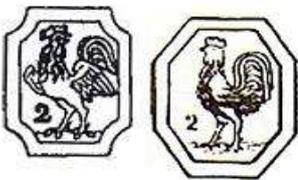
¹²⁶ *Ibidem*, p.28.

¹²⁷ La description des poinçons provient de *Dictionnaire des poinçons, Orfèvrerie*, 1970, p.34.

Période	Description	Représentation
De 1838 à 1973	Tête de Minerve, profil à droite dans un octogone. Chiffre 1 devant le front	
De 1973 à aujourd'hui	Remplacé par l'argent 925 millièmes : Tête de Minerve, profil à droite dans un octogone. Chiffre 1 à l'arrière du cou avec une lettre devant le cou qui change tous les dix ans ¹²⁸	

Poinçons de titre de 1798 à aujourd'hui: 800 millièmes¹²⁹

Tableau 4 : Poinçon de titre 800 millièmes français

Période	Description	Représentation
De 1798 à 1809	Coq marchant à gauche, dans un octogone. Chiffre 2 à droite (Paris). Chiffre 2 à gauche (départements)	
De 1809 à 1819	Coq chantant, ailes déployées, cadre octogonal, listel (Paris). Coq au repos dans un cadre octogonal, listel (départements)	
De 1819 à 1838	Raphaël dans un ovale (Paris) Socrate dans un ovale tronqué avec listel (départements)	
De 1838 à aujourd'hui	Tête de Minerve, profil à droite, dans un ovale tronqué, chiffre 2 sous le menton	

¹²⁸ *Argenterie et orfèvrerie* [en ligne].

¹²⁹ La description des poinçons provient de *Dictionnaire des poinçons. Orfèvrerie*, 1970, p35

Poinçons de garantie de 1798 à aujourd'hui : Grosse et moyenne garanties¹³⁰

<i>Tableau 5 : Poinçons de grosse et moyenne garanties français</i>		
Période	Description	Représentation
De 1798 à 1809	Tête de vieillard dans un ovale : Grosse garantie Tête de vieillard dans un rond : Moyenne garantie	
De 1809 à 1819	Dans un rond avec listel, tête tournée à gauche de guerrier (Paris) et d'homme (départements) : Grosse garantie Dans un rond, tête tournée à droite de minerve (Paris) et de guerrier (départements) : Moyenne garantie	
De 1819 à 1838	Cérès dans un rond (Paris) ; Hercule dans un ovale (départements) : Grosse garantie Masque de face dans un rond : Moyenne garantie	
De 1838 à aujourd'hui	Poinçon unique pour le titre et la garantie pour les gros et moyens ouvrages : Tête de Minerve	

¹³⁰ La description des poinçons provient de *Dictionnaire des poinçons. Orfèvrerie*, 1970, p36.

Poinçons de garantie de 1798 à aujourd'hui : Petite garantie¹³¹

<i>Tableau 6 : Poinçons de petite garantie français</i>		
Période	Description	Représentation
De 1798 à 1809	Un faisceau avec listel	
De 1809 à 1819	Un faisceau avec hache au milieu à gauche, avec listel (Paris) Un faisceau avec hache en haut à droite avec listel (départements)	
De 1819 à 1838	Tête de lièvre (Paris) Poinçon variant suivant la région	
De 1838 à 1962	Tête de sanglier tournée vers la gauche (Paris) Crabes avec listel (départements)	
De 1962 à aujourd'hui	Crabes	

¹³¹ La description des poinçons provient de *Dictionnaire des poinçons. Orfèvrerie*, 1970, p37.

ANNEXE 2 ÉTUDE DU DIAGRAMME DE PHASES ARGENT-CUIVRE : DESCRIPTION DE LA SOLIDIFICATION DE TROIS TYPES D'ALLIAGES

L'étude qui suit apporte sur la description de la solidification de trois types d'alliage différents rencontrés lors de ce projet, illustrée par la lecture du diagramme de phase, ceci permettant de prévoir la microstructure de ces matériaux à température ambiante.

Alliage argent-cuivre 1 à 8.8%

Considérons l'alliage de composition C1 (Fig.1). À une température supérieure à T1, le mélange consiste en un liquide de composition homogène. A T1, la solidification du mélange débute et les premiers cristaux de la phase α (solution solide du cuivre dans l'argent) ont une composition égale à M1. Entre T1 et T2, la solidification se poursuit. La composition des cristaux, qui augmentent en volume, suit la courbe du solidus (en jaune), et donc le pourcentage d'argent diminue du cœur des cristaux à l'extérieur de ceux-ci, tandis que celle du liquide suit le liquidus et donc son pourcentage en cuivre augmente. A T2, le mélange est solidifié. Entre T2 et T3, l'alliage présente une seule phase α homogène. T3 correspond à la température limite de la solubilité du cuivre dans l'argent pour l'alliage de concentration C1. De ce fait, en dessous de T3, on note l'apparition d'une nouvelle phase β riche en cuivre (solution solide de l'argent dans le cuivre), au sein de la phase α , au niveau des joints de grains

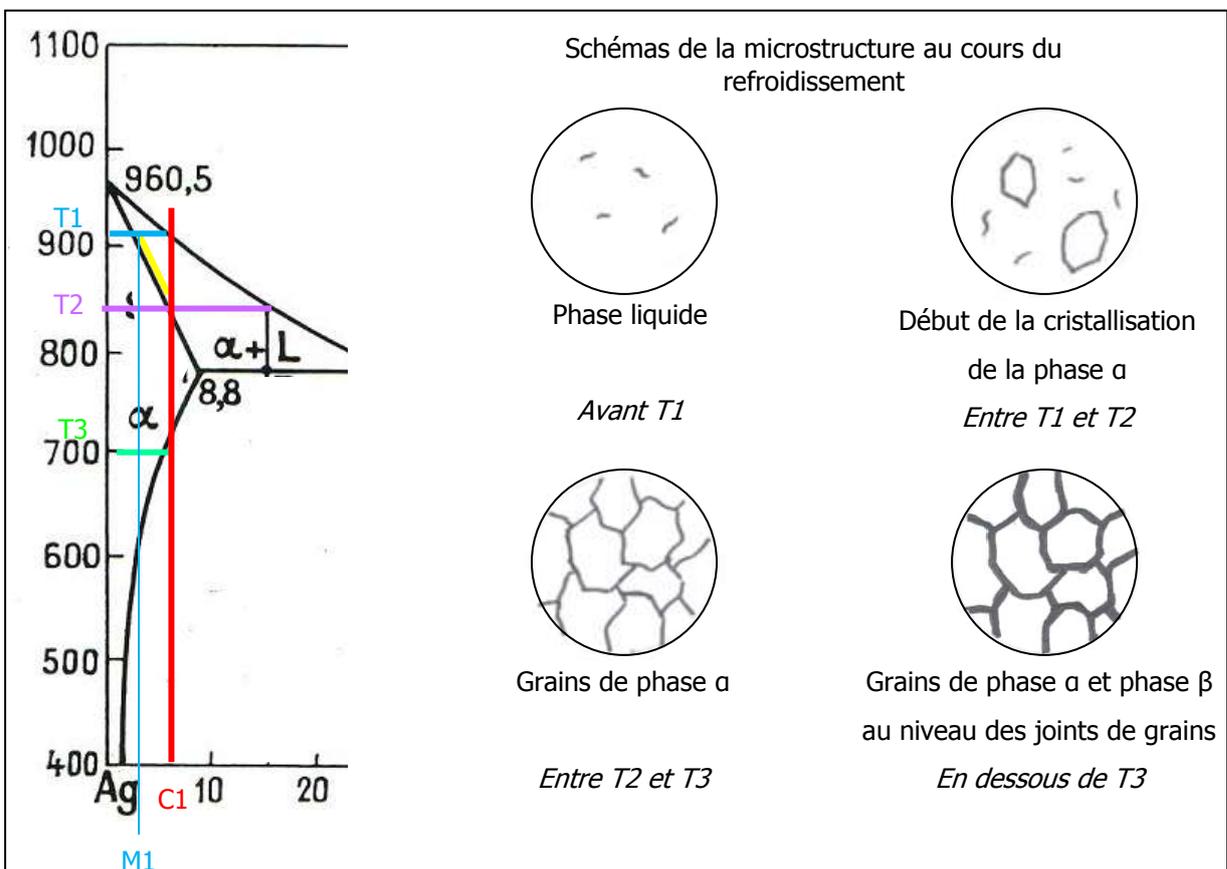


Figure 1 : Diagramme de phase de l'alliage argent-cuivre présentant les différentes étapes de solidification d'un alliage contenant entre 1 et 8.8% de cuivre, accompagné des schémas de microstructures de l'alliage au cours du refroidissement

Alliage argent-cuivre 8.8 à 28.1%

Considérons l'alliage de composition C2 (Fig.2). À une température supérieure à T1, le mélange consiste en un liquide de composition homogène. A T1, la solidification du mélange débute et les premiers cristaux de la phase α ont une composition égale à M1. Entre T1 et T2, la solidification se poursuit. La composition du solide suit la courbe du solidus (en jaune), et donc le pourcentage d'argent diminue et arrive à une valeur égale à 91.2%, tandis que celle du liquide suit le liquidus (en vert) et donc son pourcentage en cuivre augmente et arrive à la composition de l'eutectique égale à 28% de cuivre. A T2, le liquide se solidifie. En dessous de T2, l'alliage consiste en une phase α proeutectique riche en argent (91.2%) M2 et une seconde de composition eutectique $\alpha+\beta$ (71.9% d'argent) M3.

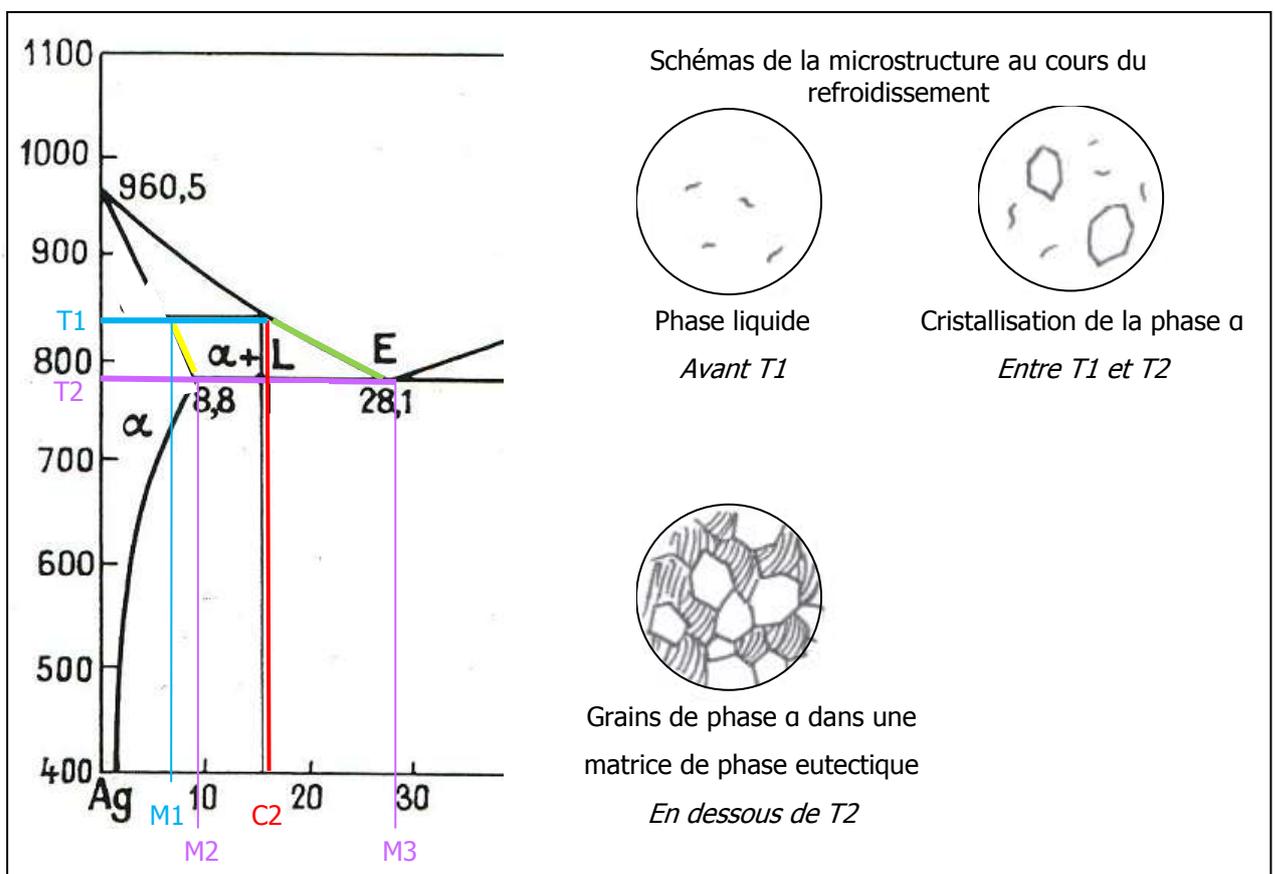


Figure 2 : Diagramme de phase de l'alliage argent-cuivre présentant les étapes de solidification d'un alliage contenant entre 8.8 et 28 % de cuivre, accompagné des schémas de microstructures de l'alliage au cours du refroidissement

Alliage argent-cuivre 28.1%

Considérons l'alliage de composition eutectique C3 argent 71.9%-cuivre 28.1% (Fig.3). Au dessus de la température T_e , le mélange est un liquide de composition homogène. À T_e , il se solidifie en un solide présentant les deux phases $\alpha+\beta$, de composition similaire à l'initiale. Cet alliage consiste une structure lamellaire uniquement.

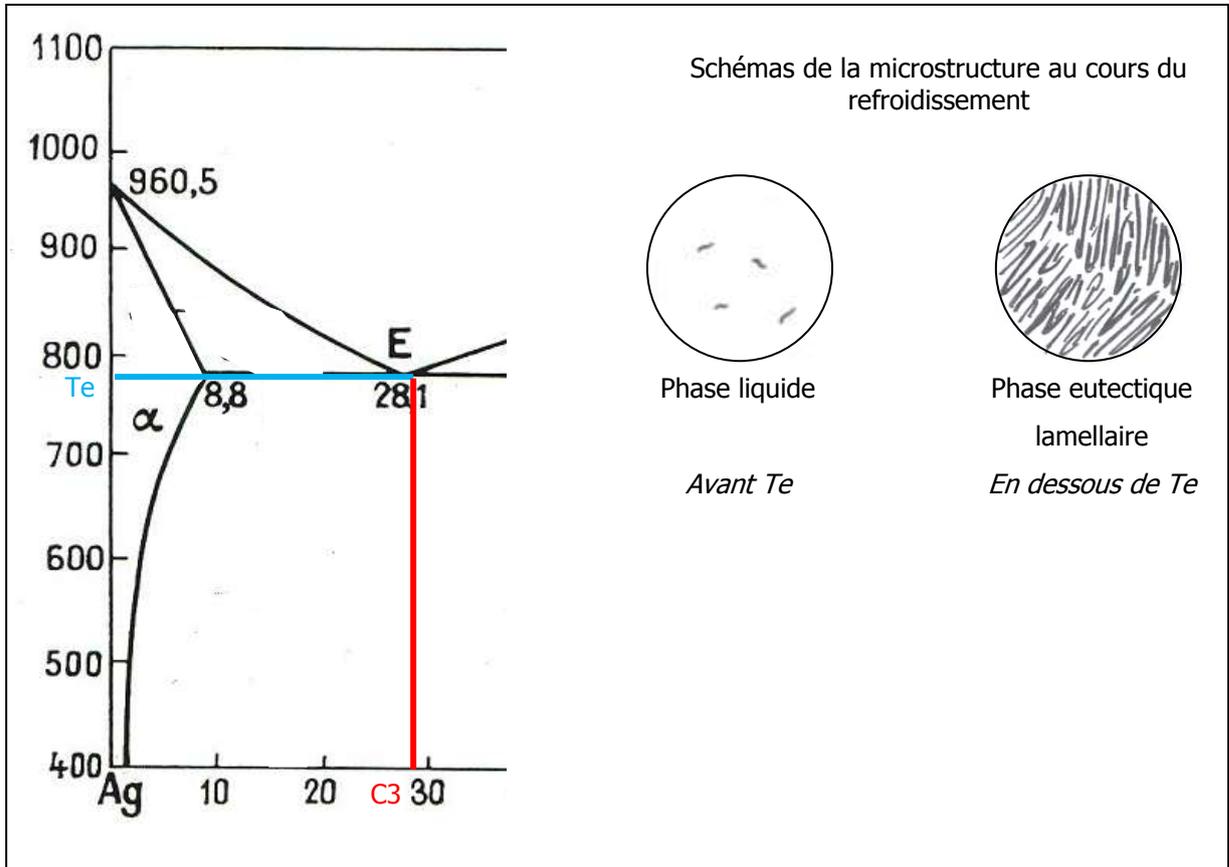


Figure 3 : Diagramme de phase de l'alliage argent-cuivre présentant les étapes de solidification de l'alliage eutectique, accompagné des schémas de microstructures de l'alliage au cours du refroidissement

ANNEXE 3 ÉTUDE DU DIAGRAMME DE PHASES ARGENT-OR : DESCRIPTION DE LA SOLIDIFICATION D'UN ALLIAGE CONTENANT CES DEUX ELEMENTS

Associé à l'or, l'alliage argent-or est parmi ceux les plus utilisés. Ces deux métaux s'allient en toutes proportions, et sont par conséquent solubles l'un dans l'autre quelque soit leur pourcentage. L'électrum est un alliage renfermant 80% d'or et 20% d'argent. Il jouit « *d'un prestige ancien, témoin Homère, qui rapporte que le palais de Ménélas resplendissait d'or, d'électrum, d'argent et d'ivoire*¹³² ». Son emploi était particulièrement répandu en Egypte. On le travaille généralement en feuille, dont on recouvre la surface des objets.

Comme pour le cuivre, il est possible de faire l'étude du diagramme de phase de l'alliage argent-or (Fig.1).

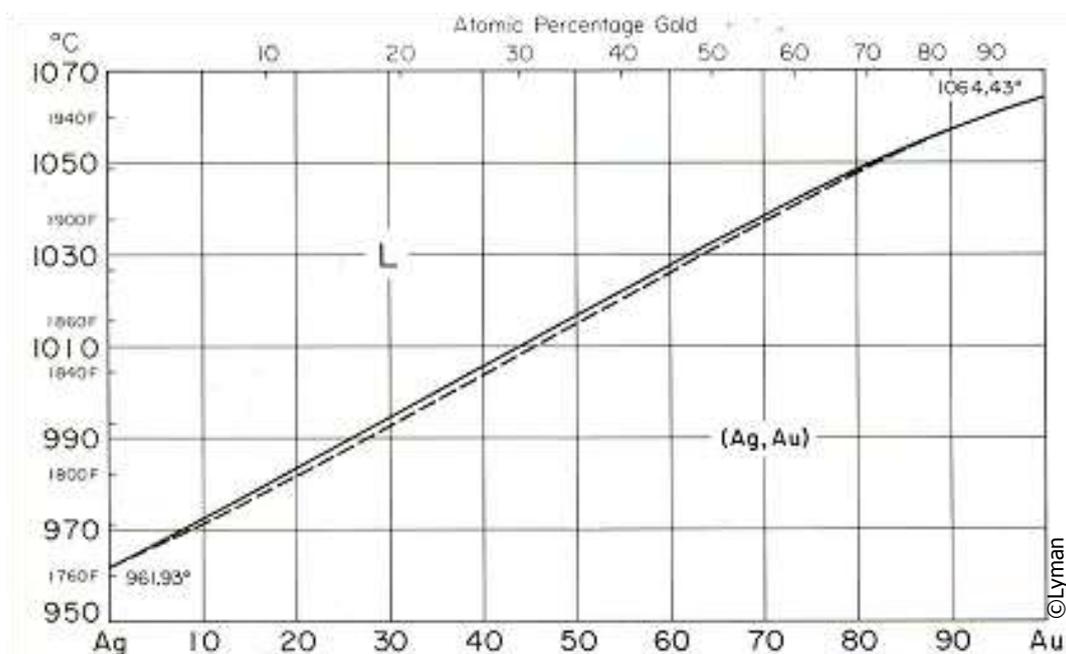


Figure 1 : Diagramme de phase de l'argent et de l'or t¹³³

¹³² Pline L'ancien, 2002, p.61.

¹³³ Cette représentation du diagramme de phase de l'argent-or, ainsi que celle qui suit, provient de Lyman, 1973, p.252.

Il présente une solubilité totale en solution solide. L'alliage est donc monophasé. Considérons l'alliage de composition C1 (Fig.2). Au dessus de T1, le mélange homogène est liquide. A T1, celui-ci commence à se solidifier en phase α . Entre T1 et T2, la phase α est en mélange avec le liquide. A T2, le mélange franchit le solidus. En dessous de T2, l'alliage est solide comportant une phase α .

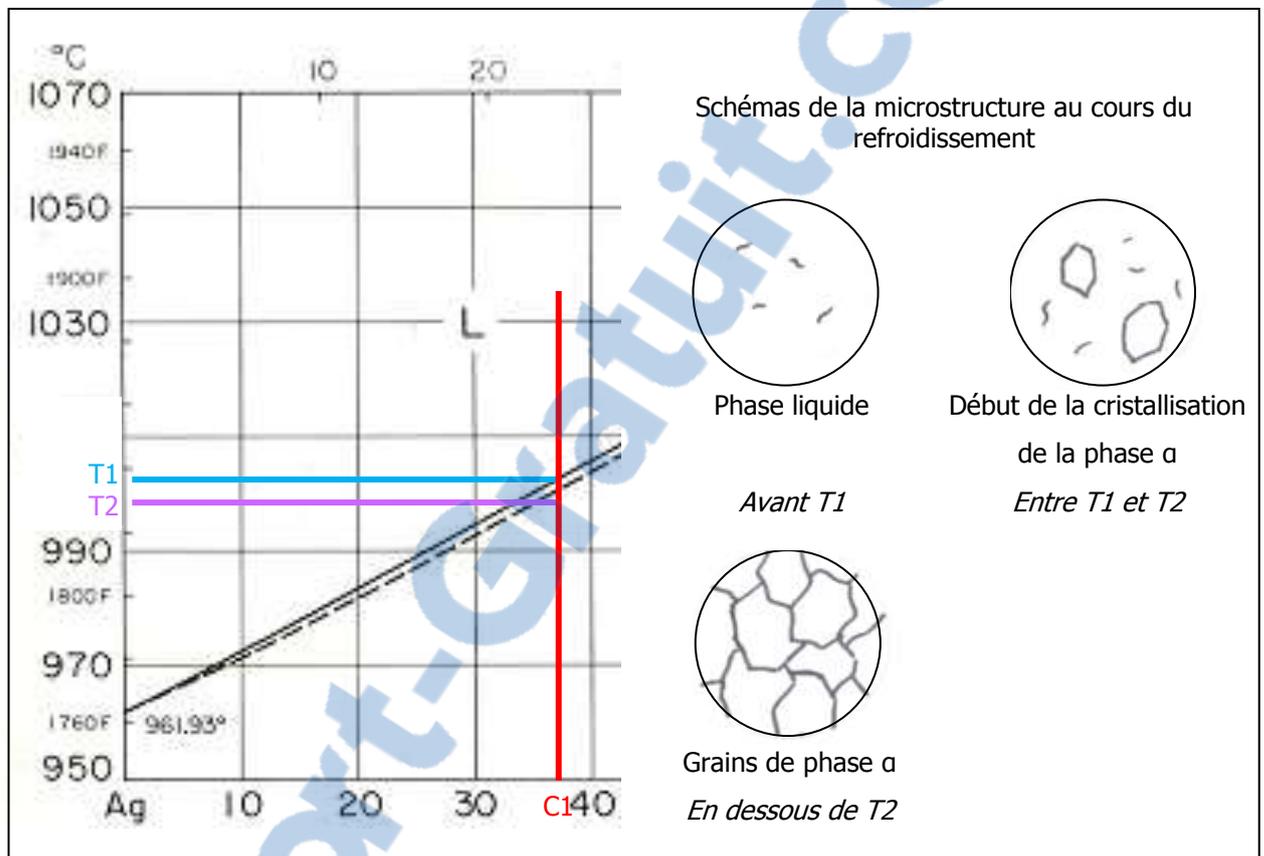


Figure 2 : Diagramme de phase de l'alliage argent-or présentant les étapes de solidification de l'alliage eutectique, accompagné des schémas de microstructures de l'alliage au cours du refroidissement

ANNEXE 4 QUELQUES PROTOCOLES DE SPOT-TESTS APPLICABLES AUX ALLIAGES D'ARGENT

Test révélant la présence d'argent à la surface d'un objet métallique par utilisation de dichromate de potassium¹³⁴

Principe

L'acide sulfurique (H₂SO₄) dissout l'argent métallique et forme des ions Ag⁺. Ces ions réagissent avec une solution de dichromate de potassium (K₂CrO₇) acidifié pour former du chromate d'argent, qui est rouge et insoluble dans l'eau.

Equation de la réaction: $2 \text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{H}_2\text{CrO}_4 (\text{aq}) \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4 (\text{s})$

Préparation des réactifs

- 2M d'acide sulfurique (1 :8) : Ajouter doucement 4mL d'acide sulfurique concentré à 32 mL d'eau distillée en remuant constamment.

Méthode d'échantillonnage

Ce test est réalisé directement à la surface de l'objet. Une attention particulière doit être prise afin de choisir une zone discrète. La goutte de réactifs doit être retirée, la zone nettoyée à l'eau distillée aussi rapidement que possible et l'objet séché.

Protocole

1. En utilisant une pince, placer un ou deux cristaux de dichromate de potassium sur une zone discrète de l'objet.
2. Placer une goutte d'acide sulfurique sur les cristaux.
3. Attendre environ une minute.
4. Observer la zone afin de relever ou non la coloration des cristaux, puis la rincer avec de l'eau distillée et sécher.

Observations et interprétation

Si un précipité rouge de chromate d'argent est formé sur la surface, de l'argent est présent dans l'objet. Ce test n'indique pas le titre de l'alliage.

¹³⁴ Protocole traduit et tiré de Odegaard *et al*, 2000, p.82 et 83.

Test permettant de déterminer la qualité de l'argent¹³⁵

Ce test permet de faire la distinction entre un objet en argent, de l'argent plaqué ou de l'argent nickelé.

Principe

L'acide nitrique (HNO₃) dissout l'argent plaqué pour révéler le métal de base. Ce dernier, habituellement un alliage cuivreux, réagira pour former des nitrates de cuivre vert clair ou bleu. L'argent nickelé (quelquefois nommé argent allemand) ne contient pas d'argent mais un taux suffisant de cuivre pour réagir immédiatement avec l'acide nitrique. Un faible taux de cuivre dans un alliage cuivreux deviendra de couleur crème pale dans la mesure où l'alliage cuivreux est lessivé, laissant de l'argent pur à la surface.

Equation de la réaction : $2\text{Ag (s)} + 2\text{HNO}_3 \text{ (aq)} \rightarrow 2\text{AgNO}_3 \text{ (aq)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$

Méthode d'échantillonnage

Ce test est mené sur une zone discrète de l'objet. L'acide attaque la surface et dissout le plaquage d'argent pour révéler le métal de base en dessous.

Réactif

- Acide nitrique concentré

Protocole

1. Placer une goutte d'acide nitrique concentré sur une plaque.
2. En utilisant une pince, arracher un petit morceau de papier filtre.
3. En utilisant une pince, placer un coin du papier filtre dans la goutte d'acide nitrique.
4. Poser le papier filtre sur une zone discrète de l'objet
5. Après 30 à 60 secondes, observer la couleur du papier filtre.
6. Nettoyer l'acide de la surface de l'objet avec un badigeon imprégné d'eau distillée, puis sécher.

Observations et interprétation

Les argents plaqué et nickelé entraîneront une coloration du papier en vert à vert bleu immédiatement. Les autres alliages d'argent provoqueront une coloration du papier en crème. Cette coloration peut être plus visible sur l'argent même que sur le papier filtre.

¹³⁵ Protocole traduit et tiré de Odegaard *et al*, 2000, p.86 et 87.

Test révélant la présence de cuivre¹³⁶

Ce test permet l'identification du cuivre dans un objet métallique, ou contenu dans des produits d'oxydation de surface ou des pigments.

Principe

Un papier traité spécialement (Cuprotesmo) est humidifié avec de l'eau déionisée et appliqué à la surface de l'objet. Le papier change de couleur en présence de cuivre (Cu²⁺).

Equation de la réaction : $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + \text{papier test} \rightarrow \text{complexe rose-violet}$

Méthode d'échantillonnage

Les tests sont réalisés directement à la surface de l'objet. Le papier peut laisser une marque sur l'objet au niveau du point de contact.

Protocole

1. Humidifier un morceau de papier test en déposant une goutte d'eau déionisée.
2. Appliquer le papier à la surface de l'objet.
3. Rincer la zone de test avec de l'eau déionisée et sécher.

Observations et interprétation

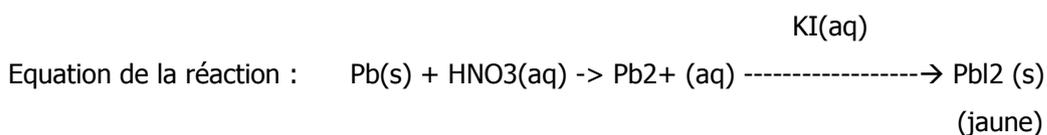
Le papier vire au rose-violet si des ions cuivreux (à confirmer) sont présents.

¹³⁶ Protocole traduit et tiré de Odegaard *et al*, 2000, p.46 et 47.

Test permettant de révéler la présence du plomb dans un objet métallique par électrolyse et en utilisant du iodure de potassium¹³⁷

Principe

Des petites quantités de plomb sont dissoutes par électrolyse sur du papier filtre dans de l'acide nitrique (HNO₃) puis testé avec du iodure de potassium (KI). Il s'agit du test le plus sensible pour détecter le plomb, dont le pourcentage relevé peut aller jusqu'à environ 2%.



Réactifs

- Acide nitrique à 0.5M en solution : ajouter 1 mL d'acide nitrique concentré à 31 mL d'eau distillée.
- Iodure de potassium à 10% : dissoudre 1g de iodure de potassium dans 9mL d'eau distillée.

Méthode d'échantillonnage

Ce test est réalisé directement à la surface de l'objet. L'acide nitrique provoque une tache noire sur le métal, c'est pourquoi une zone discrète sera choisie pour le test.

Protocole

1. Dégraisser la zone de test à l'aide d'un badigeon imprégné d'acétone.
2. Connecter le métal au pôle positif d'une batterie de 6 V.
3. Placer une goutte d'acide nitrique sur plaque.
4. En utilisant une pince en acier inoxydable, plonger un morceau de papier filtre dans la solution d'acide nitrique.
5. Relier le papier au pôle négatif de la batterie à l'aide d'une pince crocodile. Tenir le papier sur l'objet durant 5 secondes.
6. Retirer le papier filtre de l'objet et ajouter une goutte de solution de iodure de potassium sur ce dernier
7. Rincer la zone de test avec de l'eau distillée

Observation et interprétation

L'apparition de la couleur jaune brillante au niveau du papier filtre en contact avec l'objet indique la présence des ions Pb²⁺.

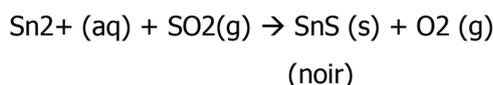
¹³⁷ Protocole traduit et tiré de Odegaard *et al*, 2000, p.68 et 69

Test pour déterminer la présence d'étain dans un objet métallique¹³⁸

Principe

L'acide sulfurique réagit avec une solution d'hydrosulfite pour former de l'acide sulfureux, qui à son tour forme du dioxyde de soufre. En présence d'étain, une réaction se produit avec le dioxyde de soufre pour donner du sulfure d'étain noir.

Equation de la réaction : $\text{H}_2\text{SO}_3 (\text{aq}) \rightarrow \leftarrow \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$



Réactifs

- Solution A (6M de solution d'acide sulfurique) : doucement ajouter 10 mL d'acide sulfurique concentré (H_2SO_4) à 20 mL d'eau distillée.
- Solution B : dissoudre 7.8g d'hydrogénosulfite de sodium (NaHSO_3) dans suffisamment d'eau pour obtenir un volume de 100 mL de solution.
- Mélanger une part de solution A avec quatre parts de solution B.

Méthode d'échantillonnage

Ce test est réalisé directement à la surface des objets. Le réactif peut marquer ceux-ci c'est pourquoi une zone discrète devrait être choisie. La pièce aura besoin d'être polie après le test.

Protocole

1. Placer une goutte du réactif à la surface du métal et attendre cinq à huit minutes.
2. Retirer l'acide de l'objet avec un morceau de coton et de l'eau distillée, puis sécher le.

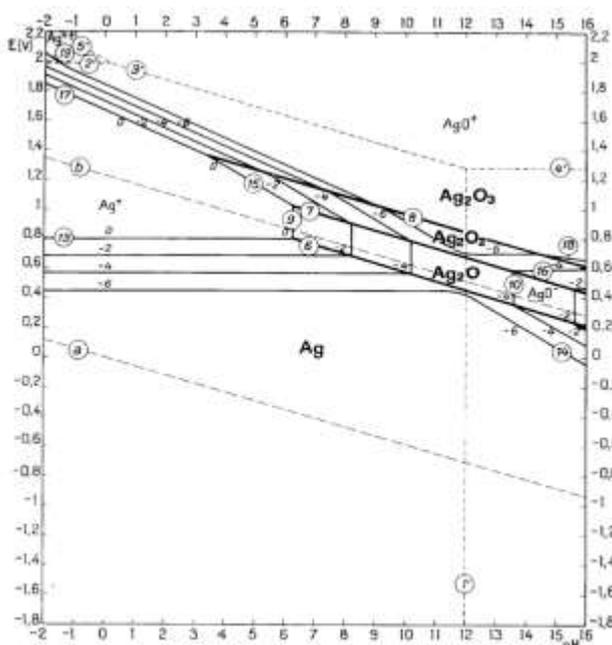
Observations et interprétation

Si l'objet est fait d'étain ou d'un alliage d'étain, le réactif formera une auréole noire de sulfure d'étain autour d'une tache beige.

¹³⁸ Protocole traduit et tiré de Odegaard *et al*, 2000, p.90 et 91.

ANNEXE 5 DESCRIPTION GENERALE DES DIAGRAMMES DE POURBAIX

Dans certains cas, il est possible de prévoir le comportement d'un métal en fonction du pH et du potentiel de corrosion. Le pH est un facteur important dans les réactions d'oxydo-réduction. En effet, « *il a une influence sur la réaction acceptatrice [(réduction), et] sur la réaction donatrice (oxydation)*¹³⁹ ». L'étude des diagrammes de Pourbaix (Fig.1) aident donc à la compréhension de ce phénomène. Ces derniers sont « *la représentation isotherme de l'évolution $\epsilon(\text{pH})$ pour une composition déterminée, c'est-à-dire pour des concentrations molaires volumiques des espèces ioniques en solution fixées. Il est courant de choisir $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ pour des espèces ioniques dans les problèmes de corrosion*¹⁴⁰ ». Ils présentent plusieurs lignes directrices qui séparent trois domaines distincts, à savoir l'immunité, le métal ne subit aucune corrosion et est stable, la corrosion, « *un transfert de charge à l'interface entre un conducteur électronique (métal) et un conducteur ionique (électrolyte solide ou liquide)*¹⁴¹ », et enfin la passivation, correspondant « *à la transformation d'une surface active en cours de corrosion en une surface quasi-inactive par formation d'une couche de passivation. Le stade initial de formation de cette couche est une adsorption d'ions OH^- conduisant à un composé d'adsorption qui évolue rapidement [...] ou beaucoup plus lentement [...] vers un oxyde*¹⁴² ». Précisons qu'une augmentation du potentiel de corrosion correspond à une passivation du métal, tandis que sa diminution est signe de corrosion. Plusieurs lignes remarquables sont visibles sur le diagramme. Les lignes horizontales correspondent à « *des réactions électrochimiques faisant intervenir des électrons [...] et qui, par conséquent, ont un Eh unique, indépendant du pH*¹⁴³ ». A l'inverse, dans le cas des lignes verticales, des réactions acido-basiques, indépendantes du potentiel de corrosion, se déroulent. « *Les lignes inclinées sont des réactions d'équilibre qui font intervenir à la fois des électrons et des ions H^+* ¹⁴⁴ ».



¹³⁹ Barralis et Maeder, 2002, p.176.

¹⁴⁰ Ibidem.

¹⁴¹ Landolt, 1983, p.6.

¹⁴² Barralis et Maeder, 2002, p.180.

¹⁴³ Selwyn, 2004, p.28.

¹⁴⁴ Ibidem.

ANNEXE 6 PRINCIPE DE LA FLORESCENCE DES RAYONS X

La fluorescence X permet l'analyse spectroscopique de la composition d'un bien à «*une profondeur variable (de l'ordre du micron) selon le type de matériau, [...] l'énergie de la radiation incidente*¹⁴⁵», et l'angle d'interaction de cette dernière avec le matériau¹⁴⁶. Cette analyse est qualitative, quantitative, non destructrice et non invasive dans la plupart des cas. L'outil consiste en une source primaire excitatrice, constituée soit d'un matériel radioactif produisant des rayons gamma, soit d'un tube cathodique générant des rayons X créant un faisceau de photons très énergétique. Ces rayons, s'ils sont suffisamment énergétiques, éjectent un électron de la couche de valence stable de l'atome alors instable. Afin de retrouver son équilibre, un des électrons de la couche supérieure de celle où se situe la place libre se déplace afin de remplacer celui qui a été éjecté. Durant ce processus, un rayon X secondaire caractéristique à l'atome¹⁴⁷ est émis avec une énergie correspondant à la différence entre les deux énergies de liaisons relatives à chacun des niveaux atomiques¹⁴⁸. Cette réémission de rayons X par fluorescence est reçue par un détecteur puis analysée.¹⁴⁹ Un spectre est alors produit. Il se présente sous la forme de pics correspondant aux éléments détectés lors de l'analyse. La composition du matériau est alors obtenue. Cet outil correspond à une fluorescence X en énergie dispersive, autrement dit on mesure l'énergie de la radiation fluorescente. Un autre type de fluorescence mesure la longueur d'onde des rayons émis.

L'utilisation de la fluorescence X doit être faite avec la plus grande prudence dans la mesure où on fait dans ce cas usage de rayons qui sont dangereux pour l'Homme. Les mesures doivent être effectuées si cela est possible au sein de la chambre d'analyse afin d'éviter la propagation des rayons au travers de la pièce. Dans le cas où les mesures sont faites manuellement on prendra soin de se placer derrière le pistolet de mesure et à ce que personne ne se place en face de celui-ci. Les rayons X traversant en partie les matériaux.

¹⁴⁵ Lorusso et Schippa, 1995, p.77.

¹⁴⁶ Henderson, 2000, p.15.

¹⁴⁷ Stuart, 2007, p.234.

¹⁴⁸ Ibidem.

¹⁴⁹ Lorusso et Schippa, 1995, p.77.

ANNEXE 7 PROTOCOLE D'ANALYSE PAR FLUORESCENCE DES RAYONS X

Principe

L'objectif de l'analyse par fluorescence X est la détermination de la composition des échantillons d'alliages argentifères en surface dans un premier temps, avant polissage puis après. Par la suite, cette étude permettra de conclure quant à la reproductibilité ou non des résultats, autrement dit, est-ce que la composition de la surface de l'échantillon varie au non au cours des différents polissages. Pour cela, deux campagnes de mesures seront effectuées. La première aura pour objectif de déterminer les variations de compositions pour un même niveau de polissage ; la seconde concernera les variations au cours de dix polissages successifs afin de vérifier que le pourcentage en chacun des éléments évolue de façon modéré. Ces polissages représentent ceux réalisés au cours de mesures CLAMTEC. Nous décrivons ici la méthode utilisée pour faire ces mesures.

Matériel nécessaire

- Papier Stuers® SIC granulométrie 4000
- Fluorescence X portable EDXRF Thermo Fisher Niton XL3®
- Papier absorbant

Protocole

Préalable : il est important d'effectuer la série de mesures décrite ci-après, en une seule fois, c'est-à-dire sans arrêt de l'appareil, car cela peut modifier considérablement les valeurs trouvées d'une analyse à une autre.

Pour les objets dont la taille permet leur passage dans l'enceinte close de la fluorescence des rayons X :

1. Effectuer une première mesure de la partie de l'échantillon à analyser. Pour cela placer l'objet dans la chambre de la fluorescence des Rayons X au niveau de l'ouverture circulaire permettant le passage des rayons X primaires et secondaires, puis fermer celle-ci à l'avant (Photo1 et 2).



Chambre d'analyse

Spectromètre portable

Photo 1: Fluorescence X EDXRF Thermo Fisher Niton XL3©



Photo 2 : Positionnement de l'échantillon dans la chambre d'analyse

Ouverture permettant le passage des rayons X primaires et secondaires

2. Procéder ensuite à la mesure. Utiliser le logiciel permettant de relier la FRX à un ordinateur (Fig.1). Cliquer au niveau de l'écran du pistolet sur « Sample type », puis « Metals », « Precious metals », « Data entry » et finalement « Sample ». Incrire le nom de l'échantillon suivi de non poli et du numéro 1. Appuyer ensuite sur « Return », « Precious metal » et « Start »

3. Effectuer la mesure sur une durée de soixante secondes.

4. Cliquer sur « stop ».

5. Relever les valeurs obtenues pour chacun des éléments dont le pourcentage est supérieur ou égal à 0.1%.

6. Appuyer sur



7. Répéter l'opération une seconde fois, puis une troisième afin de vérifier la reproductibilité des résultats obtenus, sans changer l'objet de position. Penser à changer le numéro à la fin du nom de l'échantillon pour 2, puis 3.

8. Polir ensuite la surface de la partie de l'échantillon à analyser avec un papier abrasif de type Stuers® SiC d'une granulométrie de 4000 sous l'eau (Photo 3).



Figure 1 : Logiciel permettant la visualisation de l'écran de l'outil sur l'ordinateur

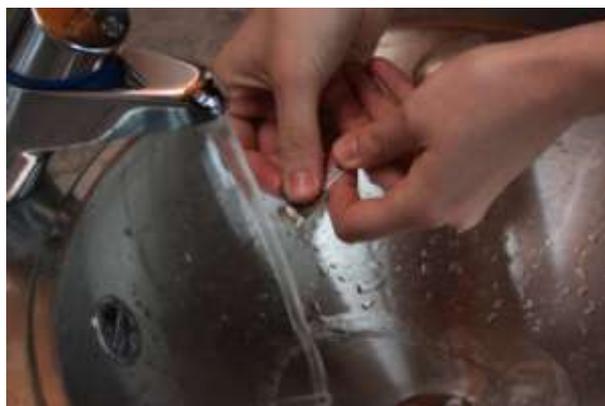


Photo 3 : Polissage de l'échantillon avec un papier abrasif de type Stuers® SiC d'une granulométrie de 4000 sous l'eau

9. Sécher la surface à l'aide d'un papier absorbant.
10. Analyser l'échantillon en reprenant les étapes 1 à 6. Dans le cas de la première campagne, effectuer dix mesures successives. Pour la seconde, répéter l'opération dix fois de suite. Ceci permettant à terme de définir la reproductibilité ou non des résultats au cours d'une série de dix polissages successifs.

Pour les objets dont la taille ne permet pas leur passage dans la chambre d'analyse de la Fluorescence des Rayons X :

Préambule : de nouveau, effectuer une première série de trois mesures sans polissage de l'échantillon, puis dix séries en le polissant.

1. Déclipser le pistolet de son support et passer la dragonne autour du poignet.
2. Reprendre le protocole précédent sans appuyer sur « start ».
3. Placer l'extrémité du pistolet, à savoir l'ouverture circulaire, au niveau de la partie de l'échantillon à analyser (Photo 4).



Photo 4 : Position du pistolet pour une analyse hors chambre

4. Appuyer à la fois sur le bouton orange au niveau du manche du pistolet et sur la touche située au niveau de l'écran (Photo 5 et 6).



Photo 5 : Position du bouton orange au niveau du manche du pistolet



Photo 6 : Position de la touche située au niveau de l'écran du pistolet

5. Reprendre les étapes 7 à 10.

ANNEXE 8 TABLEAUX RECAPITULATIFS DES DEUX CAMPAGNES D'ANALYSES PAR FLUORESCENCE DES RAYONS X : VARIATIONS MAXIMALES POUR UN MEME NIVEAU DE POLISSAGE PUIS SUR DIX POLISSAGES SUCCESSIFS

Notice de lecture des tableaux récapitulatifs des deux campagnes d'analyses par FRX

Le premier tableau récapitule pour chacun des échantillons/objets analysés les variations maximales de chaque élément présent dans l'alliage, lors de dix mesures successives effectuées pour un même niveau de polissage.

Le second tableau récapitule pour chacun des échantillons/objets analysés les variations maximales de chaque élément présent dans l'alliage, lors de dix polissages consécutifs. La dernière colonne du tableau spécifie si la composition de l'échantillon varie de manière progressive ou aléatoire.

Sont également mentionnées les traitements mécaniques et thermiques appliqués à l'échantillon. Celles-ci sont inscrites sous forme abrégées. L'abréviation se trouve en dessous de chaque tableau. A noter qu'en fonction de ces traitements, différentes classes ont pu être formées. Celles-ci sont matérialisées par des couleurs différentes.

Tableau 1 : Tableau présentant les variations maximales de compositions pour un même niveau de polissage. Analyses faites par FRX.

Échantillon	Technologie de fabrication	Variations maximales de compositions pour un même polissage								
		Argent	Cuivre	Étain	Plomb	Or	Iridium	Fer	Nickel	Zinc
Bijou DW	l + m	0								
Objet DW	c-m-d-r	0.11	0.05	0.14						
Gourmette	Repris après c	0.10	0.09	0.11						0.01
Personnage-3	Repris après c	0.25	0.10	0.22	0.02	0.02				
Personnage-1	Repris après c	0.24	0.08	0.19	0.02	0.02		0.05	0.04	0.01
Croix CF	Repris après c	0.21	0.19							
Tôle MAH	m-r-m	0.12	0.04	0.16						
Cuiller RJE	e Pas de rf	0.23	0.22							
Cuiller DW	e Pas de rf	0.14	0.20	0.14						
Objet Matériauthèque.	Pas de rf	0.11	1.07	0.08	0.01					0.03
5Fr 1963	b + f	0.14	0.13	0.10				0.12		
5 Fr 1965	b + f	0.10	0.09					0.07		
50 Fr 1975	b + f	0.15	0.13	0.22				0.11		
50Fr 1978	b + f	0.22	0.16	0.16				0.12		
1 Fr CHF 1920	b + f	0.15	0.08	0.09	0.02					
1 Fr CHF 1936	b + f	0.22	0.23	0.14	0.02					
1 Fr CHF 1943	b + f	0.13	0.14	0.12						
1Fr CHF 1952	b + f	0.11	0.11	0.10						
Sion Face D	m-rf	0.13	0.09	0.09		0.06	0.03			
St sigismond	m-rf	0.24	0.19	0.21		0.04	0.05	0.09		
Tôle Sion	m-rf	0.10	0.05	0.05		0.05	0.03			
Sion Face C	m-rf	0.15	0.10	0.11		0.07	0.05			
Bijou d'aix	m-rf	0.13	0.03							
Plaque HEAA	l	0.12	0.11	0.56						
GIR DW	l	0.25	0.11	0.19						
Ag Sterling ITI	l	0.11	0.10							
Ag Sterling PX	l	0.18	0.15	0.12						
Ag90%ITI	l	0.15	0.11	0.16						
Ag80%ITI	l	0.29	0.30	0.11						
Ag78%ITI	l	0.11	0.15	0.06						

c= coulé m= martelé d= déroché r= recuit rf= recuit final l = laminé b= blanchi e = embouti f=frappé

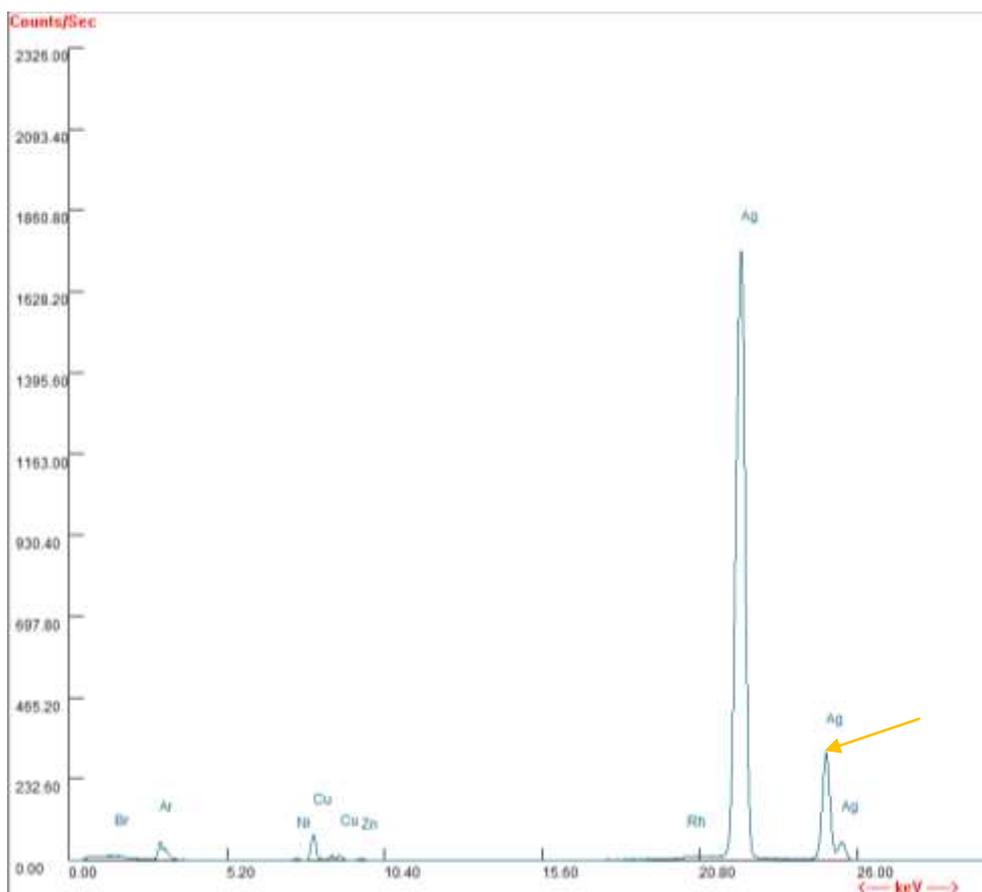
Tableau 2 : Tableau présentant les variations maximales de compositions au cours de dix polissages successifs. Analyses faites par FRX.

Échantillon	Technologie de fabrication	Variations maximales entre les mesures sur dix polissages									Variations aléatoires ou progressive
		Argent	Cuivre	Étain	Plomb	Or	Iridium	Fer	Nickel	Zinc	
Bijou DW	l + m	0.41		0.43							Progressive
Objet DW	c-m-d-r	0.94	0.85	0.12							Aléatoire
Gourmette	Repris après c	0.31	0.20	0.15						0.04	Aléatoire
Personnage-3	Repris après c	0.73	0.35	0.14	0.10	0.02					Progressive
Personnage-1	Repris après c	1.98	1.45	0.26	0.06	0.04		0.09	0.14	0.09	Aléatoire
Croix CF	Repris après c	1.30	1.16	0.15							Progressive
Tôle MAH	m-r-m	0.67	0.19	0.51							Aléatoire
Cuiller RJE	e Pas de rf	0.77	0.81	0.29							Aléatoire
Cuiller DW	e Pas de rf	1.10	0.90	0.40				0.10			Progressive
Obj. Matériauteq	Pas de rf	4.15	4.36	0.44	0.12					0.04	Aléatoire
5Fr 1963	b + f	0.95	0.86	0.23							Progressive
5 Fr 1965	b + f	1.14	0.57	0.37							Progressive
50 Fr 1975	b + f	0.72	0.52	1.19							Progressive
50 Fr 1978	b + f	0.67	0.50	0.29							Progressive
1 Fr CHF 1920	b + f	1.56	1.36	0.33	0.04						Progressive
1 Fr CHF 1936	b + f	1.07	0.89	0.24	0.02						Progressive
1 Fr CHF 1943	b + f	1.09	0.47	0.57							Progressive
1Fr CHF 1952	b + f	0.82	1.04	0.49							Progressive
Sion Face D	m-rf	0.50	0.23	0.15		0.15	0.10				Aléatoire
St sigismond	m-rf	0.40	0.30	0.17		0.10	0.11	0.10			Aléatoire
Tôle Sion	m-rf	0.30	0.35	0.53		0.12	0.10				Aléatoire
Sion Face C	m-rf	0.40	0.33	0.19		0.11	0.11				Aléatoire
Bijou d'aix	m-rf	0.47	0.18	0.41							Aléatoire
Plaque HEAA	l	0.21	0.21	0.20							Aléatoire
GIR DW	l	0.45	0.18	0.25							Aléatoire
Ag SterlingITI	l	0.43	0.30	0.28							Aléatoire
Ag Sterling PX	l	0.83	0.92	0.24							Aléatoire
Ag90%ITI	l	0.51	0.33	0.15							Aléatoire
Ag80%ITI	l	0.48	0.41	0.22							Aléatoire
Ag78%ITI	l	0.40	0.35	0.10							Aléatoire

c= coulé m= martelé d= déroché r= recuit rf= recuit final l = laminé b= blanchi e = embouti f=frappé

ANNEXE 9 EXEMPLE D'UN SPECTRE DONNE PAR ANALYSES PAR FLUORESCENCE DES RAYONS X

Figure 1 : Spectre relatif à l'analyse de l'échantillon nommé « Gourmette CF », de composition ici donnée par la FRX : Ag92.8_Cu5.3_Zn0.6_Sn1.0 (en %).



On note les de pics relevant la présence d'argent, de cuivre et de zinc. Celui relatif à l'étain se trouve au niveau de celui de l'argent (indiqué par une flèche orange).

ANNEXE 10 PROTOCOLE DE MESURES A L'AIDE DE L'OUTIL CLAMTEC

Objectif

Le but de ce travail est de réaliser les tracés de mesures de potentiel de corrosion en fonction du temps de chaque alliage à base d'argent. Ceux-ci serviront de référence pour la construction de la base de données de l'outil CLAMTEC, en vue de leur comparaison avec un alliage de composition inconnu, et permettant ainsi une identification potentiel du matériau.

Matériel et produits

Matériel

- Agitateur magnétique
- Balance (précision au centigramme)
- Bêchers
- Câbles et pinces crocodiles
- Electrodes Ag-AgCl Métrohm® (une de référence et une utilisée pour les mesures) et rallonges
- Fluorescence des rayons X portable ThermoFisher®
- Gants
- Multimètre Métrix® mtx 3282
- Ordinateur
- Papier abrasif recouvert de carbure de silicium Stuers ® granulométrie #4000
- Papier absorbant
- pH-mètre et Conductimètre Hanna Instruments®
- Seringues
- Tubes à essais

Produits

- Carbonate de sodium décahydraté $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- Eau déminéralisée
- Eau Henniez®
- Hydrocarbonate de sodium NaHCO_3
- Nitrate de sodium KNO_3

Une liste des fournisseurs est donnée en p.234 Les fiches techniques des produits utilisés se trouvent en p.238

Protocole

Les mesures de potentiel de corrosion sont effectuées sur chacun des objets ou échantillons sélectionnés, au niveau d'une même zone polie, et en présence de trois électrolytes différents, à savoir du nitrate de potassium, de l'eau Henniez® et du sesquicarbonat de sodium, à l'aide d'une électrode de référence Ag-AgCl.

Mesure de la différence de potentiel entre l'électrode de référence et celle utilisée

Avant de débiter les mesures, il est nécessaire dans un premier temps de mesurer la différence de potentiel entre une électrode que nous considérons être comme celle de référence et celle que nous utiliserons pour les mesures (Photo 1). Pour cela, celles-ci sont reliées à un multimètre (l'une à la borne COM, la seconde à la borne Volt), et plongées dans un bécher rempli d'eau de ville. La différence mesurée entre les deux doit dans la mesure du possible être inférieure à +5mV. Plus cette valeur est petite, et moins il y aura de décalage entre le tracé obtenu lors de la mesure du potentiel de corrosion de l'alliage, et celui que nous obtiendrions en utilisant si les électrodes présentaient une différence nulle. En toute rigueur, nous devrions ajouter aux valeurs obtenues la différence mesurée entre les électrodes. Néanmoins, du fait que celle-ci est faible, nous ne tiendrons pas compte de cela.

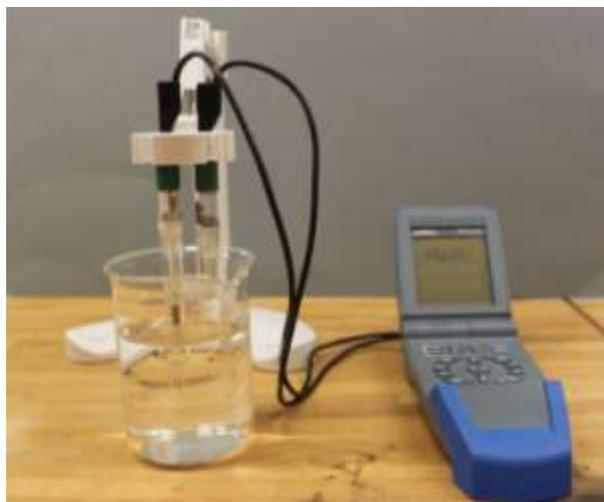


Photo 1: Mesure de la différence de potentiel entre l'électrode de référence et celle utilisée pour les mesures à l'aide d'un multimètre

Préparation des solutions

Dans ce qui suit nous considérerons une masse de solution de 202 g, correspondant aux besoins d'une journée de travail. Il est nécessaire d'utiliser de l'eau déminéralisée de bonne qualité.

Solution de nitrate de potassium

Peser précisément et exactement une masse de 2 g de nitrate de potassium, et ajouter 200g d'eau déminéralisée. Mélanger la solution à l'aide d'un agitateur durant quelques minutes.

Solution de sesquicarbonat de sodium

Peser précisément et exactement une masse de 0.88 g de NaHCO_3 et 1.12g de Na_2CO_3 , 10 H_2O , et ajouter 200 g d'eau déminéralisée. Mélanger la solution à l'aide d'un agitateur durant quelques minutes.

Mesurer ensuite le pH et la conductivité des solutions à l'aide d'un pH-mètre et d'un conductimètre (Photo 2 et 3).



Photo 2 : Mesure du pH de la solution KNO_3



Photo 3 : Mesure de la conductivité de la solution KNO_3

Les valeurs doivent être comprises dans l'intervalle de valeurs habituellement obtenues (Tab.1).

Tableau 1 : Tableau indiquant les valeurs du pH et de la conductivité des différentes solutions

Solution	pH	Conductivité
Nitrate de potassium	6.6 ± 0.6	12 ± 0.8 mS/cm
Eau Henniez®	7.55 ± 0.25	640 ± 90 μ S/cm
Sesquicarbonat de sodium	9.6 ± 0.25	7.2 ± 1 mS/cm

Remarque : Il est nécessaire d'étalonner régulièrement le pH-mètre, ainsi que le conductimètre.

Préparation du système électrode/rallonge

L'électrode utilisée pour les mesures, est insérée dans une rallonge préalablement remplie de la solution utilisée pour effectuer les mesures, à l'exception de l'eau Henniez® (Photo 4). Dans ce cas celle-ci est remplie avec du nitrate de potassium. L'électrode est bloquée dans la rallonge à l'aide d'un ruban de téflon. Ce système permet d'éviter que les chlorures présents au niveau de l'électrode, ne pollue la goutte en contact avec l'échantillon et ne fausse les mesures de potentiel de corrosion.



Photo 4 : Insertion de l'électrode dans la rallonge remplie de la solution test

L'ensemble est placé dans un tube à essai contenant la solution test, et maintenu ainsi durant trente minutes pour que celui-ci se stabilise (Photo 5). Nous devons préciser que le système préparé ne peut être utilisé que durant une période de trois heures. Au-delà, on constate une pollution de la solution de la rallonge par des chlorures modifiant la mesure.

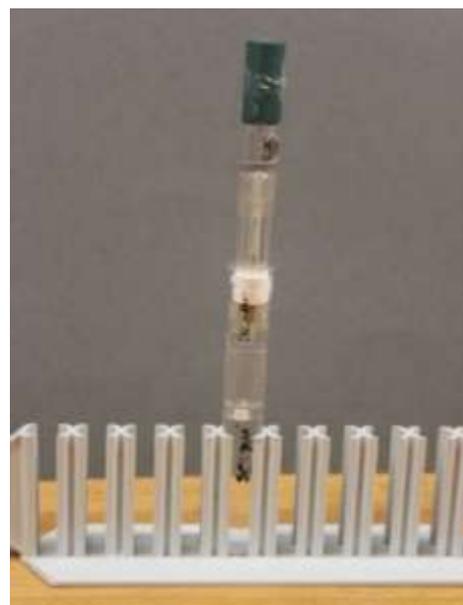


Photo 5 : Système électrode/rallonge plongée dans un tube à essai rempli d de la solution test

Polissage de l'échantillon et analyse par fluorescence X

L'alliage est poli à l'aide d'un papier abrasif recouvert de carbure de silicium Stuers® granulométrie #4000, sous eau, et en portant des gants nettoyés aux savons afin d'éliminer les plastifiants qui pourraient se trouver en surface et affecter la mesure (Photo 6). Dans le cas des objets du trésor de l'Abbaye de Saint Maurice, ces derniers ne seront pas polis sous eau (Photo 7). La surface polie doit être légèrement plus grande que la taille de la goutte d'environ 5 mm².



Photo 6: Polissage d'un échantillon sous eau de ville



Photo 7 : Polissage d'un objet du trésor de l'Abbaye de Saint Maurice à sec

Une analyse par fluorescence X est ensuite réalisée (Photo 8 et 9). Trois mesures successives sont faites, en mode métaux précieux et chacune durant soixante secondes (voir A7, p.117).



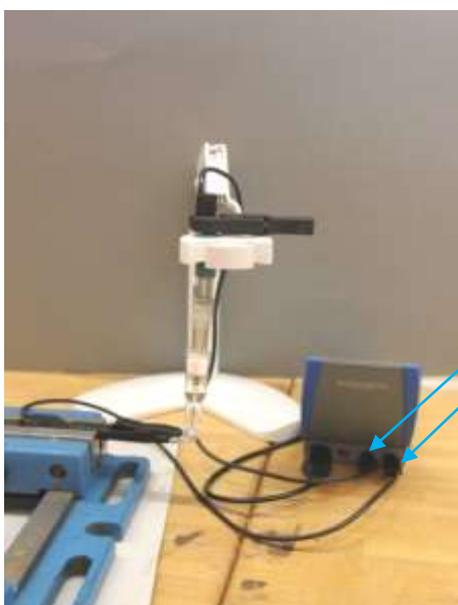
Photo 8 : Positionnement d'un échantillon dans l'enceinte close de la FRX en vue d'une analyse de composition



Photo 9: Analyse par fluorescence X d'un objet du Trésor de l'Abbaye de Saint Maurice en dehors de l'enceinte close

Installation de l'électrode et de l'échantillon

L'électrode est fixé à l'aide d'un statif, puis la rallonge est rincée à l'eau déminéralisée et séchée avec un papier absorbant. Celle-ci est reliée à la borne COM du multimètre. L'échantillon ou l'objet est placé en dessous de sorte à ce qu'il soit distant d'environ 2 mm par rapport au fritté de l'électrode. Il est relié à la borne V du multimètre, et maintenu à l'aide d'une pince crocodile, en prenant soin de placer entre celle-ci un morceau de papier d'aluminium pour le protéger des rayures et des marques (Photo10 et 11).



Electrode reliée à la borne COM du multimètre
Echantillon relié à la borne V du multimètre

Photo 10 : Branchement de l'électrode et de l'échantillon au multimètre



Electrode dans sa rallonge
 Echantillon maintenu à l'aide d'une pince crocodile et protégé par un morceau de papier d'aluminium

Photo 11: Position de l'électrode par rapport à l'échantillon

Réalisation du blanc

Au préalable de tout suivi du potentiel de corrosion d'un échantillon ou d'un objet, il est nécessaire, une fois que les trente minutes de stabilisation du système électrode/rallonge se sont écoulées, de réaliser un blanc afin de vérifier la fiabilité du système. Pour cela, on utilise un coupon de cuivre, et l'on effectue une mesure sur cinq minutes. Le coupon est placé comme indiqué précédemment (Photo 12).



Photo 12 : Réalisation du blanc : Mesure en cours du potentiel de corrosion de l'échantillon de cuivre

Pour mesurer le potentiel, on suivra les étapes décrites en dessous du tableau d'ordre de grandeur. Les valeurs de E_{corr} du cuivre doivent être comprises entre les valeurs indiquées ci-après pour chacune des solutions (Tab.2).

Tableau 2 : Ordres de grandeur de la valeur du potentiel de corrosion par rapport à l'électrode Ag-AgCl au démarrage et après 5 min dans chacune des solutions

Solution	Potentiel de démarrage par rapport à l'électrode Ag-AgCl en mV	Potentiel après 5 minutes par rapport à l'électrode Ag-AgCl en mV
Nitrate de potassium	-80 à -10	+30 à +50 (avec de nombreux écarts)
Eau Henniez®	-70 à -30	-10 à +10 (avec quelques écarts)
Sesquicarbonat de sodium	-170 à 130	-85 à -75 (avec quelques écarts)

Mesures du potentiel de corrosion

Le conductimètre auquel est branché le système électrode/rallonge et l'échantillon, l'objet ou le coupon de cuivre, est relié à un ordinateur. Dans notre cas, nous effectuons des mesures du potentiel en utilisant le logiciel Discovery Mat® (Photo13).

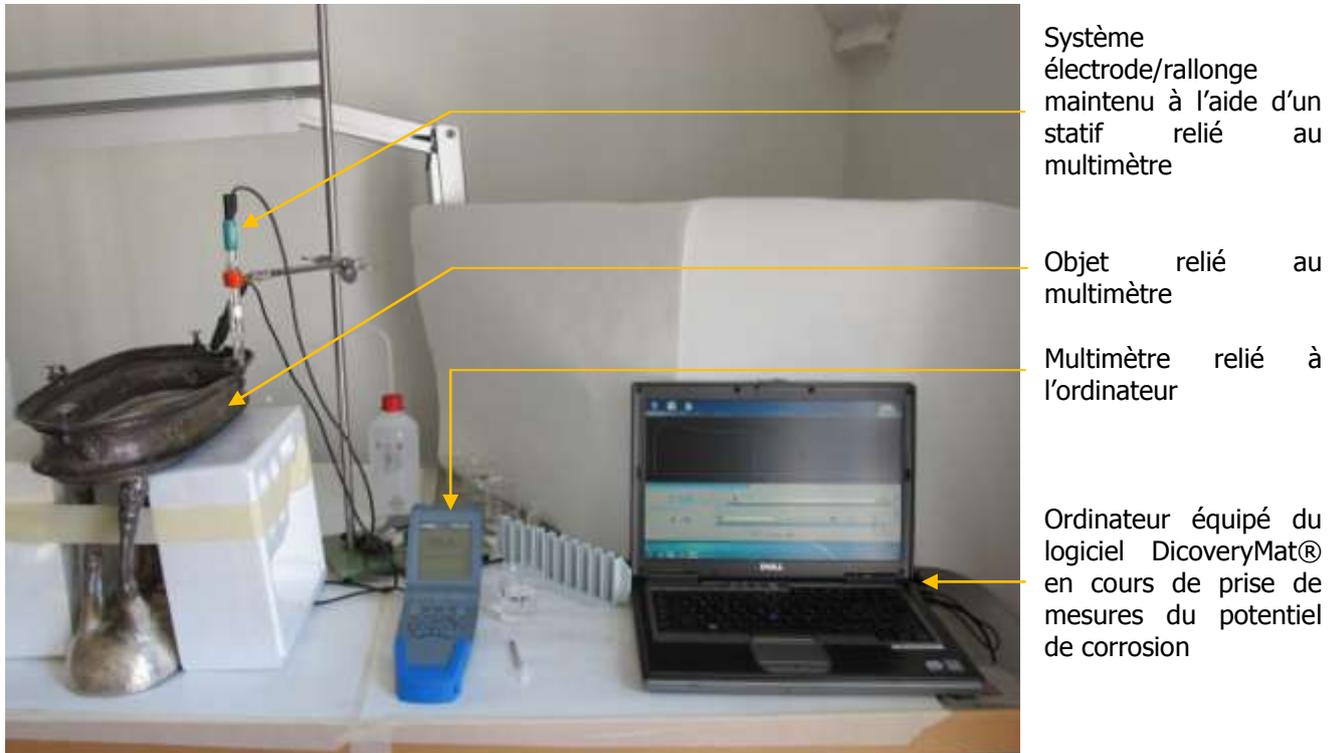


Photo 13: Disposition du système CLAMTEC de mesure du potentiel de corrosion sur le socle de la statue équestre de Saint-Maurice, faisant parti du Trésor de l'Abbaye de Saint-Maurice

1. Mettre en route le multimètre.
2. Démarrer le logiciel. Cliquer sur l'onglet « Scanner », puis sur « On ». Au niveau de l'écran du multimètre, on voit apparaître en bas à droite des flèches qui clignent, indiquant que le système est fonctionnel. Dans le cas du logiciel, la touche « Scan », à côté du « On » devient bleue. Cliquer sur l'onglet « Sample » (Fig.1).

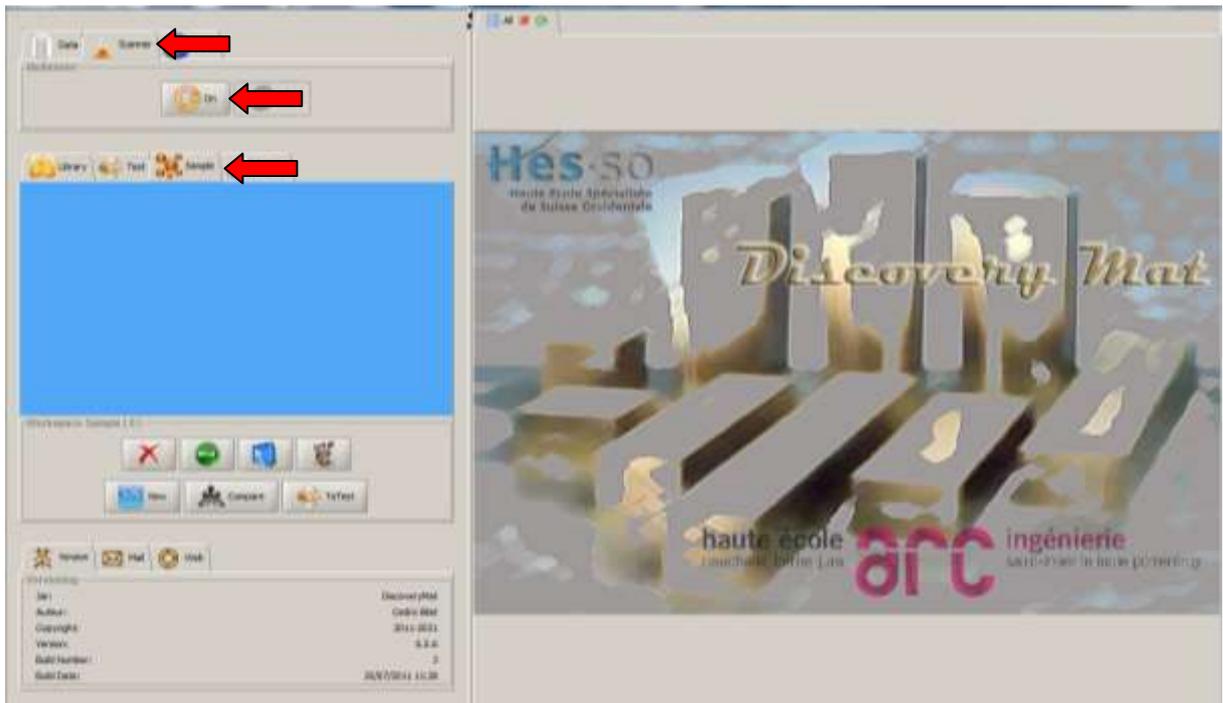


Figure 1 : Fenêtre d'accueil du logiciel DiscoveryMat©

3. Rincer l'extrémité de la rallonge de l'électrode à l'eau déminéralisée, et sécher le fritté et la rallonge à l'aide d'un papier absorbant (Photo 14).



Photo 14 : Rinçage de l'électrode à l'eau déminéralisée

4. Insérer une goutte de 20 μL à l'aide d'une seringue entre le fritté de l'électrode et l'alliage, et cliquer immédiatement sur la touche scan (Photo 15 et 16). Le tracé du potentiel de corrosion en fonction du temps apparaît.



Photo 15 : Insertion de la goutte de solution entre le fritté de la rallonge et l'objet à l'aide d'une seringue



Photo 16 Vue de la goutte entre l'échantillon et le fritté de l'électrode

5. Paramétrer les données. Les enregistrer en format xls, indiquer le fichier dans lequel elles seront conservées, leur nom, la solution utilisée, ainsi que la présence ou non d'une tache laissée par la solution. Cocher également les cases dans le cadre options, correspondant à la solution, nombre de point du tracé, date et heure de la réalisation et tache (Fig.2). Ces informations se retrouveront par la suite dans le nom du fichier.

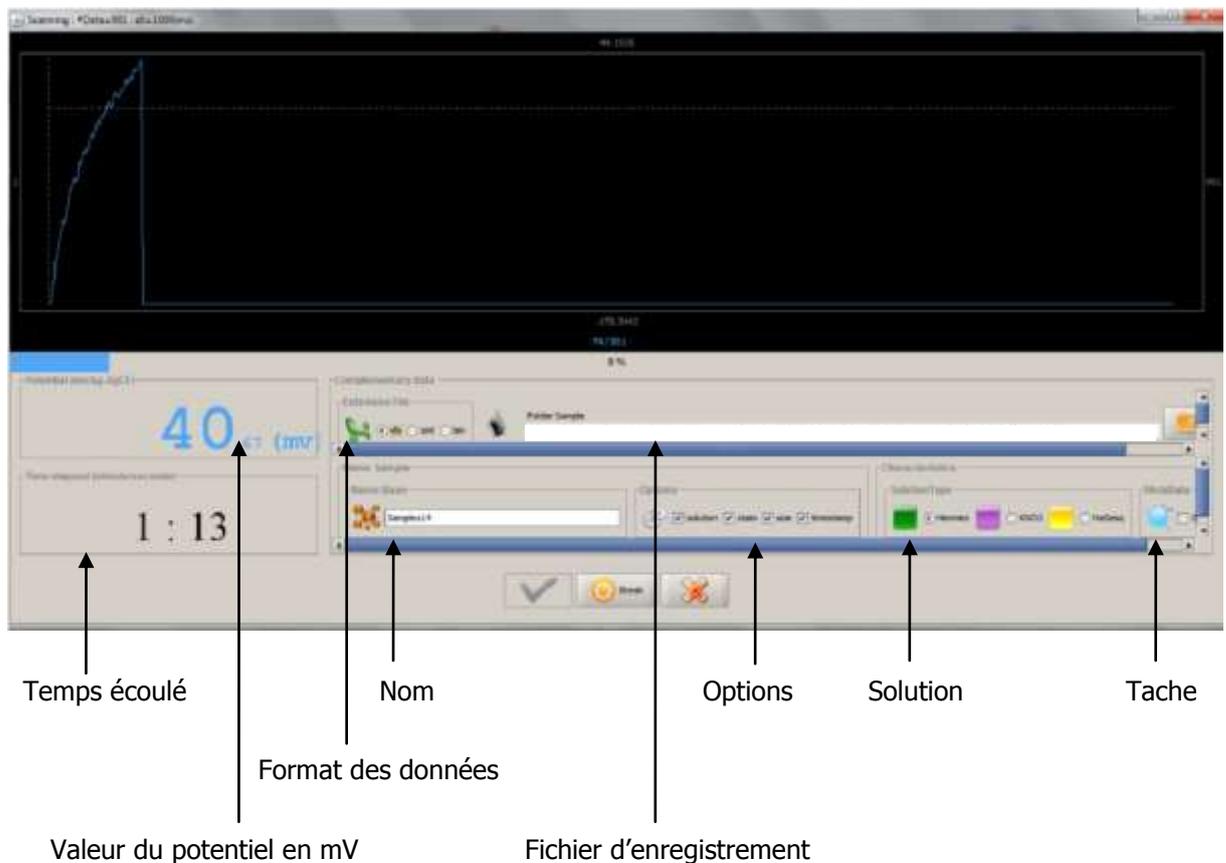


Figure 2 : Fenêtre de paramétrage apparaissant lors de la prise de mesure du potentiel de corrosion au cours du temps

6. Noter les valeurs de potentiel de corrosion toutes les trente secondes afin de vérifier la reproductibilité avec les autres tracés.
7. Au bout de cinq minutes arrêter la mesure en cliquant sur la touche Breack.
8. Retirer l'alliage, et rincer la rallonge de l'électrode et l'essuyer avec un papier absorbant. Répéter l'opération « Polissage de l'échantillon et analyse par fluorescence X ».
9. Replacer l'alliage comme indiqué plus haut, et effectuer de nouveau les opérations 4 à 7.
10. Comparer les mesures obtenues, en les surbrillant et en cliquant sur la touche Compare (Fig.3).

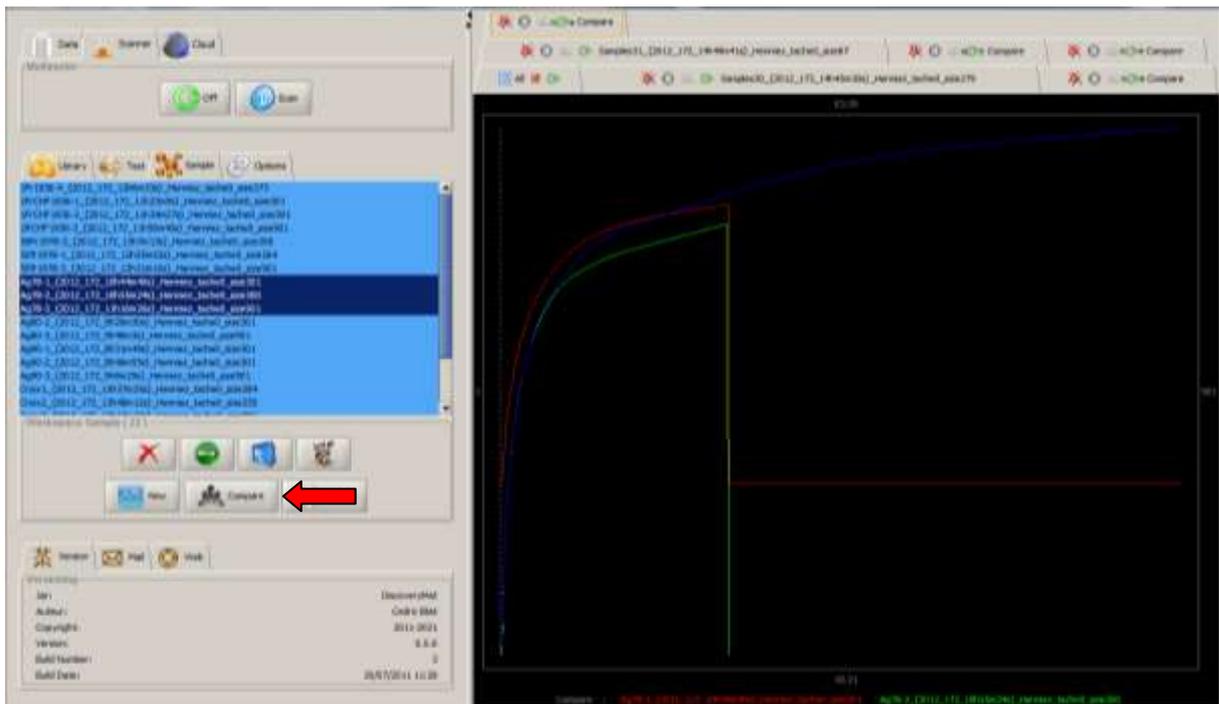


Figure 3 : Comparaison des tracés entre eux

11. Effectuer un troisième tracé, selon le même protocole que celui utilisé pour les deux précédents. Si au cours des cinq premières minutes de mesures, les valeurs sont similaires à 5-10 mV près, à celles des deux premiers tracés qui sont eux-mêmes similaires, poursuivre la mesure sur quinze minutes. Indiquer au terme des quinze minutes, la présence ou non d'une tache laissée par la solution utilisée.
12. Si durant les cinq premières minutes du troisième tracé, les valeurs sont éloignées des précédentes mesures, et que la tendance de la courbe est différente, arrêter les mesures. Effectuer alors un quatrième tracé. Si les valeurs sont comprises dans l'intervalle de celles des tracés précédents, poursuivre sur quinze minutes. Dans le cas contraire, effectuer un cinquième tracé.

Ces mesures de potentiel sont effectuées dans les trois solutions énoncées, et selon le protocole indiqué ci-dessus.

Remarques générales

Les mesures pour un même matériau doivent être faites durant les trois heures que la solution est utilisable, et ceci dans un souci de reproductibilité.

Les seringues doivent régulièrement être changées, et utilisées pour une seule solution. Les rallonges, ainsi que les tubes à essais sont également spécifiques à chacune des solutions.

ANNEXE 11 FICHES DESCRIPTIVES DES ALLIAGES DE REFERENCE CONSTITUANT LA BASE DE DONNEES

Notice de lecture des fiches présentant les alliages de référence constituant la Base de Données

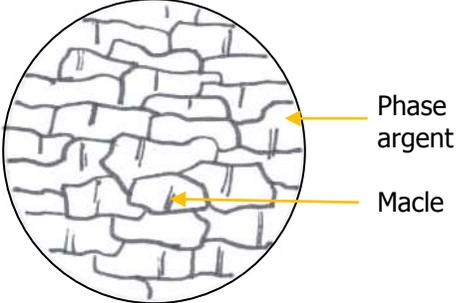
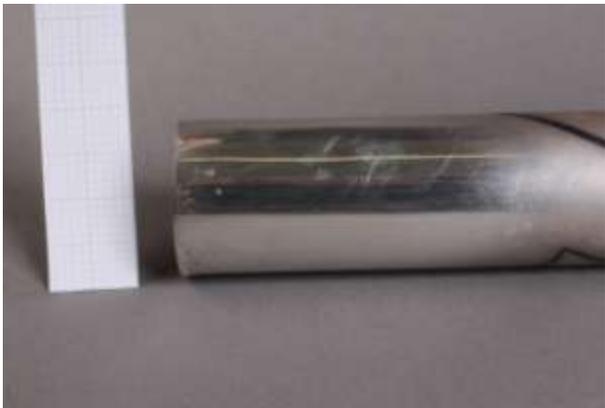
La fiche de description présente différentes informations réparties en plusieurs parties, répertoriées et expliquées ci-dessous :

- **Caractéristiques** : indique les dimensions, la date de fabrication ou d'achat de l'échantillon (données par la personne à qui appartient l'objet), la provenance, la présence ou non de poinçon, les phases en présence du fait de sa composition, les traitements mécaniques et thermiques qu'il a subis durant sa mise en forme, et finalement la microstructure hypothétique en fonction des phases composant l'alliage et des traitements connus. Celle-ci est accompagnée d'un schéma illustrant la structure du matériau. Trois photos sont également placées dans cette partie : la photo générale du matériau, celle de la zone au niveau de laquelle sont effectuées les mesures CLAMTEC et celle montrant la goutte de solution sur l'échantillon au moment de l'analyse.
- **Analyse par fluorescence des rayons X** : indique les résultats des analyses faites au cours de la campagne de mesures visant à déterminer si la composition varie au cours des polissages.
- **Variations maximales de la composition** : indique les variations maximales de la composition pour un même niveau de polissage lors de dix mesures consécutives et celles au cours des dix polissages successifs. Ces dernières sont comparées à la tolérance de variation admise qui est de 0.5% pour les échantillons laminés et ayant connu un recuit final ; et de 1% pour les objets issus de fonte, sans recuit final.
- **Remarques sur les analyses par FRX** : quelques points sont abordés comme la présence ou non d'un enrichissement de surface, si les variations sont aléatoires ou progressives, etc.
- **Graphiques présentant l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps dans les différentes solutions** : les mesures CLAMTEC sont présentés sous la forme de graphiques où sont visibles les courbes à la fois tracées sur cinq et quinze minutes. A noter que la courbe retenue pour figurer dans la base de données est orange et en trait continu, tandis que celles qui ont été écartées sont bleues et en trait-tillés. A côté de la solution utilisée est indiquée la composition de l'alliage au moment de la mesure sur quinze minutes retenus et donnée par analyse FRX. Sont également notés le pH et la conductivité de la solution, ainsi que l'électrode utilisée. Des remarques sur les mesures, et notamment leur reproductibilité, sont notées, ainsi que si les variations entre les compositions établies pour les mesures sur quinze minutes sont inférieures ou non à la tolérance admise.

- **Graphique présentant les potentiels de corrosion mesuré dans chacune des solutions durant quinze minutes** : indique les trois courbes retenues pour la construction de la Base de Données sur un même graphique.
- **Diagramme de Pourbaix de l'argent et du cuivre** : indique en fonction du potentiel de corrosion pris par l'échantillon et la solution utilisée, la position de l'argent et du cuivre sur leur diagramme de Pourbaix respectif. Le code couleur est celui utilisé pour les courbes du graphique précédent.
- **Discussion** : des remarques générales sur l'échantillon sont émises. Il s'agit en particulier de la correspondance ou non entre le comportement de l'échantillon prédit par les diagrammes de Pourbaix et celui qu'il a lors des mesures CLAMTEC.

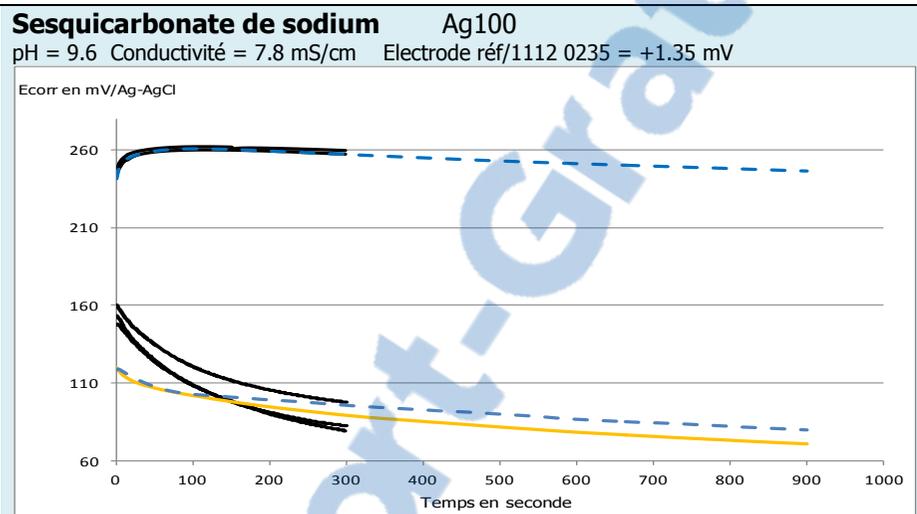
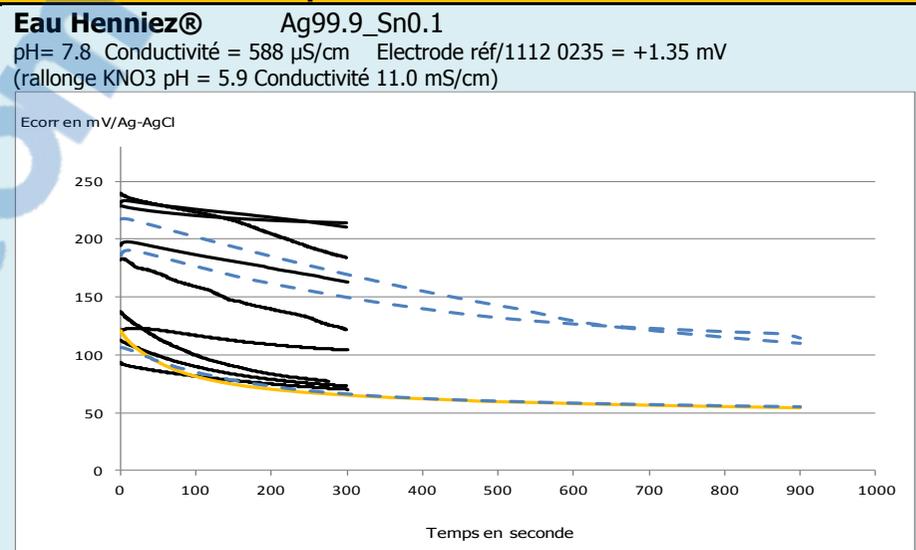
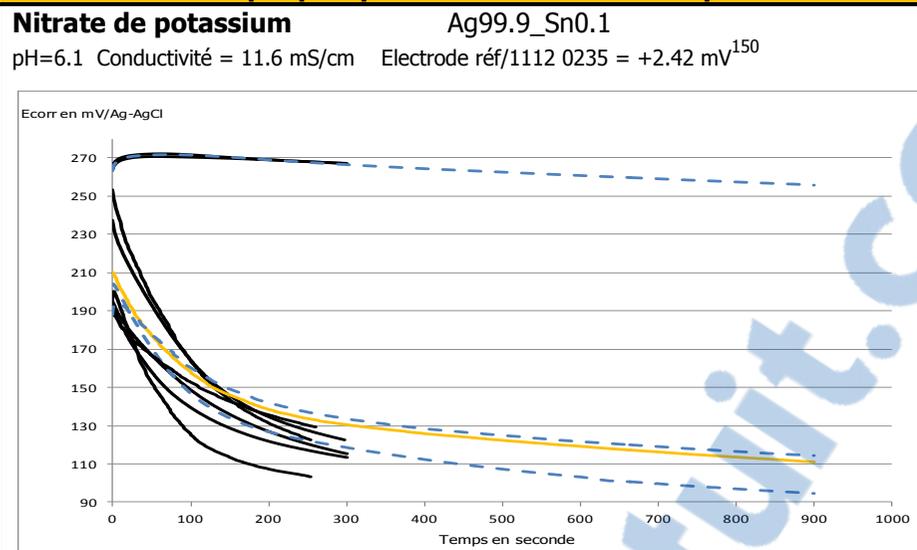
Ces fiches sont présentées dans l'ordre croissant du pourcentage de cuivre dans l'alliage soit (les valeurs sont exprimées en % en masse):

- Bijou DW : Ag100
- Bijou d'aix : Ag96.9_Cu3.1
- Personnage APO 3 : Ag94.7_Cu4.9_Sn0.3_Pb0.4_Au0.1
- Gourmets CF : Ag93.3_Cu5.7_Sn0.4_Zn0.6
- Plaque HEAA : Ag93.3_Cu6.7
- Argent sterling PX : Ag92.3_Cu7.3_Sn0.4
- Argent sterling ITI: Ag91.8_Cu8.0_Sn0.2
- Argent 90% ITI: Ag90.6_Cu9.4
- Personnage APO 1: Ag89.4_Cu9.6_Sn0.5_Pb0.2_Fe0.1_Au0.1
- Argent 80% ITI: Ag81.4_Cu18.6_Sn0.2
- Argent 78% ITI: Ag78.2_Cu21.5_Sn0.4

Bijou DW : Métal pur Ag100		
Caractéristiques		
Dimensions en mm	Poinçon	Microstructure hypothétique
Longueur : 104 ; Diamètre externe : 19	Certificat de garantie du Crédit suisse	Grains avec sans doute des macles 
Datation	Phases en présence	
1994	Monophasé : une phase argent	
Provenance	Traitements mécaniques et thermiques	
Appartient à Denise Witschard	<ul style="list-style-type: none"> - Laminée - Enroulée par martelage et recuit successifs 	
Photo générale	Photo de la zone analysée	Photo de la goutte sur l'échantillon
		

Analyse par FRX au cours de dix polissages			Variation maximale de la composition
Polissage	Argent en %	Etain en %	
1	99.99		<i>Variation pour un même niveau de polissage</i> Aucune variation
	99.99		
	99.99		
2	99.99		<i>Variation au cours des dix polissages successifs</i> Ag = 0.41% et Sn = 0.43%
	99.99		
	99.98		
3	99.89		<i>Comparaison avec la tolérance admise de 0.5%</i> Inférieure
	99.83	0.17	
	99.99		
4	99.87		Remarques sur les analyses par FRX
	99.99		
	99.79	0.21	
5	99.72	0.29	<p>Dans le cas de cet objet, nous relevons un léger enrichissement de surface en argent, son pourcentage en surface diminuant au cours des polissages Néanmoins, dans la mesure où cette pièce est certifiée, nous pouvons nous demander si la présence d'étain n'est pas seulement liée à une interprétation faussée donnée par la FRX, du spectre d'émission de l'objet.</p> <p>Nous considérerons ainsi que la composition de cet objet est celle exprimée sur le certificat de garantie, 100% d'argent.</p>
	99.78	0.22	
	99.71	0.29	
6	99.77	0.23	
	99.73	0.27	
	99.73	0.27	
7	99.68	0.32	
	99.78	0.21	
	99.75	0.25	
8	99.53	0.47	
	99.66	0.34	
	99.63	0.37	
9	99.62	0.38	
	99.60	0.40	
	99.66	0.34	
10	99.61	0.39	
	99.65	0.35	
	99.58	0.43	

Graphiques présentant l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps dans les différentes solutions

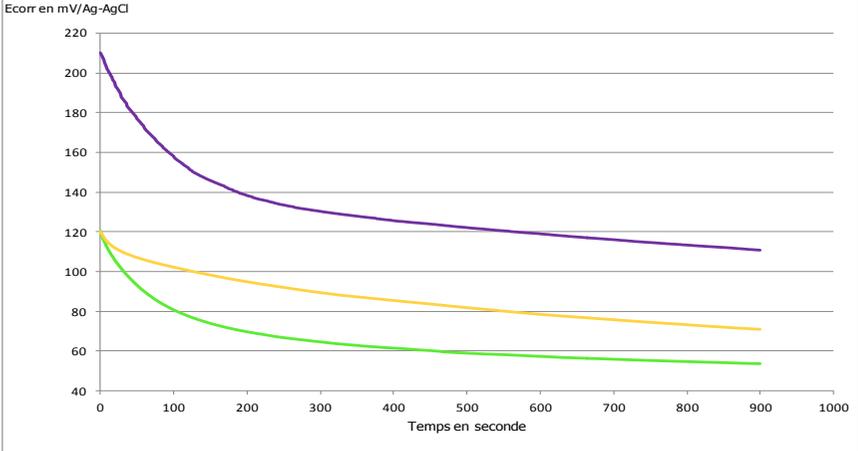
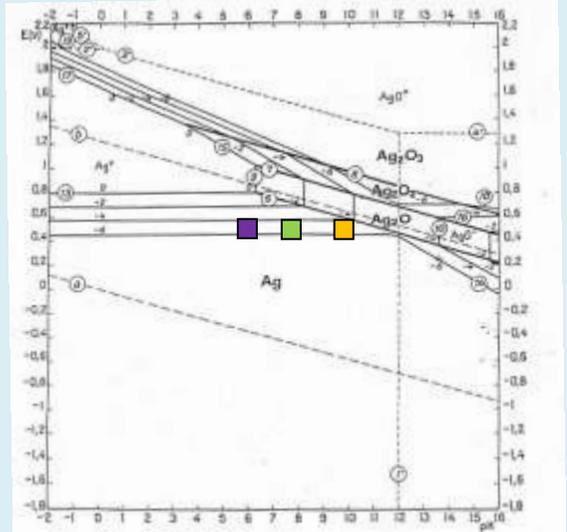


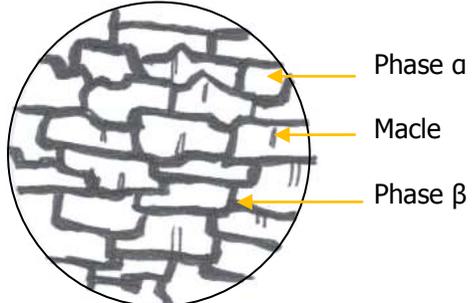
Remarques

Les premières courbes présentaient des valeurs de Ecorr trop élevées. Les mesures suivantes, dont les valeurs de Ecorr sont inférieures aux précédentes, sont reproductibles.

La composition de l'échantillon ne varie pas au cours de polissages. Ceci expliquant pourquoi les résultats sont reproductibles.

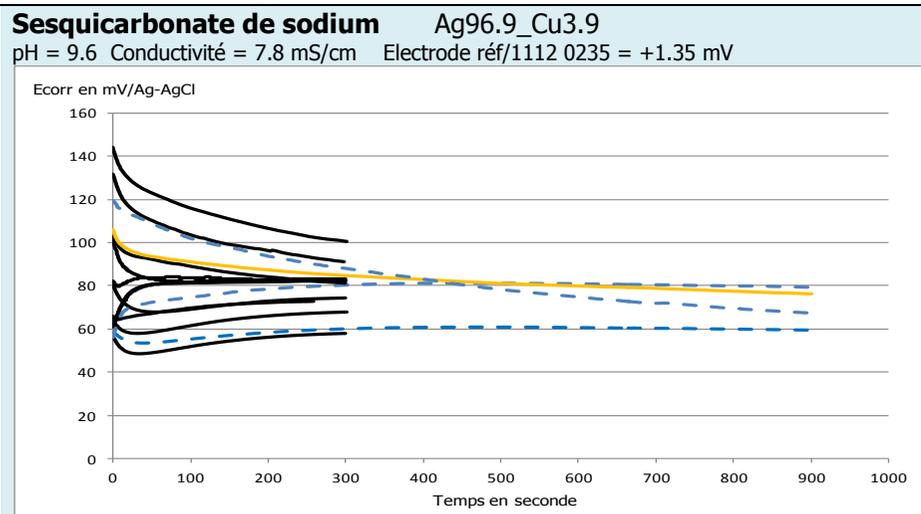
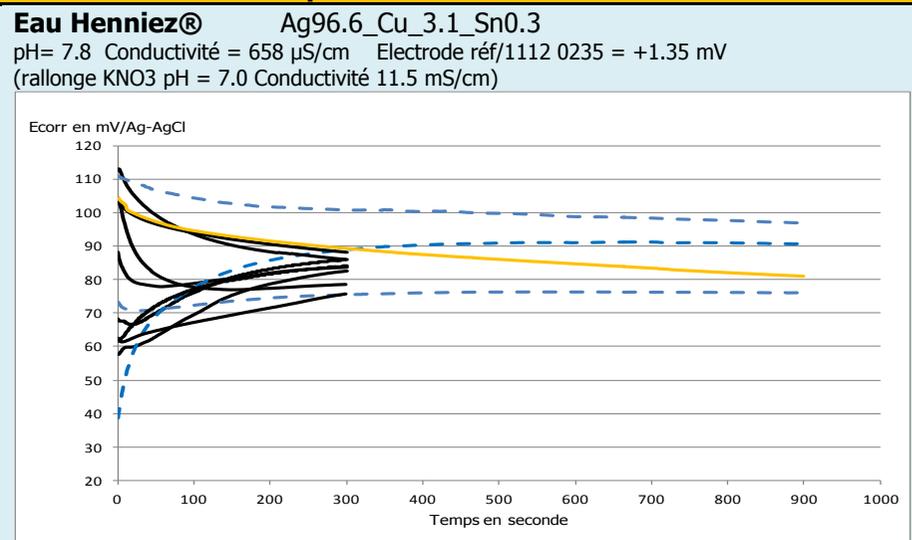
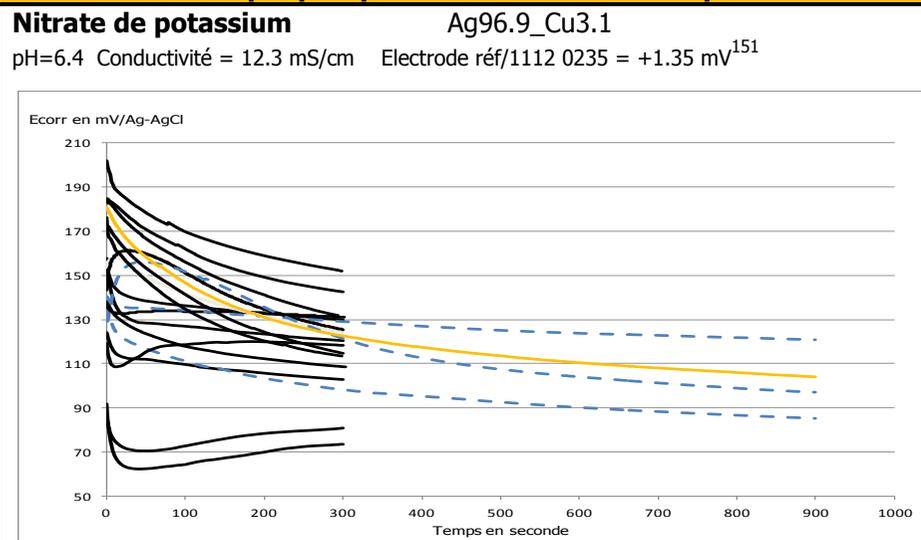
¹⁵⁰ Cette valeur correspond à la différence mesurée entre l'électrode de référence et celle utilisée pour effectuer les mesures de potentiel.

Graphique présentant le potentiel de corrosion mesuré dans chacune des solutions durant quinze minutes	Discussion
 <p>Légende</p> <ul style="list-style-type: none"> Nitrate de potassium Eau Henniez® Sesquicarbonate de sodium 	<p>L'étude de cet objet dont la composition est celle que nous considérons être celle de l'argent pur, démontre que celui-ci a tendance à se corroder, et cela quelque soit la solution utilisée. Le potentiel décroît au cours du temps de façon plus ou moins rapide et sans période de stabilisation. Si nous observons le diagramme de Pourbaix sur lequel nous avons placé le Ecorr en fonction du pH de la solution, nous notons que ce métal se situe en effet dans le domaine de corrosion. Il y a par conséquent une bonne corrélation entre ce qui est attendu et ce qui se produit. On note de plus que le potentiel d'abandon prend également dans tous les cas des valeurs élevées, caractéristique du fait que l'argent fait parti de la classe des métaux nobles.</p>
Diagramme de Pourbaix de l'argent	
	<p>Pour finir, les résultats obtenus dans chacune des solutions sont reproductibles. On relève un décalage horizontal entre les tracés dans le cas du KNO3 et du sesquicarbonate de sodium, mais une absence de fluctuations de potentiels. Enfin aucune trace n'a été laissée par la solution à la surface du matériau.</p>

Bijou d'Aix DW : Alliage Ag96.9_Cu3.1		
Caractéristiques		
Dimensions en mm du pot	Poinçon	Microstructure hypothétique
Diamètre : 39 ; Hauteur : 31	Aucun	Grains déformés avec peut-être des macles
Datation	Phases en présence	
1996	Biphasé : phase α riche en argent et β riche en cuivre	
Provenance	Traitements mécaniques et thermiques	
Appartient à Denise Witschard	Martelage, recuit et dérochage nombreux	
Photo générale	Photo de la zone analysée	
		

Analyse par FRX au cours de dix polissages				Variation maximale de la composition
Polissage	Argent en %	Cuivre en %	Etain en %	
1	96.56	3.07	0.38	<i>Variation pour un même niveau de polissage</i> Ag=0.13% et Cu=0.03%
	96.45	3.08	0.45	
	96.48	3.13	0.39	
2	96.39	3.14	0.45	<i>Variation au cours des dix polissages successifs</i> Ag=0.47% ; Cu=0.18% et Sn=0.41%
	96.48	3.15	0.36	
	96.49	3.12	0.38	
3	96.78	3.22		<i>Comparaison avec la tolérance admise de 0.5%</i> Inférieure
	96.83	3.17		
	96.75	3.24		
4	96.86	3.14		Remarques sur les analyses par FRX
	96.83	3.17		
	96.85	3.15		
5	96.83	3.15		La composition de cet alliage évolue de façon aléatoire entre le premier et le dernier polissage. A noter l'apparition et la disparition de l'étain au cours des analyses (défauts de l'appareil ?). Les variations en argent et en cuivre sont aléatoires. Les variations sont cependant inférieures ou proches de la tolérance admise.
	96.83	3.17		
	96.73	3.25		
6	96.81	3.17		
	96.78	3.20		
	96.69	3.19		
7	96.66	3.19		
	96.68	3.13	0.19	
	96.63	3.18	0.19	
8	96.60	3.16	0.22	
	96.58	3.18	0.24	
	96.56	3.17	0.25	
9	96.56	3.18	0.24	
	96.61	3.17	0.20	
	96.62	3.12	0.24	
10	96.56	3.12	0.30	
	96.54	3.17	0.28	
	96.57	3.15	0.28	

Graphiques présentant l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps dans les différentes solutions

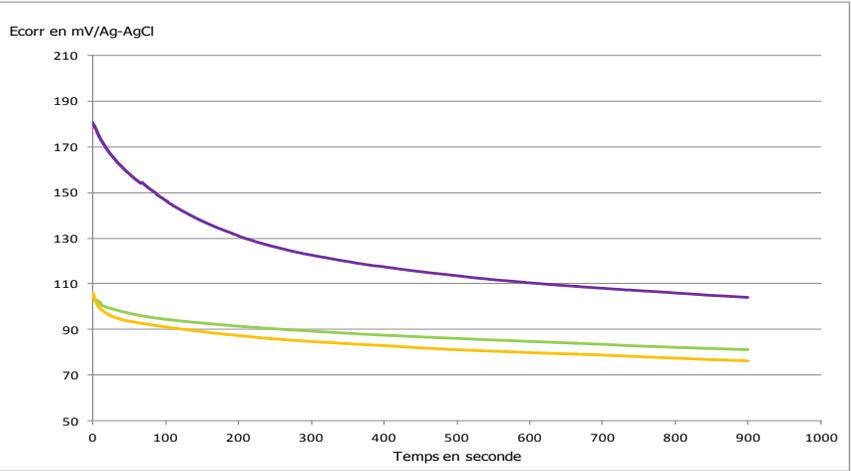
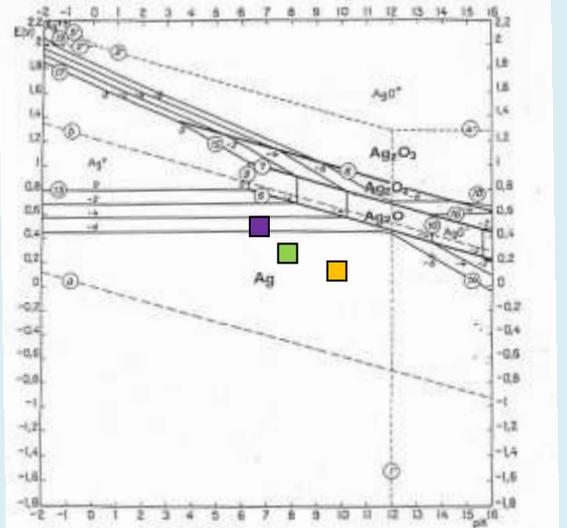
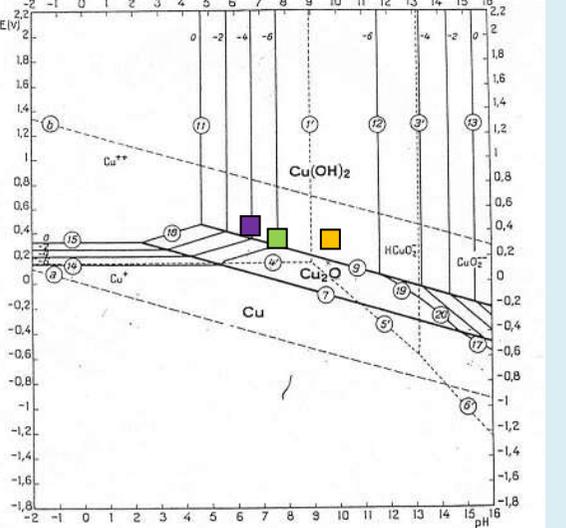


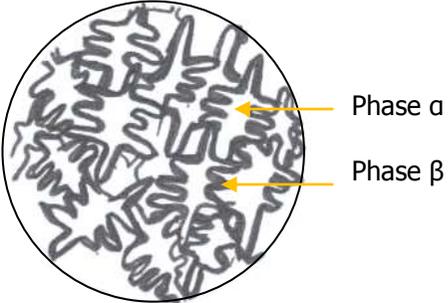
Remarques

Les mesures du potentiel de corrosion dans les différentes solutions sont plutôt reproductibles dans les différentes solutions. A noter cependant que si sur le long terme, le potentiel tend vers des valeurs similaires, la tendance des courbes est différente lors des mesures en présence de l'eau Henniez® et du sesquicarbonate de sodium.

La composition varie peu au cours des polissages. Les écarts restent inférieurs à la tolérance admise. On remarque cependant l'apparition de l'étain lors des analyses avant les mesures dans les deux dernières solutions.

¹⁵¹ Cette valeur correspond à la différence mesurée entre l'électrode de référence et celle utilisée pour effectuer les mesures de potentiel.

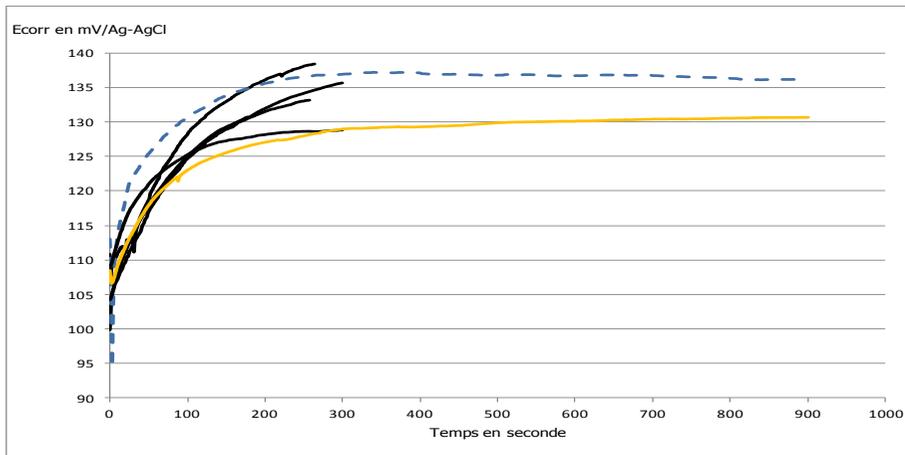
Graphique présentant le potentiel de corrosion mesuré dans chacune des solutions durant quinze minutes		Discussion
 <p>Écorr en mV/Ag-AgCl</p> <p>Temps en seconde</p> <p>Légende</p> <ul style="list-style-type: none"> Nitrate de potassium Eau Henniez® Sesquicarbonate de sodium 		<p>Cet alliage contenant 3.1% de cuivre présente une tendance à la corrosion au cours du temps. Le potentiel de corrosion diminue quelle que soit la solution. Si nous tenons compte du diagramme de Pourbaix, que ce soit l'argent ou le cuivre, ceux-ci se trouvent dans le domaine de corrosion s'ils sont en présence de nitrate de potassium. Dans le cas des autres solutions, l'argent est dans une zone d'immunité, tandis que le cuivre est à la limite entre la passivation et la corrosion s'il est en contact avec l'eau Henniez, et en passivation avec le sesquicarbonate de sodium. Ces diagrammes étant théoriques, ceci explique les raisons pour lesquelles les résultats attendus sont différents de ceux que nous obtenons.</p>
Diagramme de Pourbaix de l'argent	Diagramme de Pourbaix du cuivre	
		<p>Les résultats obtenus dans chacune des solutions sont reproductibles. Il y a un décalage horizontal dans le cas du nitrate de potassium et du sesquicarbonate de sodium, mais pas de fluctuations de potentiels. Enfin aucune trace n'a été laissée par la solution à la surface de l'alliage.</p>

Personnage APO 3 : Alliage Ag93.7_Cu4.9_Sn0.3_Pb_0.4_Au0.1		
Caractéristiques		
Dimensions en mm du pot	Poinçon	Microstructure hypothétique
Longueur : 21 ; Largeur : 13 ; Epaisseur : 5	Aucun	<p style="text-align: center;">Dendrites</p> 
Datation	Phases en présence	
XVIe ou XVIIe siècle	Biphasé : phase α riche en argent et phase eutectique	
Provenance	Traitements mécaniques et thermiques	
Appartient au Rijksmuseum (Amsterdam)	Coulé et déroché	
Photo générale	Photo de la zone analysée	Photo de la goutte sur l'échantillon
		

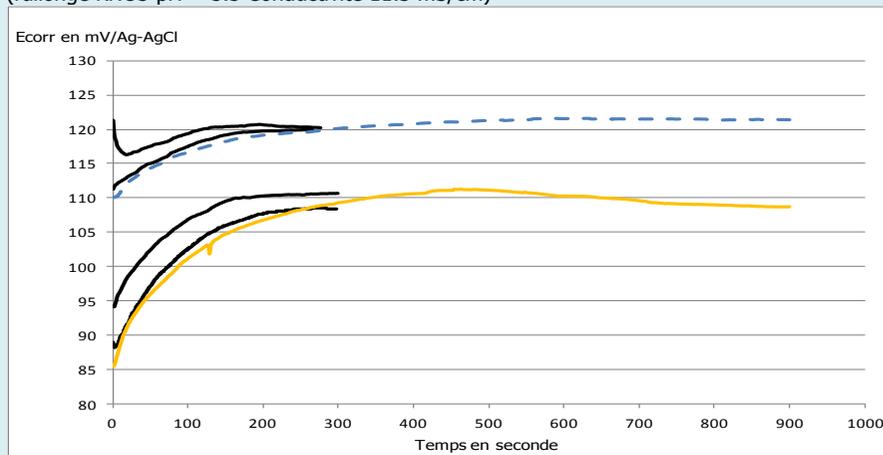
Analyse par FRX au cours de dix polissages						Variation maximale de la composition
Polissage	Argent en %	Cuivre en %	Or en %	Plomb en %	Etain en %	
1	93.94	4.69	0.10	0.34	0.89	<i>Variation pour un même niveau de polissage</i> Ag=0.25% ; Cu=0.10% ; Au=0.02 ; Pb=0.02 et Sn=0.22
	94.00	4.66	0.10	0.34	0.88	
	94.01	4.62	0.11	0.34	0.88	
2	94.10	4.53	0.09	0.33	0.91	<i>Variation au cours des dix polissages successifs</i> Ag=0.73% ; Cu=0.35% ; Au=0.1 ; Pb=0.14 et Sn=0.10
	94.03	4.57	0.09	0.35	0.85	
	94.00	4.58	0.10	0.33	0.95	
3	93.84	4.79	0.10	0.39	0.91	<i>Comparaison avec la tolérance admise de 1%</i> Inférieure
	93.80	4.72	0.10	0.40	0.94	
	93.72	4.73	0.11	0.40	0.93	
4	94.12	4.54	0.11	0.33	0.87	Remarques sur les analyses par FRX
	94.22	4.48	0.11	0.32	0.84	
	94.14	4.55	0.11	0.33	0.83	
5	93.99	4.65	0.11	0.35	0.87	La composition de cet alliage évolue de façon aléatoire entre le premier et le dernier polissage. Les teneurs en éléments additionnelles sont cependant stables. Les variations sont cependant inférieures ou proches de la tolérance admise.
	93.91	4.71	0.09	0.35	0.90	
	93.90	4.70	0.10	0.34	0.85	
6	93.92	4.57	0.10	0.38	1.00	
	93.83	4.68	0.10	0.38	1.00	
	93.92	4.55	0.10	0.37	1.02	
7	93.71	4.72	0.11	0.37	1.04	
	93.86	4.70	0.11	0.37	0.92	
	93.68	4.73	0.10	0.36	1.00	
8	93.68	4.83	0.10	0.37	0.96	
	93.71	4.86	0.10	0.36	0.92	
	93.66	4.83	0.10	0.37	1.01	
9	93.66	4.76	0.09	0.40	1.03	
	93.30	4.80	0.11	0.38	0.98	
	93.64	4.81	0.10	0.39	1.00	
10	93.49	4.82	0.10	0.42	1.03	
	93.50	4.88	0.09	0.41	0.98	
	93.50	4.86	0.10	0.41	1.01	

Graphiques présentant l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps dans les différentes solutions

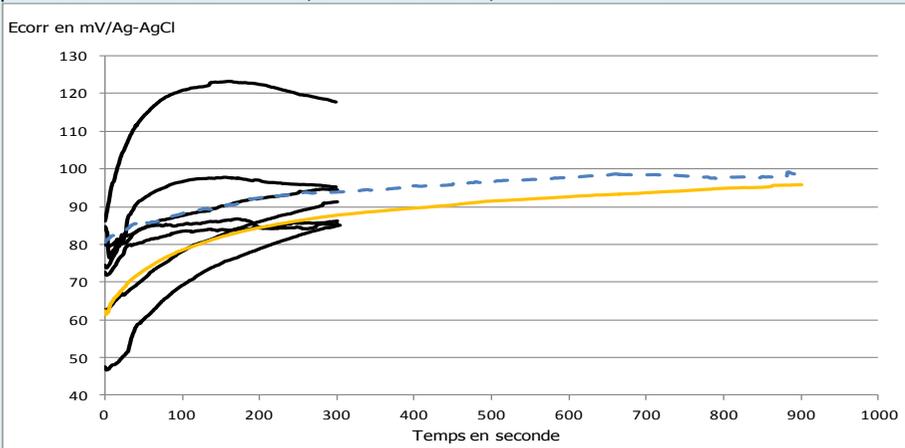
Nitrate de potassium Ag94.2_Cu4.9_Sn0.3_Pb0.4_Fe0.2_Au0.1
 pH=5.5 Conductivité = 11.2 mS/cm Electrode réf/1112 0187 = +5.50 mV¹⁵²



Eau Henniez® Ag94.3_Cu4.8_Sn0.6_Pb0.1_Au0.1
 pH= 7.7 Conductivité = 617 µS/cm Electrode réf/1112 0006 = +4.47 mV
 (rallonge KNO3 pH = 5.5 Conductivité 11.3 mS/cm)



Sesquicarbonate de sodium Ag93.8_Cu5.1_Sn0.4_Pb0.4_Au0.1
 pH = 9.6 Conductivité = 7.7 mS/cm Electrode réf/1112 0006 = +4.60 mV



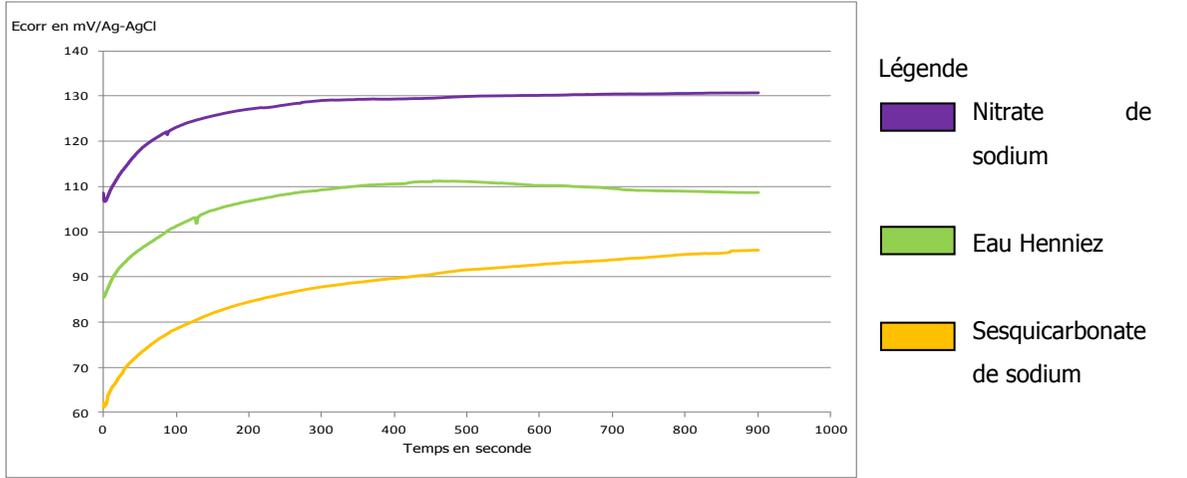
Remarques

Les mesures du potentiel de corrosion dans les différentes solutions sont plutôt reproductibles.

La composition varie peu au cours des polissages. Les écarts restent inférieurs à la tolérance admise. On remarque cependant l'apparition de l'étain lors des analyses avant les mesures dans les deux dernières solutions.

¹⁵² Cette valeur correspond à la différence mesurée entre l'électrode de référence et celle utilisée pour effectuer les mesures de potentiel.

Graphique présentant le potentiel de corrosion mesuré dans chacune des solutions durant quinze minutes



Discussion

Cet alliage présente une tendance à la passivation au cours du temps. Si nous tenons compte du diagramme de Pourbaix, l'argent se trouve dans le domaine d'immunité quelle que soit la solution avec lequel il est contact. Ceci est également le cas pour le cuivre en présence d'Eau Henniez® et de sesquicarbonate de sodium. Le cuivre devrait se corroder en présence de nitrate de sodium. Ceci tient du fait que ces diagrammes sont théoriques et sont relatifs à des métaux purs, et non à des alliages. C'est la raison pour laquelle nous pouvons relever des différences entre ce qui est attendu et ce que les mesures de potentiel montrent.

Les résultats obtenus dans chacune des solutions sont reproductibles. Il n'y a pas de décalage horizontal, ni de fluctuations de potentiels. Enfin aucune trace n'a été laissée par la solution à la surface de l'alliage.

Diagramme de Pourbaix de l'argent

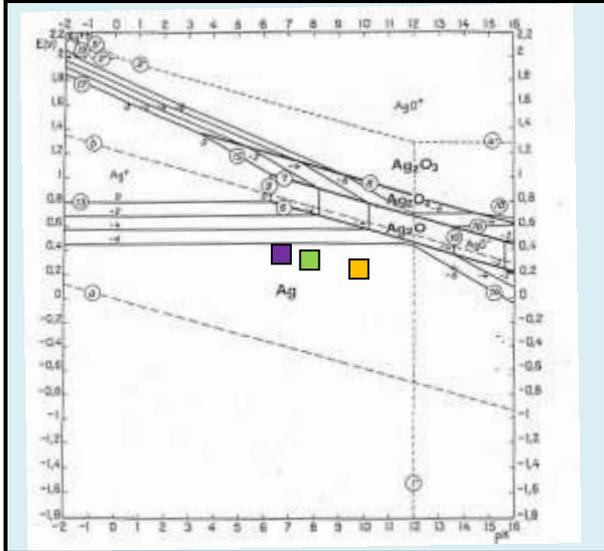
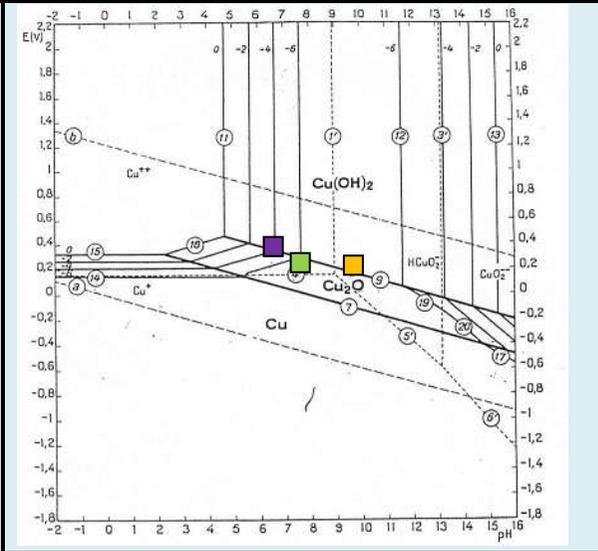
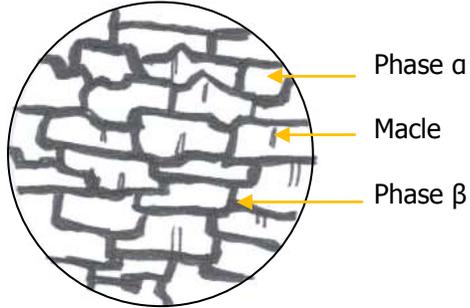


Diagramme de Pourbaix du cuivre

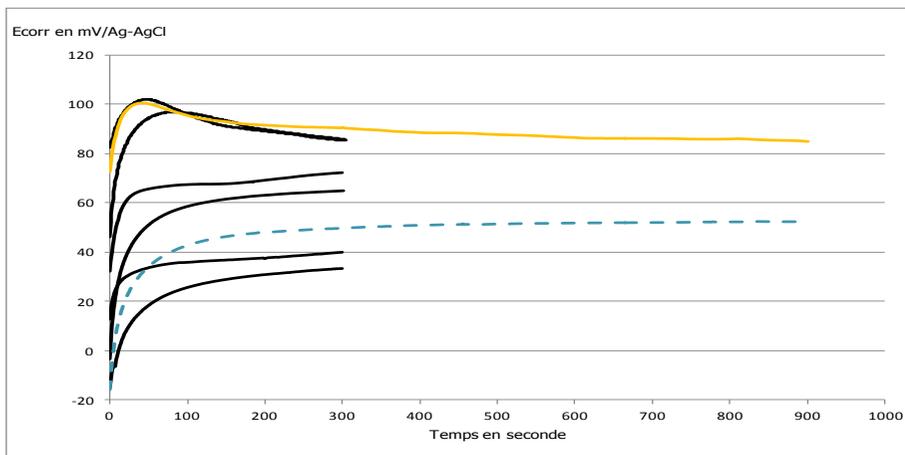


Gourmète CF : Alliage Ag93.3_Cu5.7_Sn0.4_Zn0.6		
Caractéristiques		
Dimensions en mm	Poinçon	Microstructure hypothétique
Longueur : 188 ; Largeur : 10 ; Epaisseur : 3.5		Grains déformés avec peut-être des macles
Datation	Phases en présence	
2006	Biphasé : phase α riche en argent et β riche en cuivre	
Provenance	Traitements mécaniques et thermiques	
Appartient à Célia Fontaine	Coulée puis travail final	
Photo générale	Photo de la zone analysée	
		

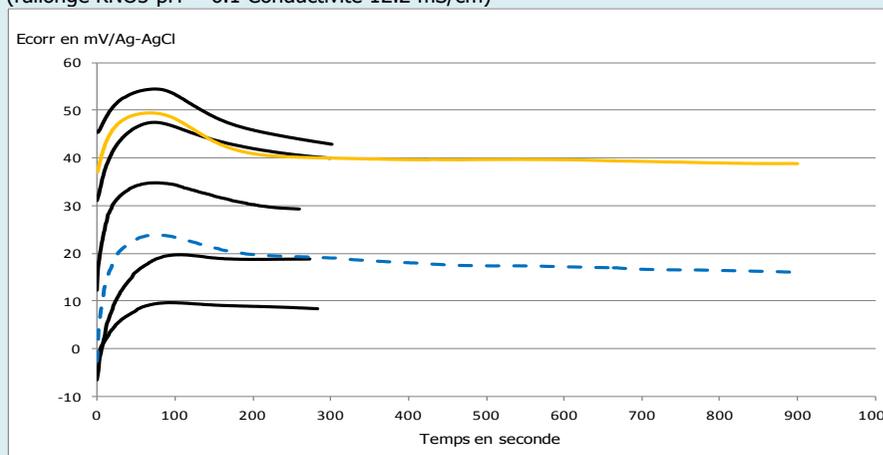
Analyse par FRX au cours de dix polissages					Variation maximale de la composition
Polissage	Argent en %	Cuivre en %	Etain en %	Zinc en %	
1	92.83	5.54	1.06	0.57	<i>Variation pour un même niveau de polissage</i> Ag=0.10% ; Cu=0.09% ; Sn=0.11% et Zn=0.1%
	92.68	5.54	1.19	0.59	
	92.85	5.50	1.08	0.57	
2	92.76	5.60	1.07	0.58	<i>Variation au cours des dix polissages successifs</i> Ag=0.31% ; Cu=0.20% ; Sn=0.15% et Zn=0.4%
	92.75	5.51	1.16	0.57	
	92.83	5.48	1.12	0.57	
3	92.69	5.61	1.11	0.60	<i>Comparaison avec la tolérance admise de 1%</i> Inférieure
	92.69	5.60	1.13	0.58	
	92.81	5.55	1.07	0.58	
4	92.69	5.58	1.15	0.57	Remarques sur les analyses par FRX
	92.68	5.56	1.17	0.59	
	92.65	5.55	1.21	0.59	
5	92.71	5.61	1.10	0.59	La composition de cet alliage évolue de façon progressive entre le premier et le dernier polissage. La proportion de cuivre augmente, tandis que celle en argent diminue. Les variations en argent et en cuivre sont aléatoires. Les teneurs en étain et en zinc sont stables. Ces écarts sont cependant inférieurs ou proches de la tolérance admise.
	92.70	5.63	1.10	0.57	
	92.66	5.63	1.13	0.58	
6	92.70	5.63	1.11	0.56	
	92.72	5.62	1.09	0.57	
	92.69	5.64	1.10	0.57	
7	92.56	5.68	1.17	0.58	
	92.81	5.55	1.06	0.58	
	92.52	5.72	1.19	0.57	
8	92.64	5.64	1.15	0.58	
	92.59	5.67	1.13	0.61	
	92.62	5.63	1.17	0.59	
9	92.77	5.47	1.18	0.57	
	92.65	5.57	1.20	0.58	
	92.74	5.52	1.16	0.58	
10	92.58	5.65	1.20	0.57	
	92.60	5.68	1.13	0.58	
	92.58	5.63	1.21	0.58	

Graphiques présentant l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps dans les différentes solutions

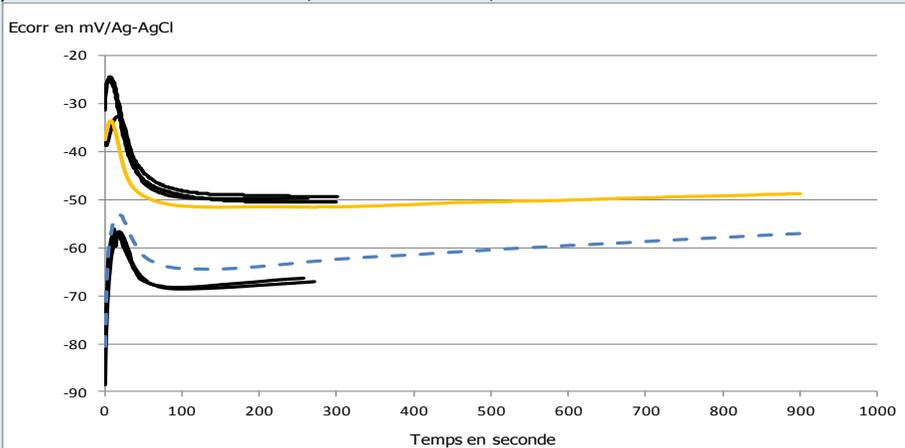
Nitrate de potassium Ag93.3_Cu5.8_Sn0.3_Zn0.7
 pH=6.1 Conductivité = 12.2 mS/cm Electrode réf/1112 0235 = +3.13 mV¹⁵³



Eau Henniez® Ag93.3_Cu_5.8_Sn0.3_Zn0.6
 pH= 7.6 Conductivité = 610 µS/cm Electrode réf/1112 0235 = +3.13 mV
 (rallonge KNO3 pH = 6.1 Conductivité 12.2 mS/cm)



Sesquicarbonat de sodium Ag93.2_Cu5.6_Sn0.6_Zn0.6
 pH = 9.6 Conductivité = 7.1 mS/cm Electrode réf/1112 0235 = +2.83 mV

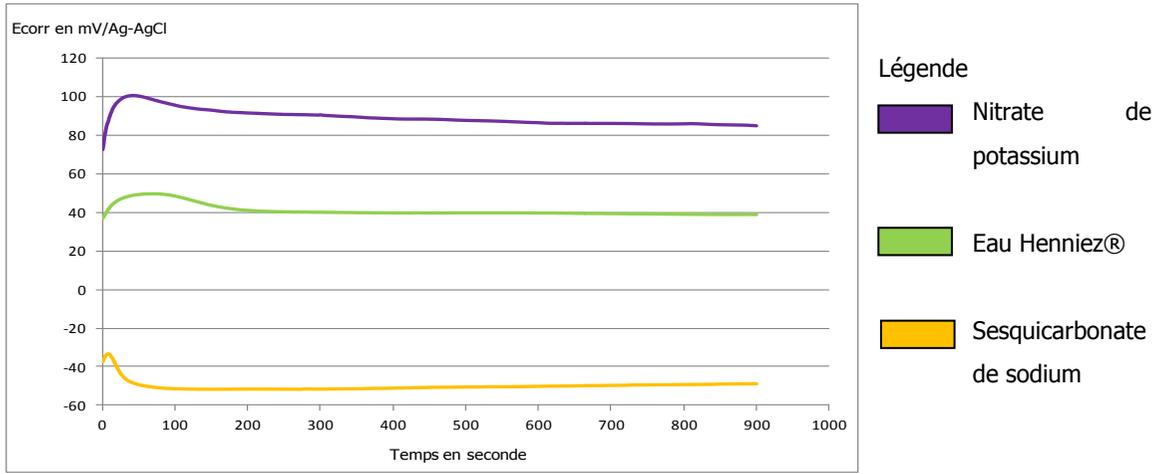


Remarques

Les mesures du potentiel de corrosion dans les différentes solutions sont plus reproductibles en présence de sesquicarbonat de sodium, que dans le cas du nitrate de potassium et de l'eau Henniez®. Il constitue cependant un alliage intéressant pour la base de données de par l'addition de zinc.
 La composition varie peu au cours des polissages. Les écarts restent inférieurs à la tolérance admise.

¹⁵³ Cette valeur correspond à la différence mesurée entre l'électrode de référence et celle utilisée pour effectuer les mesures de potentiel.

Graphique présentant le potentiel de corrosion mesuré dans chacune des solutions durant quinze minutes **Discussion**



Cet alliage présente une tendance à la passivation au cours du temps. Le potentiel de corrosion augmente puis diminue durant les premières mesures puis se stabilise. Si nous tenons compte du diagramme de Pourbaix, quelque soit la solution utilisée l'argent se trouve dans la zone d'immunité. Cependant dans le cas du cuivre, nous pouvons noter que l'alliage en contact avec le nitrate de potassium devrait se corroder, tandis qu'avec les autres solutions il devrait se passiver. On retrouve cette tendance de façon très limitée.

Diagramme de Pourbaix de l'argent

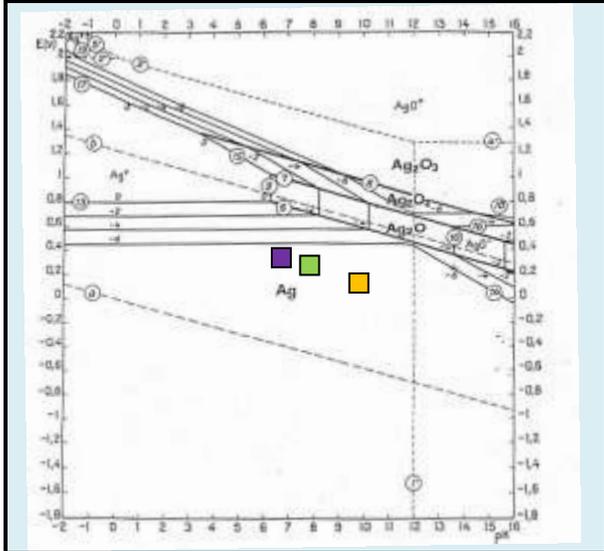
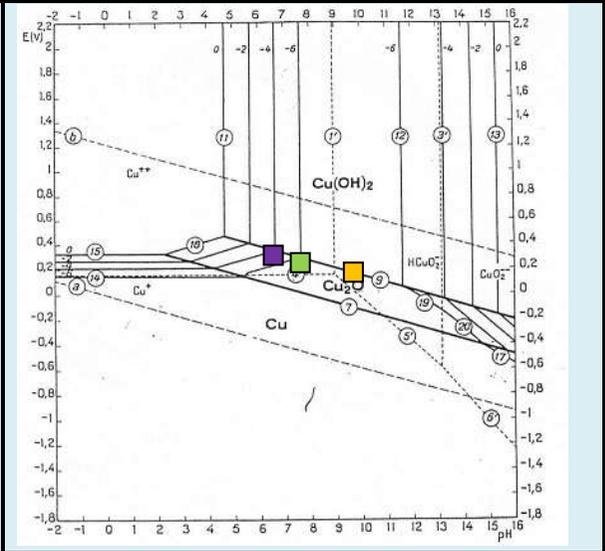
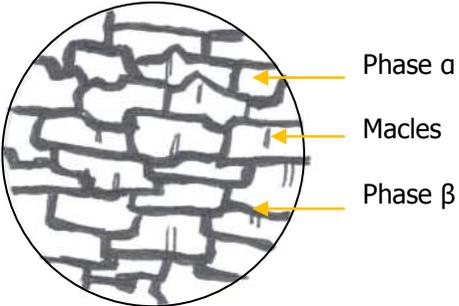
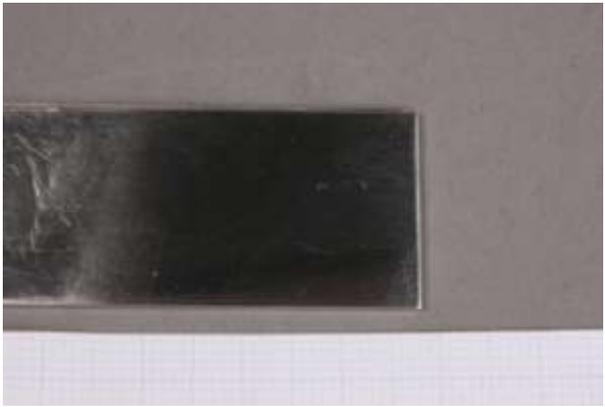
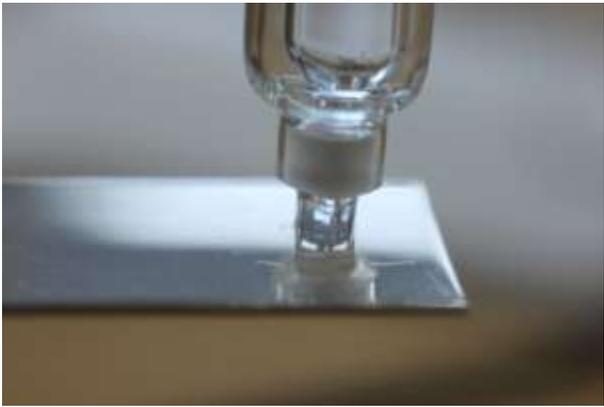


Diagramme de Pourbaix du cuivre

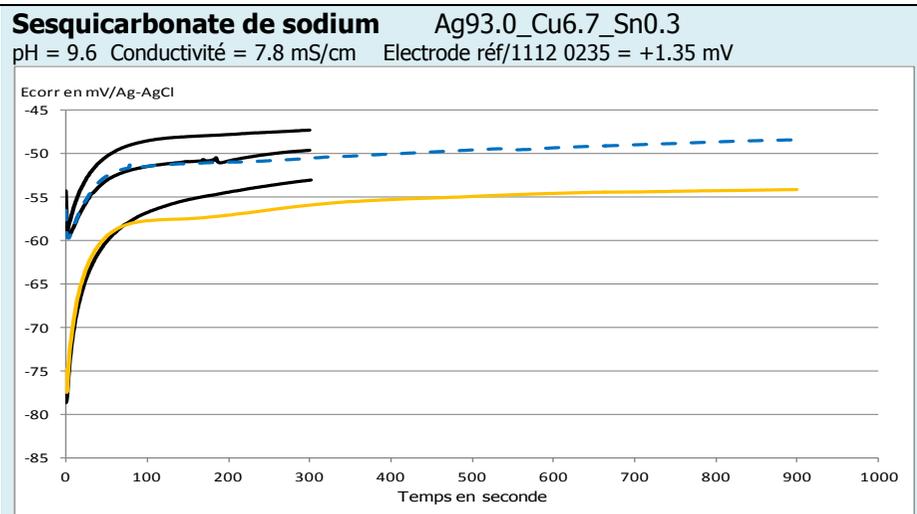
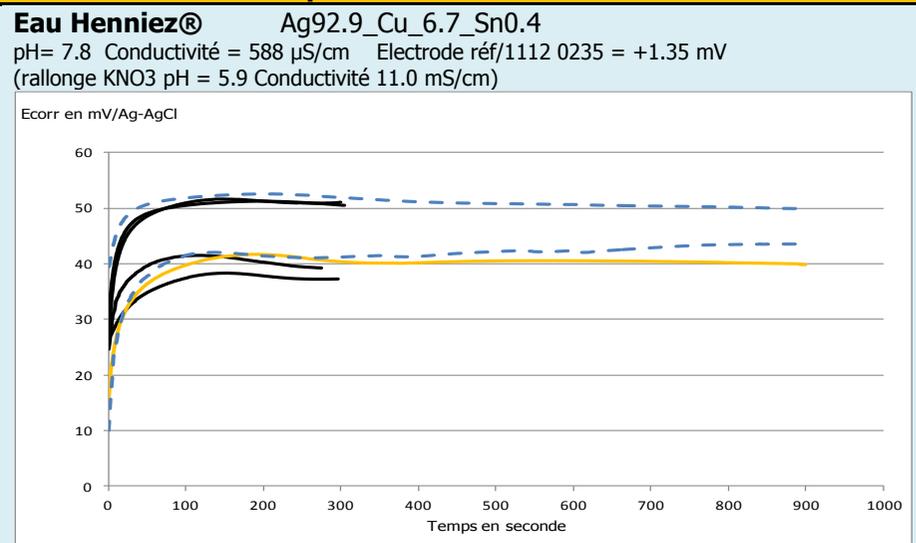
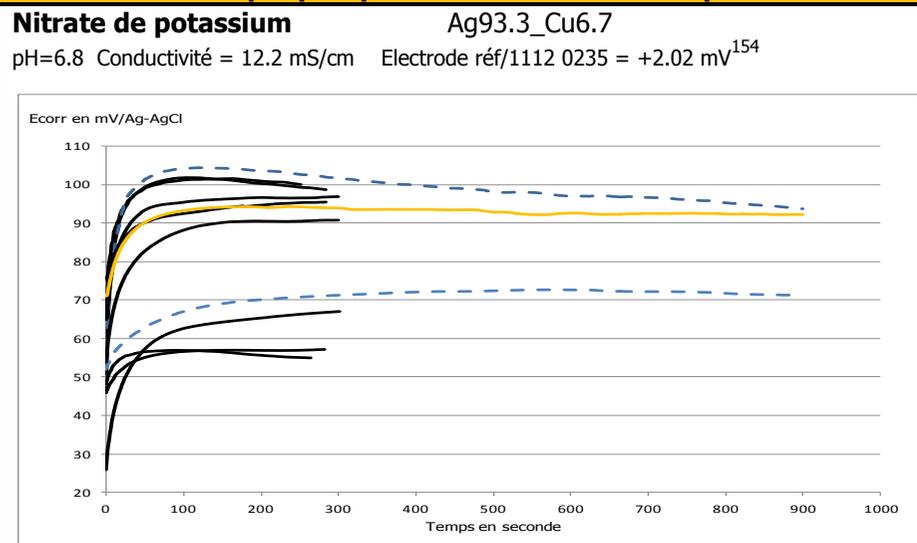


Les résultats obtenus dans chacune des solutions sont reproductibles. Il n'y a pas de décalage horizontal, ni de fluctuations de potentiels. Enfin aucune trace n'a été laissée par la solution à la surface de l'alliage.

Plaquette HEAA : Alliage Ag93.3_Cu6.7		
Caractéristiques		
Dimensions en mm	Poinçon	Microstructure hypothétique
Longueur : 50 ; Largeur : 21 ; Epaisseur : 1.0	Aucun	Grains déformés avec macles 
Datation	Phases en présence	
Contemporain	Biphasé : phase α riche en argent et phase β riche en cuivre	
Provenance	Traitements mécaniques et thermiques	
Appartient à la HECR	Laminé	
Photo générale	Photo de la zone analysée	Photo de la goutte sur l'échantillon
		

Analyse par FRX au cours de dix polissages				Variation maximale de la composition
Polissage	Argent en %	Cuivre en %	Etain en %	
1	92.98	6.65	0.37	<i>Variation pour un même niveau de polissage</i> Ag=0.12% ; Cu=0.11% et Sn=0.56%
	92.95	6.73	0.31	
	92.94	6.72	0.33	
2	92.93	6.72	0.35	<i>Variation au cours des dix polissages successifs</i> Ag=0.21% ; Cu=0.21% et Sn=0.20%
	93.02	6.68	0.30	
	92.93	6.69	0.39	
3	92.88	6.72	0.40	<i>Comparaison avec la tolérance admise de 0.5%</i> Inférieure
	92.97	6.65	0.38	
	92.96	6.71	0.33	
4	92.80	6.79	0.41	Remarques sur les analyses par FRX
	92.89	6.72	0.39	
	92.92	6.66	0.42	
5	92.79	6.72	0.49	La composition de cette plaquette n'évolue que très peu au cours des polissages. Seule la proportion d'étain tend à croître mais de manière limitée. Les variations en argent et en cuivre sont aléatoires. Ces variations limitées sont inférieure à celle admise comme tolérance entre le premier et le dernier polissage. Par conséquent, cet échantillon n'a pas subi d'enrichissement de surface en argent naturel ou artificiel.
	92.87	6.67	0.45	
	92.84	6.69	0.46	
6	92.89	6.61	0.49	
	92.79	6.68	0.53	
	92.88	6.64	0.48	
7	92.84	6.65	0.50	
	92.95	6.65	0.50	
	92.85	6.64	0.51	
8	92.77	6.68	0.55	
	92.82	6.65	0.53	
	92.75	6.70	0.55	
9	92.80	6.63	0.57	
	92.86	6.57	0.57	
	92.86	6.63	0.51	
10	92.93	6.62	0.45	
	92.78	6.67	0.55	
	92.87	6.58	0.54	

Graphiques présentant l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps dans les différentes solutions

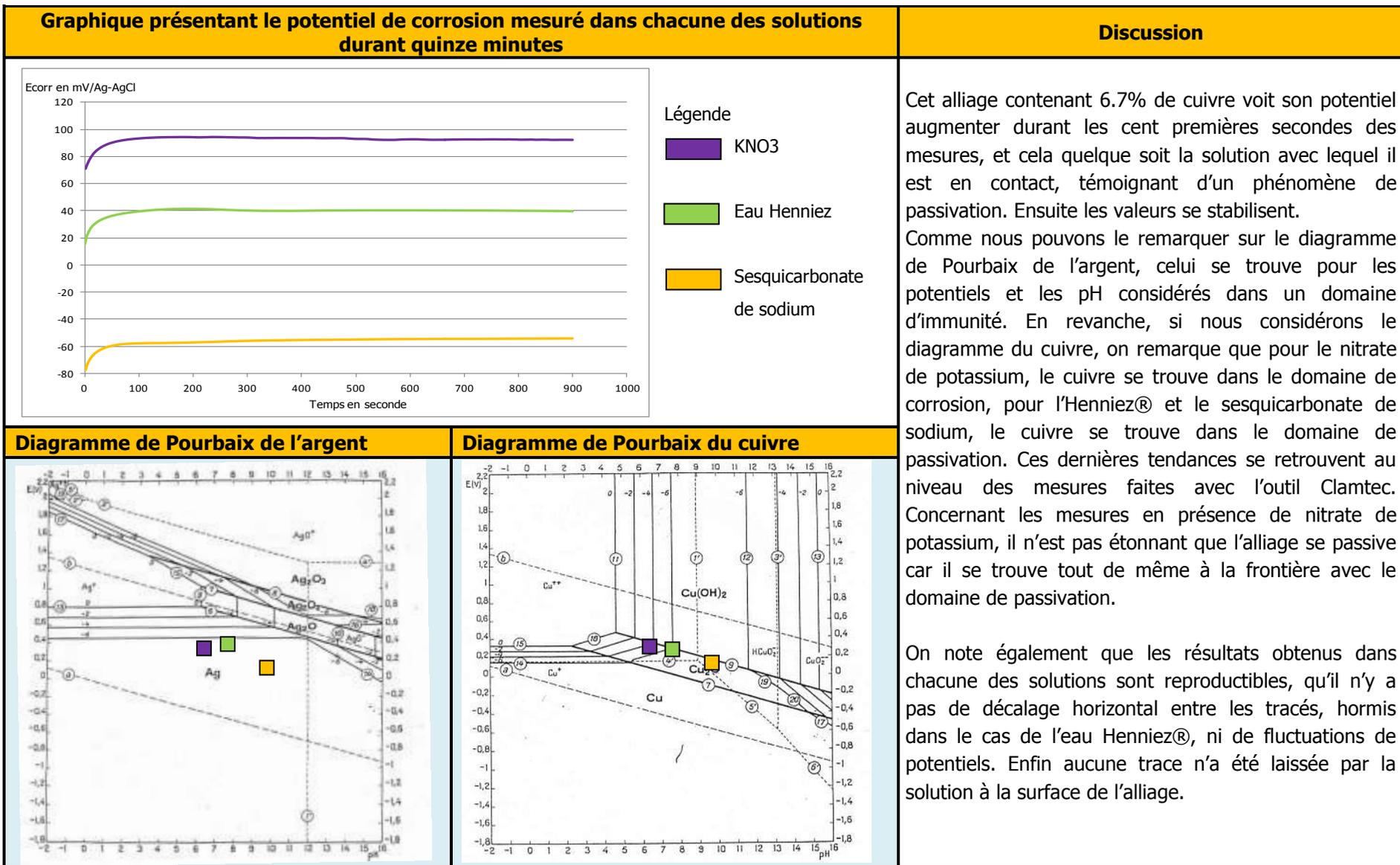


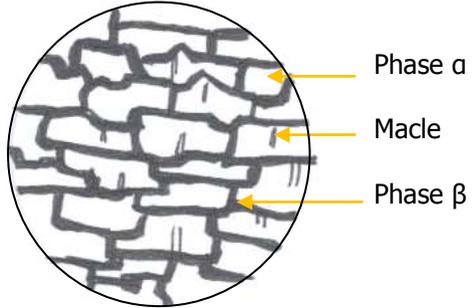
Remarques

Les mesures du potentiel de corrosion dans les différentes solutions sont reproductibles. En effet, les valeurs du potentiel de corrosion à un même temps sont similaires à 5-10 mV près. On note une courbe particulière dans le cas du nitrate de potassium, sont les valeurs sont inférieures aux deux autres.

La composition varie un peu au cours des polissages, dû à la présence ou non d'étain. Le pourcentage de cuivre étant constant. Les variations en chacun des éléments sont inférieures à la tolérance admises.

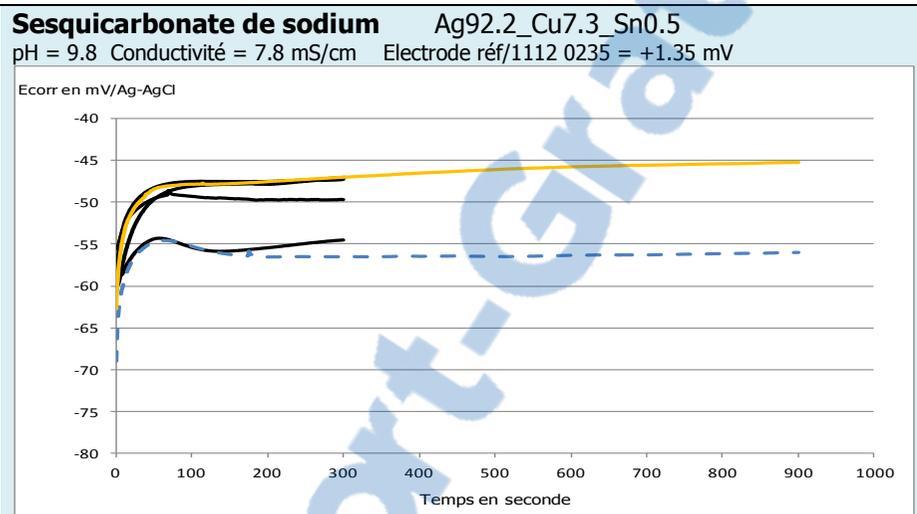
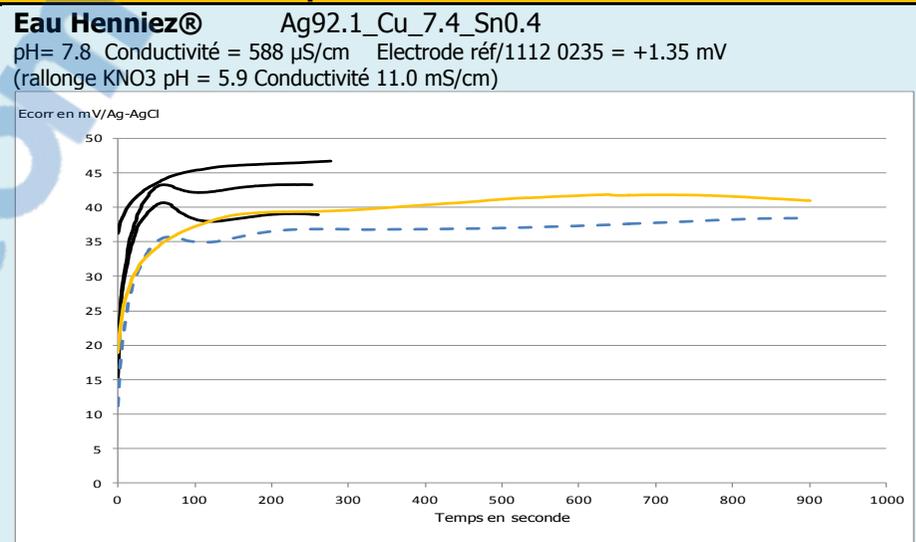
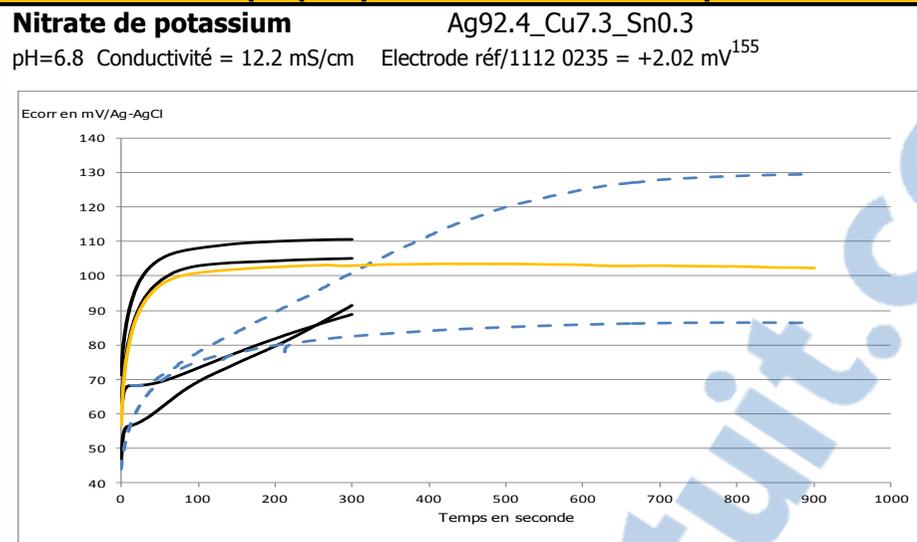
¹⁵⁴ Cette valeur correspond à la différence mesurée entre l'électrode de référence et celle utilisée pour effectuer les mesures de potentiel.



Argent Sterling PX : Alliage Ag92.3_Cu7.3_Sn0.4		
Caractéristiques		
Dimensions en mm	Poinçon	Microstructure hypothétique
Diamètre : 20 ; Epaisseur : 0.8	Aucun mais certifié par le producteur	<p>Grains déformés avec peut-être des macles</p> 
Datation	Phases en présence	
2012	Biphasé : phase α riche en argent et phase β riche en cuivre	
Provenance	Traitements mécaniques et thermiques	
Produit par PX Services SA	Laminé	
Photo générale	Photo de la zone analysée	Photo de la goutte sur l'échantillon
		

Analyse par FRX au cours de dix polissages				Variation maximale de la composition
Polissage	Argent en %	Cuivre en %	Etain en %	
1	91.72	8.06	0.20	<i>Variation pour un même niveau de polissage</i> Ag=0.18% ; Cu=0.15% et Sn=0.12%
	91.81	8.01	0.16	
	91.67	8.09	0.22	
2	91.93	7.90	0.15	<i>Variation au cours des dix polissages successifs</i> Ag=0.83% ; Cu=0.92% et Sn=0.24%
	91.92	7.86	0.22	
	91.93	7.91	0.24	
3	92.06	7.71	0.23	<i>Comparaison avec la tolérance admise de 0.5%</i> Supérieure
	92.05	7.69	0.25	
	92.17	7.59	0.22	
4	92.14	7.60	0.25	Remarques sur les analyses par FRX
	92.14	7.59	0.25	
	92.16	7.56	0.26	
5	92.33	7.38	0.28	La composition de cet alliage évolue au cours des polissages. Plus les polissages progressent et plus la composition est proche de celle de l'argent sterling constitué de 92.5% d'argent. Le cuivre a donc migré au cours de la fabrication du matériau. On remarque cependant qu'après le cinquième polissage, la composition se stabilise. Il s'agissait donc d'un dépôt de surface. En outre même si les variations au cours des dix polissages sont supérieures à la tolérance admise, il constitue un alliage intéressant car contrairement à l'argent sterling ITI, celui-ci est titré, et constitue un point de comparaison avec lui. Ces grands écarts sont dus à la présence du cuivre en surface, qui une fois disparu laisse une composition stable.
	92.33	7.44	0.22	
	92.37	7.33	0.39	
6	92.31	7.36	0.30	
	92.39	7.35	0.24	
	92.33	7.39	0.28	
7	92.49	7.25	0.24	
	92.33	7.33	0.33	
	92.42	7.22	0.34	
8	92.32	7.35	0.30	
	92.32	7.31	0.34	
	92.31	7.29	0.39	
9	92.32	7.24	0.41	
	92.44	7.20	0.34	
	92.38	7.29	0.31	
10	92.45	7.26	0.26	
	92.50	7.17	0.30	
	92.38	7.30	0.30	

Graphiques présentant l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps dans les différentes solutions

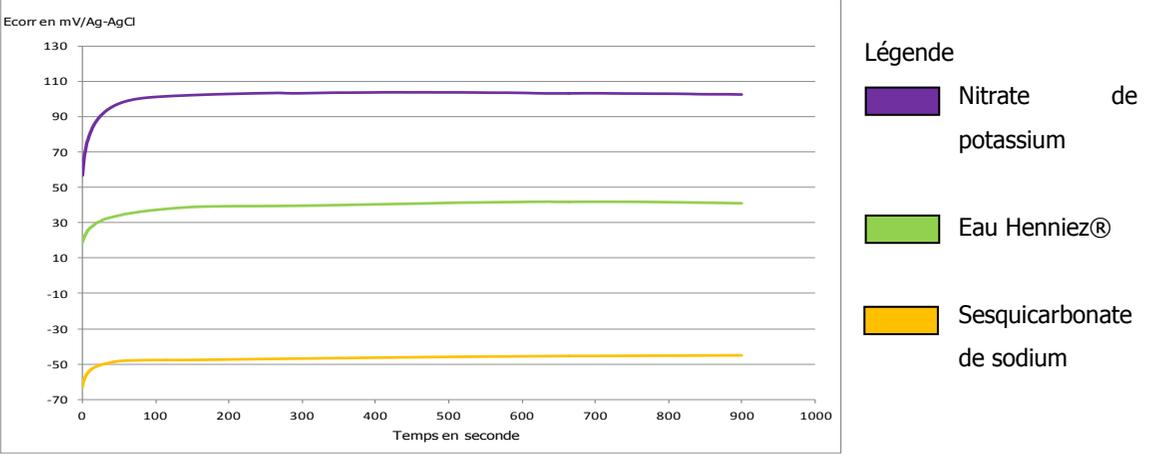
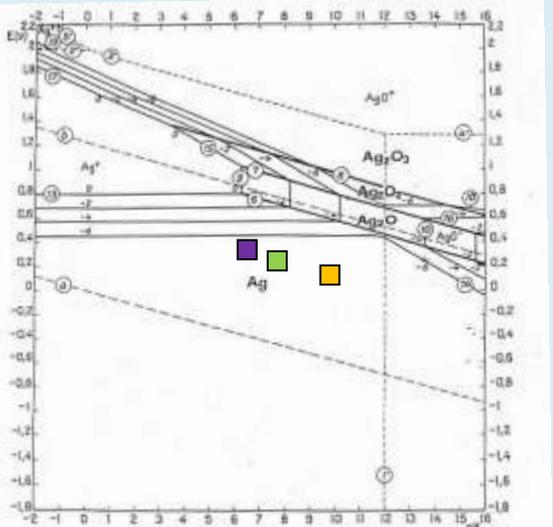
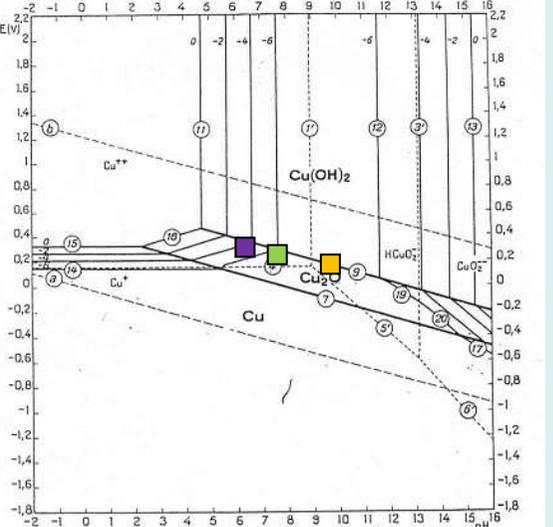


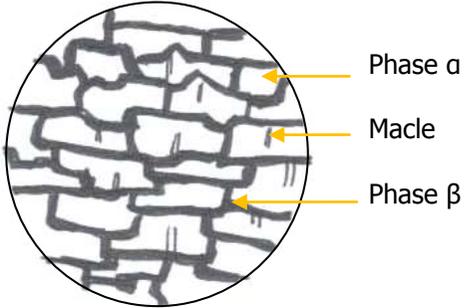
Remarques

Les mesures du potentiel de corrosion dans les différentes solutions sont reproductibles, en particulier dans l'eau Henniez®. Les valeurs de Ecorr à un même temps sont similaires à 5-10 mV près.

La composition varie peu au cours des polissages. Ceci démontre que la composition est stable du moment où la couche de surface riche en cuivre est retirée.

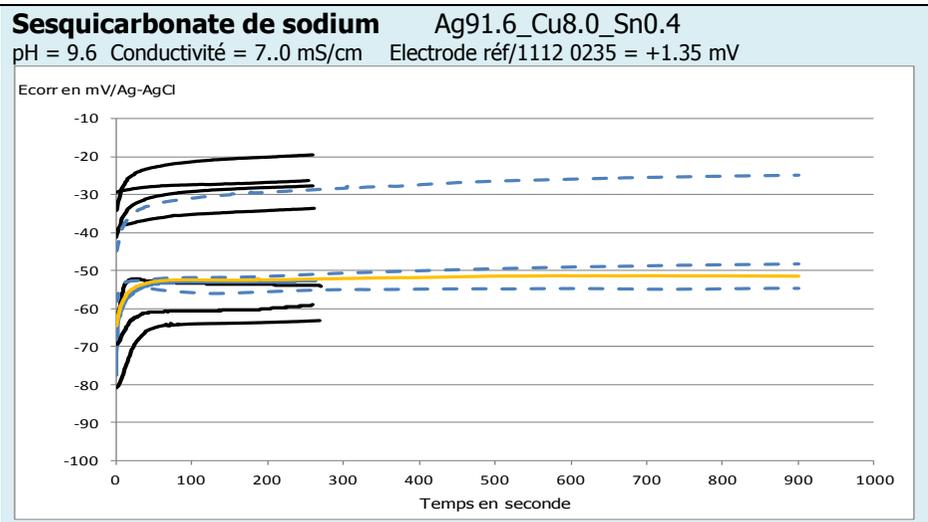
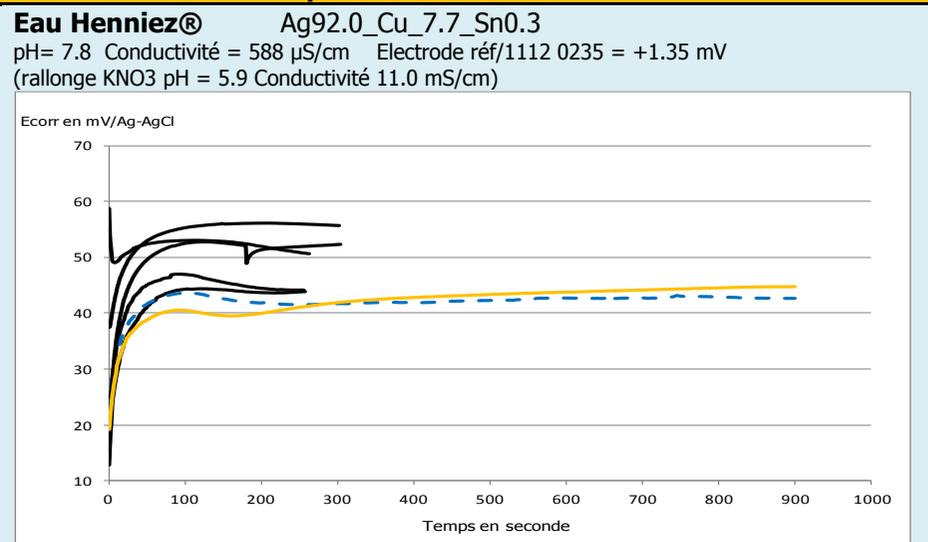
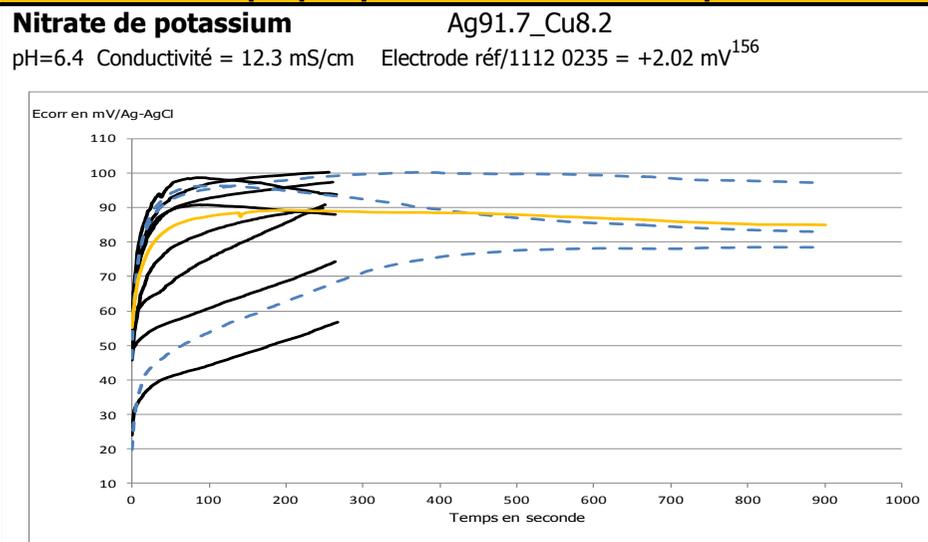
¹⁵⁵ Cette valeur correspond à la différence mesurée entre l'électrode de référence et celle utilisée pour effectuer les mesures de potentiel.

Graphique présentant le potentiel de corrosion mesuré dans chacune des solutions durant quinze minutes		Discussion
 <p>Le graphique montre l'évolution du potentiel de corrosion E_{corr} (en mV/Ag-AgCl) au cours du temps (en secondes) pour trois solutions différentes. Les courbes indiquent une stabilisation du potentiel après environ 100 secondes.</p> <ul style="list-style-type: none"> Nitrate de potassium (violet) : Le potentiel se stabilise à environ 100 mV. Eau Henniez® (vert) : Le potentiel se stabilise à environ 40 mV. Sesquicarbonate de sodium (orange) : Le potentiel se stabilise à environ -50 mV. 		<p>Cet alliage contenant 8% de cuivre présente une tendance à la passivation au cours du temps dans les différentes solutions. Le potentiel de corrosion augmente durant les premières mesures puis se stabilise. Si nous tenons compte du diagramme de Pourbaix, quelque soit la solution utilisée l'argent se trouve dans la zone d'immunité. Cependant dans le cas du cuivre, nous pouvons noter que l'alliage en contact avec le KNO_3 devrait se corroder, tandis qu'avec les autres solutions il devrait se passiver. Or cette tendance ne se retrouve pas. Ceci tient sans doute du fait que nous sommes à la limite entre le domaine de passivation et de corrosion. Ces diagrammes de Pourbaix restent très théoriques. Des différences existent entre ce qui est donné par cette figure et la réalité. D'autant plus, qu'elles ne se construisent que pour les métaux purs et non les alliages.</p> <p>Les résultats obtenus dans chacune des solutions sont reproductibles. Il n'y a pas de décalage horizontal ni de fluctuations de potentiels. Enfin aucune trace n'a été laissée par la solution à la surface de l'alliage.</p>
Diagramme de Pourbaix de l'argent	Diagramme de Pourbaix du cuivre	
		

Argent Sterling ITI : Alliage Ag91.8_Cu8.0_Sn0.2		
Caractéristiques		
Dimensions en mm	Poinçon	Microstructure hypothétique
Longueur : 30 ; Largeur : 10 ; Epaisseur : 0.7	Aucun	Grains déformés avec peut-être des macles
Datation	Phases en présence	
2012	Biphasé : phase α riche en argent et phase β riche en cuivre	
Provenance	Traitements mécaniques et thermiques	
Fourni par Isabel Tissot	Laminé	
Photo générale	Photo de la zone analysée	Photo de la goutte sur l'échantillon
		

Analyse par FRX au cours de dix polissages				Variation maximale de la composition
Polissage	Argent en %	Cuivre en %	Etain en %	
1	92.21	7.74		<i>Variation pour un même niveau de polissage</i> Ag=0.11% et Cu=0.10%
	92.19	7.71		
	92.14	7.81		
2	92.19	7.76		<i>Variation au cours des dix polissages successifs</i> Ag=0.43% ; Cu=0.30% et Sn=0.28%
	92.26	7.68		
	92.27	7.70		
3	92.22	7.73		<i>Comparaison avec la tolérance admise de 0.5%</i> Inférieure
	92.26	7.70		
	92.23	7.72		
4	92.14	7.82		Remarques sur les analyses par FRX
	92.15	7.80		
	92.24	7.71		
5	92.13	7.83		La composition de cette plaquette n'évolue que très peu au cours des polissages. On voit cependant apparaître de l'étain au bout du septième polissage, mais en proportion très limitée (limite de la FRX). Les variations en argent et en cuivre sont aléatoires. Par conséquent, cet échantillon n'a pas subi d'enrichissement de surface en argent naturel ou artificiel. Néanmoins, nous devrions dans ce cas précis trouver une composition dont le pourcentage d'argent serait de 92.5%, dans la mesure où l'argent sterling est titré. Ceci s'explique par le fait qu'il s'agisse d'un alliage artisanal.
	92.13	7.83		
	92.11	7.85		
6	92.27	7.58		
	92.19	7.61		
	92.41	7.53		
7	91.98	7.85		
	92.14	7.68		
	92.07	7.73	0.15	
8	91.91	7.81	0.23	
	92.00	7.81	0.15	
	91.91	7.78	0.26	
9	92.15	7.59	0.22	
	92.17	7.55	0.23	
	92.19	7.58	0.19	
10	91.95	7.72	0.28	
	91.92	7.74	0.29	
	91.98	7.69	0.28	

Graphiques présentant l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps dans les différentes solutions

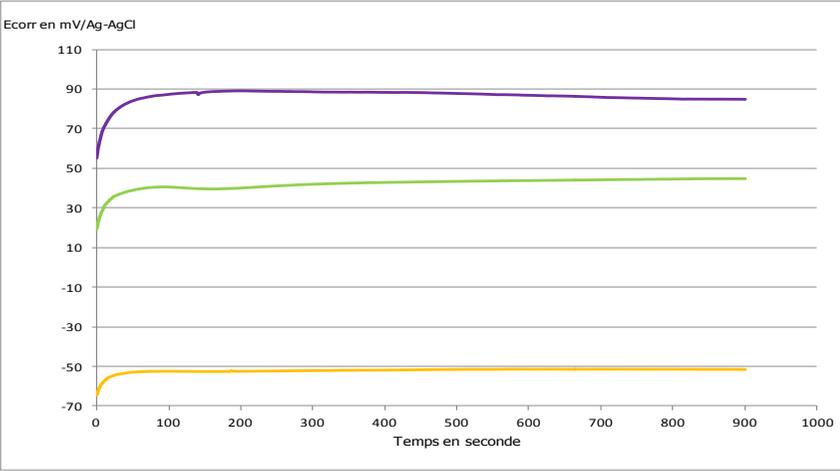
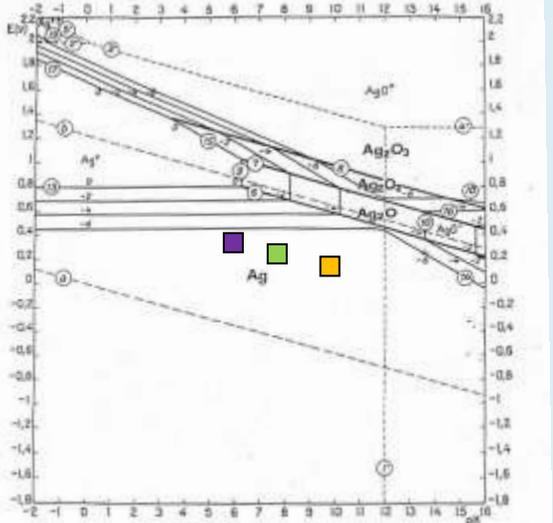
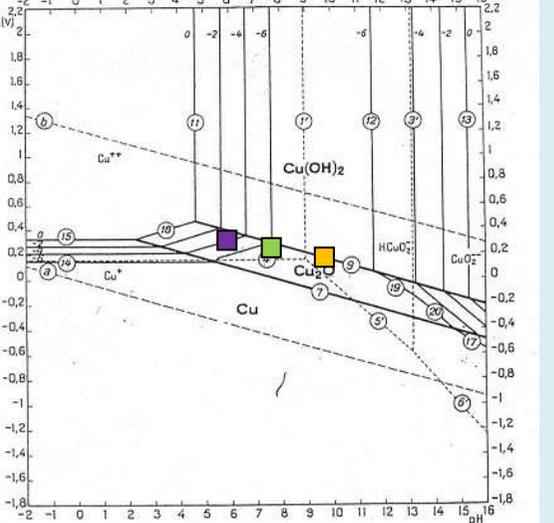


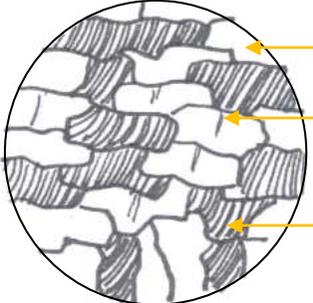
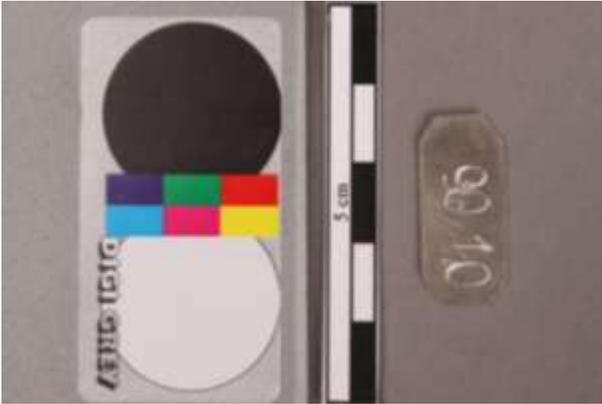
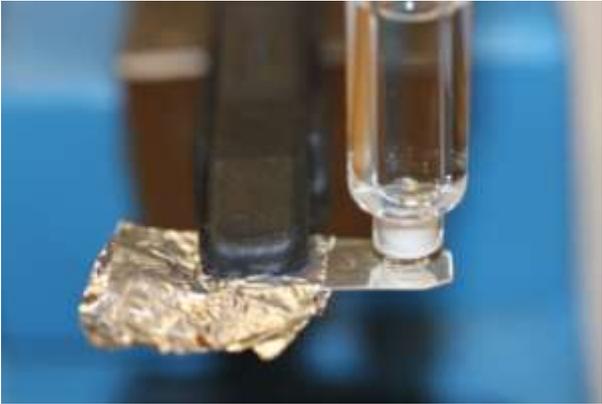
Remarques

Les mesures du potentiel de corrosion dans les différentes solutions sont reproductibles. En effet, les valeurs de Ecorr à un même temps sont similaires à 5-10 mV près.

La composition varie un peu au cours des polissages, dû à la présence ou non d'étain. Néanmoins ces variations en chacun des éléments sont inférieures à la tolérance admises.

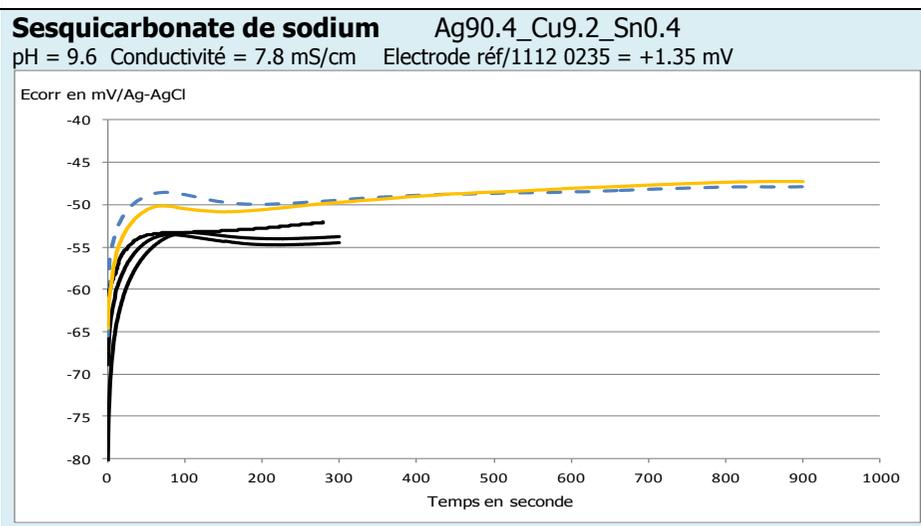
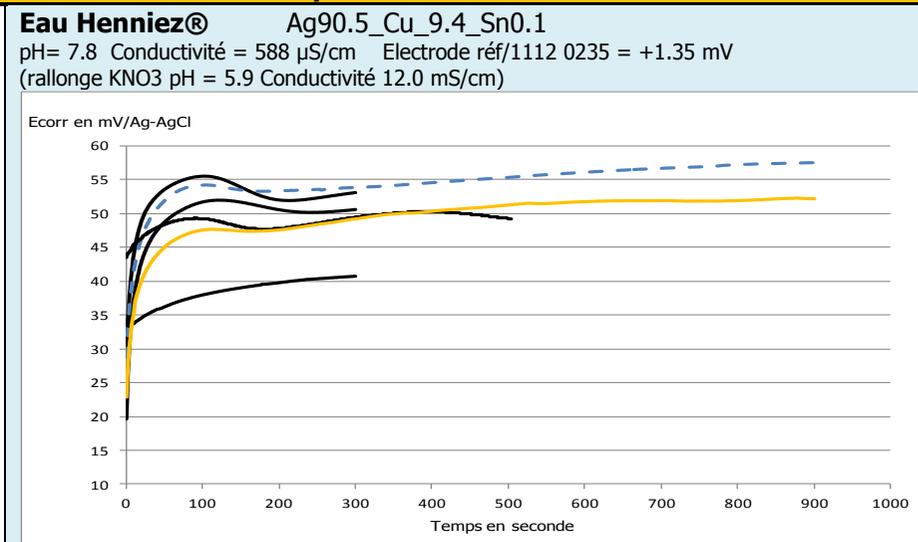
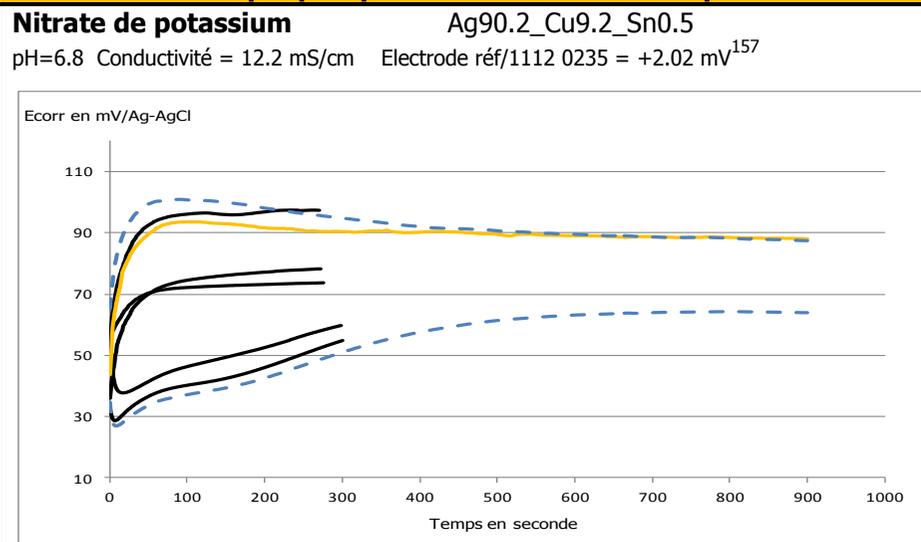
¹⁵⁶ Cette valeur correspond à la différence mesurée entre l'électrode de référence et celle utilisée pour effectuer les mesures de potentiel.

Graphique présentant le potentiel de corrosion mesuré dans chacune des solutions durant quinze minutes		Discussion
	<p>Légende</p> <ul style="list-style-type: none"> Nitrate de potassium Eau Henniez® Sesquicarbonate de sodium 	<p>Cet alliage contenant 8.0% de cuivre présente une tendance à la passivation au cours du temps dans les différentes solutions. Si nous tenons compte du diagramme de Pourbaix, quelque soit la solution utilisée l'argent se trouve dans la zone d'immunité. Cependant dans le cas du cuivre, nous pouvons noter que l'alliage en contact avec le KNO3 devrait se corroder, tandis qu'avec les autres solutions il devrait se passiver. Ce sont des comportements que nous retrouvons en partie lors des mesures du potentiel. En effet, en contact avec le KNO3, l'alliage commence par se passiver, puis le potentiel décroît très légèrement au cours du temps, témoignant d'un phénomène de corrosion. Pour ce qui est des autres solutions, on note que celui-ci a tendance à croître, puis à se stabiliser</p>
<p>Diagramme de Pourbaix de l'argent</p>	<p>Diagramme de Pourbaix du cuivre</p>	
		<p>Les résultats obtenus dans chacune des solutions sont reproductibles. Il y a un décalage horizontal dans le cas du nitrate de sodium, mais pas de fluctuations de potentiels. Enfin aucune trace n'a été laissée par la solution.</p>

Argent 90% ITI : Alliage Ag90.3_Cu9.7		
Caractéristiques		
Dimensions en mm	Poinçon	Microstructure hypothétique
Longueur : 24 ; Largeur : 11 ; Epaisseur : 0.5	Aucun	<p>Grains déformés avec peut-être des macles</p>  <p>Phase α</p> <p>Macle</p> <p>Phase eutectique</p>
Datation	Phases en présence	
2012	Biphasé : phase α riche en argent et phase eutectique	
Provenance	Traitements mécaniques et thermiques	
Fourni par Isabel Tissot	Laminé	
Photo générale	Photo de la zone analysée	Photo de la goutte sur l'échantillon
		

Analyse par FRX au cours de dix polissages				Variation maximale de la composition
Polissage	Argent en %	Cuivre en %	Etain en %	
1	91.46	8.51		<i>Variation pour un même niveau de polissage</i> Ag=0.15% ; Cu=0.11% et Sn=0.16%
	91.49	8.50		
	91.46	8.52		
2	91.21	8.79		<i>Variation au cours des dix polissages successifs</i> Ag=0.51% ; Cu=0.33% et Sn=0.15%
	91.19	8.81		
	91.21	8.77		
3	91.01	8.91		<i>Comparaison avec la tolérance admise de 0.5%</i> Inférieure, ou proche
	91.08	8.92		
	91.08	8.92		
4	91.01	8.97		Remarques sur les analyses par FRX La composition de cet alliage évolue de façon aléatoire entre le premier et le dernier polissage. Les variations sont cependant inférieures ou proches de la tolérance admise.
	91.12	8.88		
	91.10	8.90		
5	91.01	8.99		
	91.07	8.93		
	91.10	8.89		
6	91.01	8.98		
	91.10	8.90		
	91.07	8.93		
7	90.88	9.10		
	90.95	9.05		
	90.94	9.06		
8	90.91	9.09		
	90.86	9.03		
	90.91	9.09		
9	90.82	8.98	0.18	
	90.82	8.96	0.20	
	90.79	9.04	0.17	
10	90.74	9.08	0.18	
	90.76	9.06	0.16	
	90.77	9.04	0.19	

Graphiques présentant l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps dans les différentes solutions



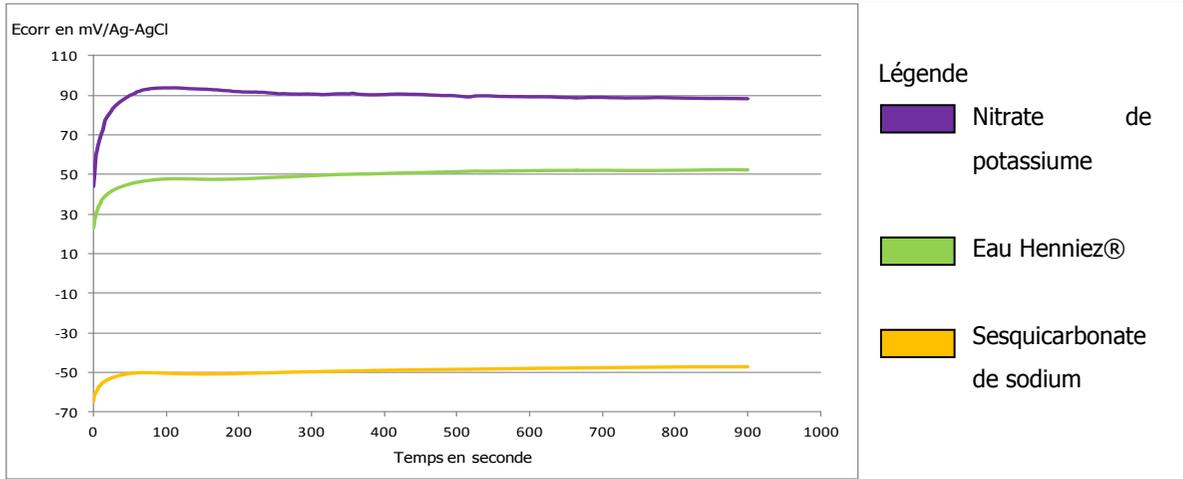
Remarques

Les mesures du potentiel de corrosion dans les différentes solutions sont reproductibles. A noter que dans le cas du nitrate de potassium, l'une des courbes n'est pas similaire aux deux autres. Cela provient peut-être de la solution qui est polluée.

La composition varie peu au cours des polissages. Les écarts restent inférieurs à la tolérance admise.

¹⁵⁷ Cette valeur correspond à la différence mesurée entre l'électrode de référence et celle utilisée pour effectuer les mesures de potentiel.

Graphique présentant le potentiel de corrosion mesuré dans chacune des solutions durant quinze minutes **Discussion**



Cet alliage contenant présente une tendance à la passivation au cours du temps. Si nous tenons compte du diagramme de Pourbaix, quelque soit la solution utilisée l'argent se trouve dans la zone d'immunité. Cependant dans le cas du cuivre, nous pouvons noter que l'alliage en contact avec le KNO_3 devrait se corroder, tandis qu'avec les autres solutions il devrait se passiver. On retrouve cette tendance de façon très limitée, puisque le potentiel diminue légèrement au cours du temps.

Diagramme de Pourbaix de l'argent

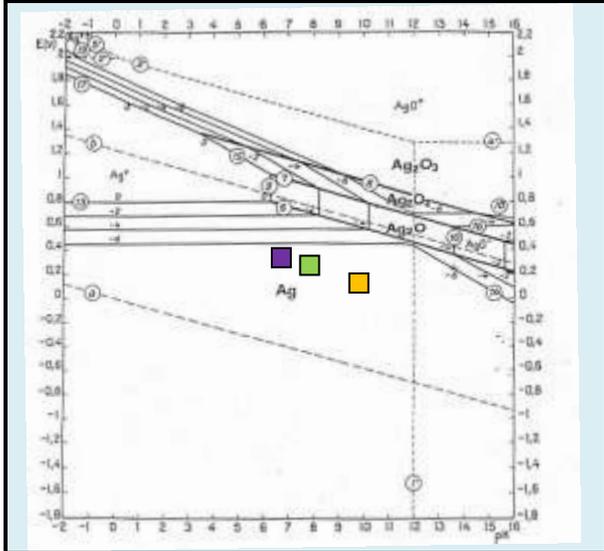
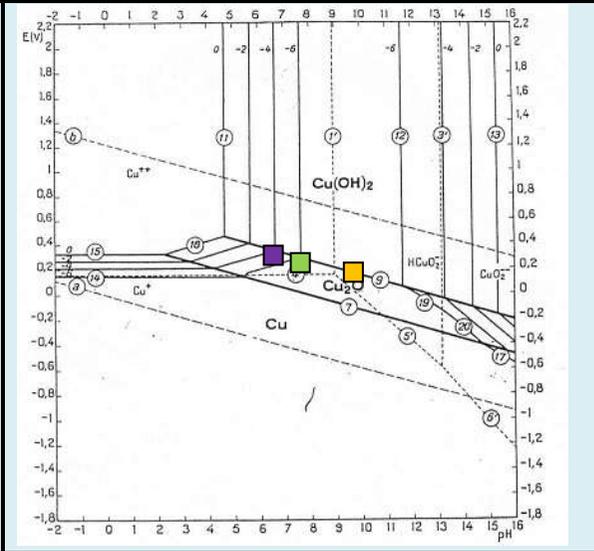
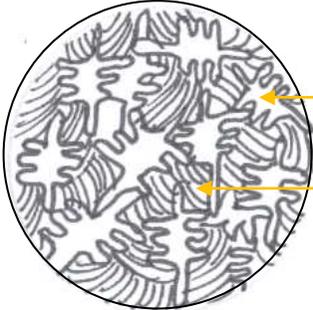


Diagramme de Pourbaix du cuivre



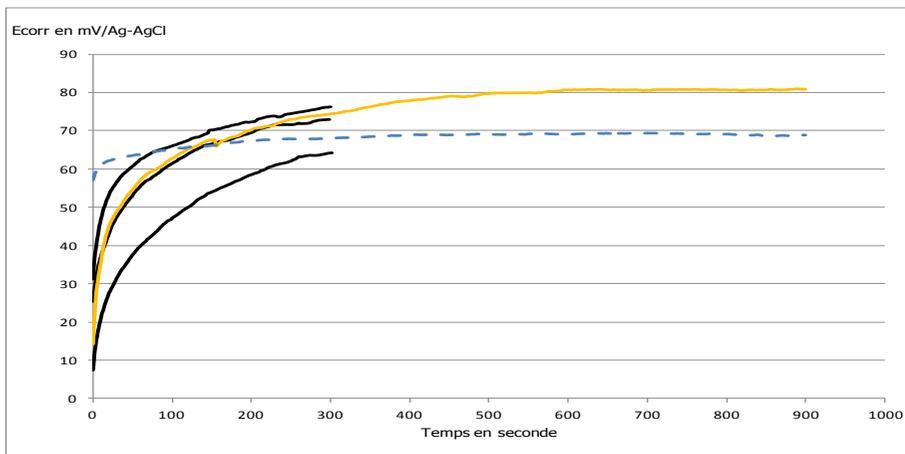
Les résultats obtenus dans chacune des solutions sont reproductibles. Il y a un décalage horizontal en présence de nitrate de potassium, ni de fluctuations de potentiels. Enfin aucune trace n'a été laissée par la solution à la surface de l'alliage.

Personnage APO 1 : Alliage Ag89.4_Cu9.6_Sn0.5_Pb_0.2_Fe0.1_Au0.1		
Caractéristiques		
Dimensions en mm du pot	Poinçon	Microstructure hypothétique
Longueur : 23 ; Largeur : 23 ; Epaisseur : 9	Aucun	Dendrites
Datation	Phases en présence	 <p>Phase α Phase eutectique</p>
XVIe ou XVIIe siècle	Biphasé : phase α riche en argent et phase eutectique	
Provenance	Traitements mécaniques et thermiques	
Appartient au Rijksmuseum (Amsterdam)	Coulé et déroché	
Photo générale	Photo de la zone analysée	Photo de la goutte sur l'échantillon
		

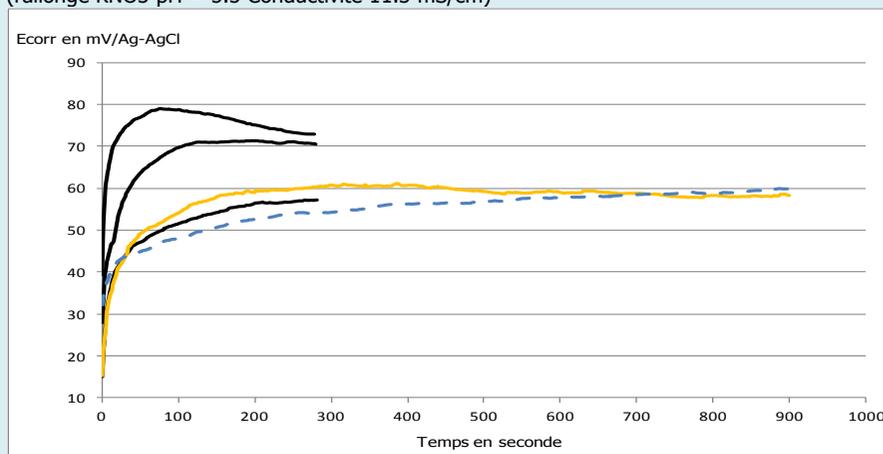
Analyse par FRX au cours de dix polissages									Variation maximale de la composition
Polissage	Argent en %	Cuivre en %	Étain en %	Nickel en %	Plomb en %	Fer en %	Zinc en %	Or en %	
1	88.71	9.44	1.19	0.11	0.15	0.22	0.09	0.10	<i>Variation pour un même niveau de polissage</i> Ag=0.24% ; Cu=0.08% ; Au=0.02 ; Pb=0.02 ; Fe=0.05 ; Ni=0.04 ; Zn=0.01 et Sn=0.19
	88.83	9.39	1.18	0.10	0.14	0.19		0.10	
	88.75	9.46	1.13	0.13	0.16	0.21		0.10	
2	89.92	8.50	1.08		0.12	0.14		0.11	<i>Variation au cours des dix polissages successifs</i> Ag=1.98% ; Cu=1.45% ; Au=0.04 ; Pb=0.06 ; Fe=0.09 ; Ni=0.14 ; Zn=0.09 et Sn=0.26
	89.79	8.55	1.11		0.12	0.16		0.10	
	89.80	8.52	1.08	0.09	0.14	0.19		0.10	
3	89.61	8.73	1.07	0.09	0.13	0.18		0.11	<i>Comparaison avec la tolérance admise de 1%</i> Supérieure pour les éléments principaux
	89.74	8.66	1.06	0.09	1.13	0.16	0.09	0.10	
	89.56	8.76	1.09	0.09	0.13	0.17		0.12	
4	89.00	9.19	1.14	0.11	0.15	0.23		0.10	Remarques sur les analyses par FRX
	89.17	9.10	1.14	0.10	0.15	0.18		0.10	
	89.01	9.20	1.14	0.11	0.15	0.22		0.10	
5	89.65	8.85	1.02		0.15	0.16		0.09	La composition de cet alliage évolue de façon aléatoire entre le premier et le dernier polissage. Les teneurs en éléments additionnelles sont cependant stables.
	89.51	8.93	1.08		0.14	0.14		0.09	
	89.60	8.91	1.07		0.14	0.12		0.09	
6	89.90	8.21	1.28	0.11	0.11	0.20		0.10	Les variations sont cependant inférieures ou proches de la tolérance admise.
	89.93	8.17	1.30	0.11	0.10	0.21		0.10	
	90.00	8.18	1.23	0.12	0.11	0.19		0.10	
7	90.34	7.85	1.23	0.12	0.10	0.19		0.10	
	90.15	7.91	1.33	0.12	0.11	0.20		0.11	
	90.18	7.95	1.26	0.11	0.11	0.21		0.11	
8	88.92	9.30	1.18	0.10	0.12	0.20		0.11	
	88.38	9.92	1.12		0.14	0.20		0.10	
	88.36	9.92	1.09	0.11	0.14	0.20		0.11	
9	88.47	9.75	1.16	0.10	0.12	0.22		0.10	
	88.55	9.78	1.09		0.12	0.20		0.10	
	88.55	9.71	1.13	0.11	0.13	0.20		0.09	
10	90.19	7.94	1.28	0.14	0.11	0.19		0.08	
	90.13	7.96	1.33	0.12	0.11	0.19		0.08	
	90.27	7.90	1.30	0.10	0.11	0.19		0.07	

Graphiques présentant l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps dans les différentes solutions

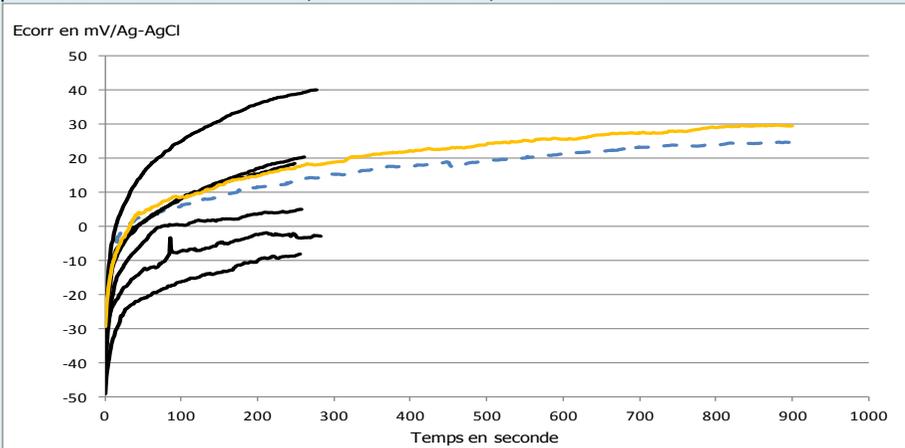
Nitrate de potassium Ag89.1_Cu10.1_Sn0.4_Pb0.2_Fe0.1_Au0.1
 pH=5.5 Conductivité = 11.2 mS/cm Electrode réf/1112 0187 = +5.50 mV¹⁵⁸



Eau Henniez® Ag90.3_Cu8.5_Sn0.6_Pb0.1_Au0.1_Ni0.1
 pH= 7.7 Conductivité = 617 µS/cm Electrode réf/1112 0006 = +4.47 mV
 (rallonge KNO3 pH = 5.5 Conductivité 11.3 mS/cm)



Sesquicarbonate de sodium Ag89.5_Cu10.1_Pb0.2_Fe0.1_Au0.1
 pH = 9.6 Conductivité = 7.7 mS/cm Electrode réf/1112 0006 = +4.60 mV



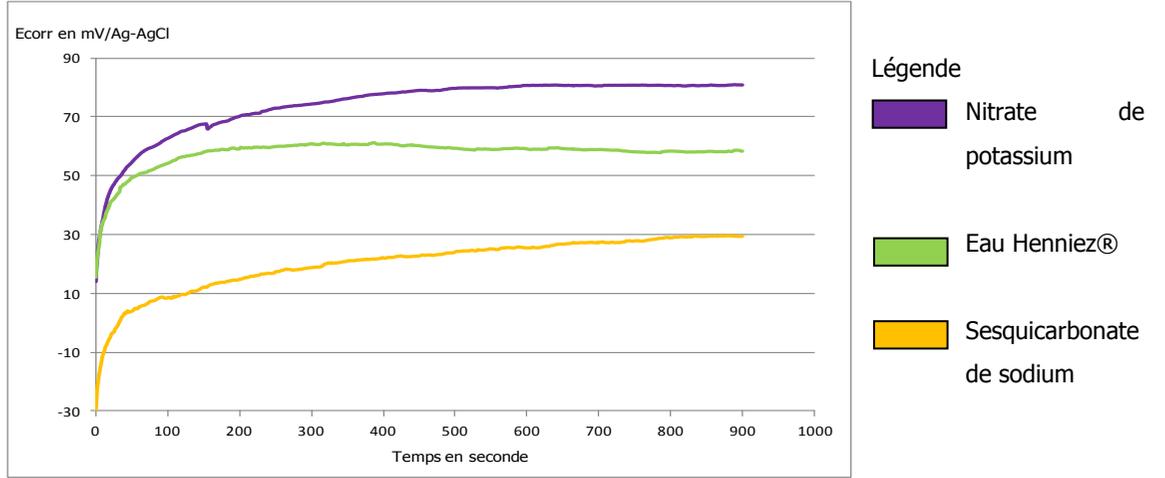
Remarques

Les mesures du potentiel de corrosion dans les différentes solutions sont plutôt reproductibles.

La composition varie au cours des polissages. Les écarts sont supérieurs à la tolérance admise. La présence des certains éléments additionnels n'est pas constante. Nous gardons cependant cet objet comme matériau de référence car sa composition est intéressante.

¹⁵⁸ Cette valeur correspond à la différence mesurée entre l'électrode de référence et celle utilisée pour effectuer les mesures de potentiel.

Graphique présentant le potentiel de corrosion mesuré dans chacune des solutions durant quinze minutes **Discussion**



Cet alliage présente une tendance à la passivation au cours du temps. Si nous tenons compte du diagramme de Pourbaix, l'argent se trouve dans le domaine d'immunité quelle que soit la solution avec lequel il est en contact. Ceci est également le cas pour le cuivre en présence d'Eau Henniez® et de sesquicarbonate de sodium. Le cuivre devrait se corroder en présence de nitrate de sodium. Ceci tient du fait que ces diagrammes sont théoriques et sont relatifs à des métaux purs, et non à des alliages. C'est la raison pour laquelle nous pouvons relever des différences entre ce qui est attendu et ce que les mesures de potentiel montrent.

Diagramme de Pourbaix de l'argent

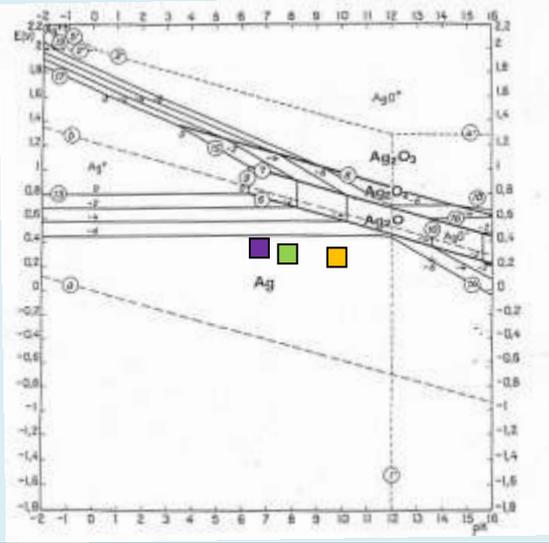
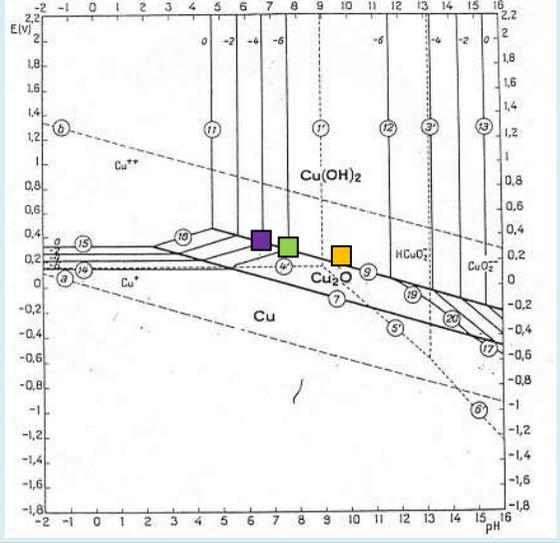
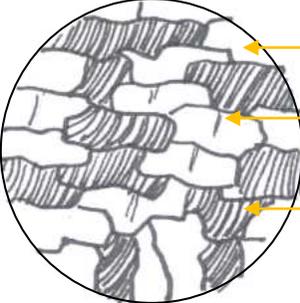


Diagramme de Pourbaix du cuivre

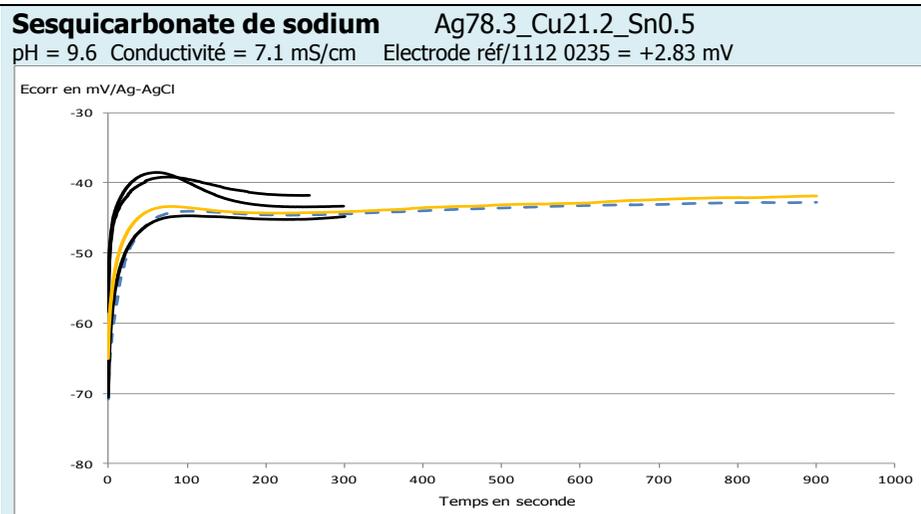
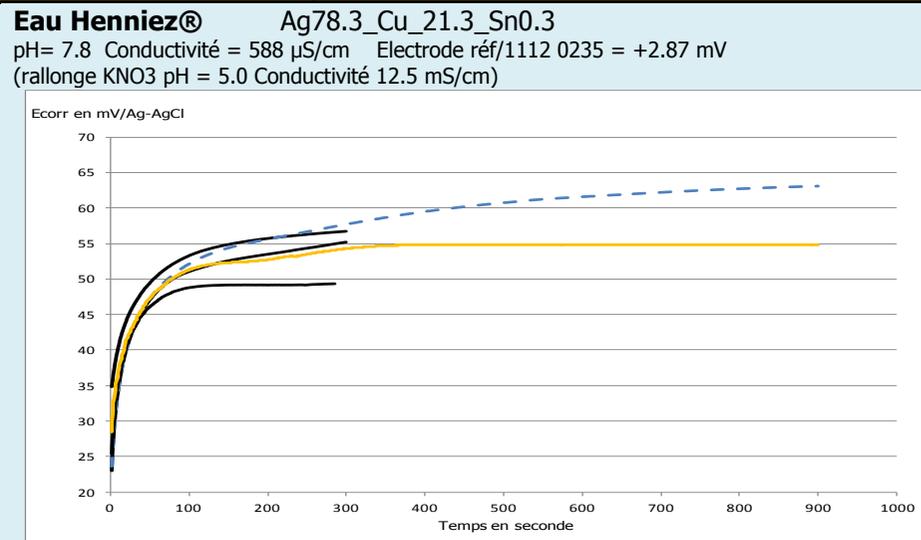
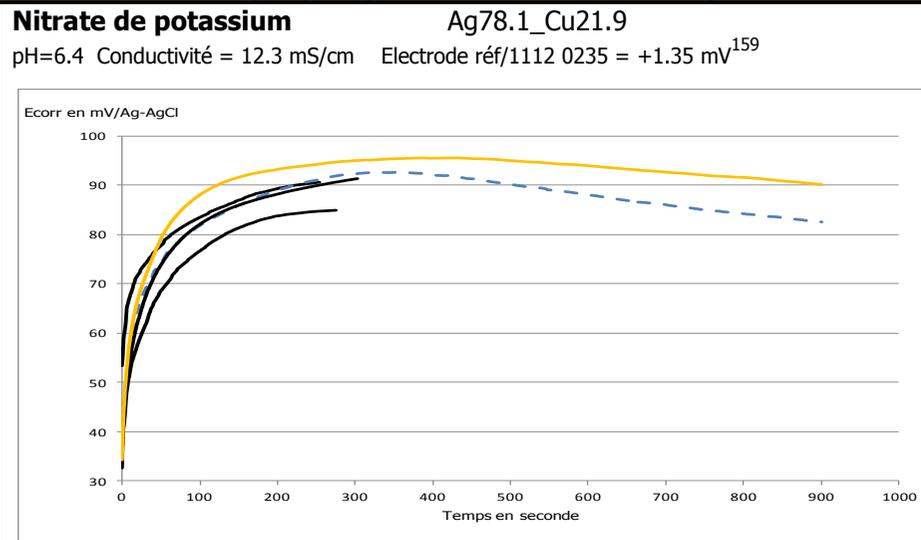


Les résultats obtenus dans chacune des solutions sont reproductibles. Il y a un décalage horizontal en présence de nitrate de sodium, et des fluctuations de potentiels avec le sesquicarbonate de sodium. Enfin aucune trace n'a été laissée par la solution à la surface de l'alliage.

Argent 78% ITI : Alliage Ag78.2_Cu21.5_Sn0.3		
Caractéristiques		
Dimensions en mm	Poinçon	Microstructure hypothétique
Longueur : 30 ; Largeur : 9.0 ; Epaisseur : 0.4	Aucun	Grains déformés avec peut-être des macles  <p>Phase α Macle Phase eutectique</p>
Datation	Phases en présence	
2012	Biphasé : phase α riche en argent et phase eutectique	
Provenance	Traitements mécaniques et thermiques	
Fourni par Isabel Tissot	Laminé	
Photo générale	Photo de la zone analysée	Photo de la goutte sur l'échantillon
		

Analyse par FRX au cours de dix polissages				Variation maximale de la composition
Polissage	Argent en %	Cuivre en %	Etain en %	
1	78.21	21.41	0.36	<i>Variation pour un même niveau de polissage</i> Ag=0.11% ; Cu=0.15% et Sn=0.06%
	78.27	21.36	0.36	
	78.39	21.23	0.36	
2	78.24	21.38	0.38	<i>Variation au cours des dix polissages successifs</i> Ag=0.40% ; Cu=0.35% et Sn=0.10%
	78.25	21.34	0.41	
	78.16	21.42	0.42	
3	78.26	21.37	0.38	<i>Comparaison avec la tolérance admise de 0.5%</i> Inférieure
	78.19	21.37	0.44	
	78.22	21.36	0.43	
4	78.19	21.38	0.43	Remarques sur les analyses par FRX
	78.19	21.39	0.43	
	78.21	21.39	0.40	
5	78.25	21.37	0.38	La composition de cet alliage évolue peu et de façon aléatoire au cours des polissages. De plus les variations sont inférieures à celles de la tolérance admise.
	78.21	21.39	0.39	
	78.17	21.45	0.37	
6	78.13	21.50	0.37	
	78.11	21.51	0.39	
	78.06	21.54	0.40	
7	78.09	21.51	0.41	
	78.05	21.52	0.41	
	78.15	21.43	0.43	
8	78.14	21.48	0.38	
	77.99	21.58	0.43	
	78.06	21.57	0.38	
9	78.08	21.53	0.38	
	78.11	21.48	0.41	
	78.26	21.39	0.35	
10	78.21	21.35	0.43	
	78.30	21.25	0.45	
	78.25	21.32	0.43	

Graphiques présentant l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps dans les différentes solutions

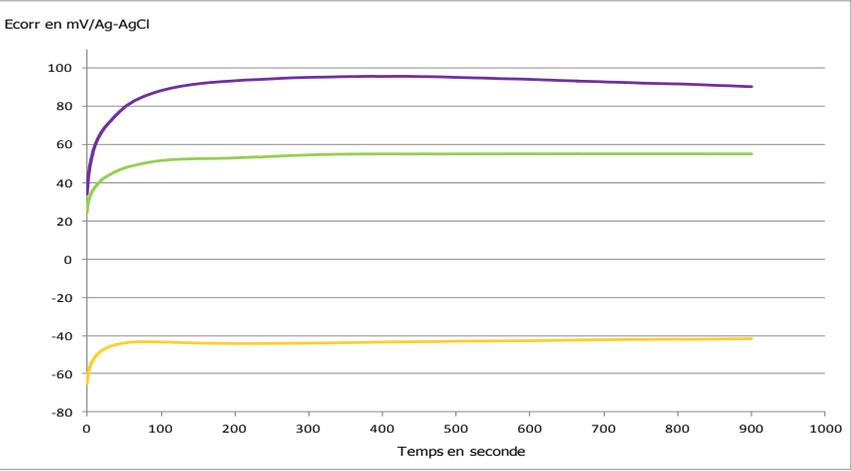
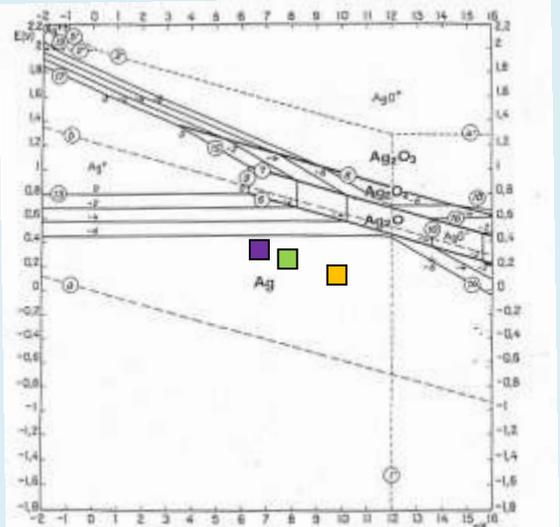
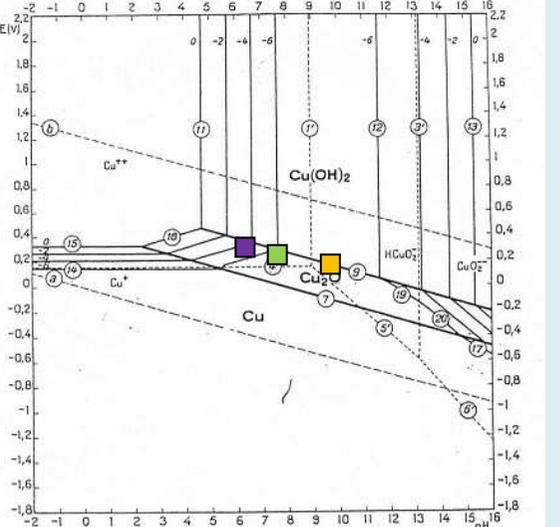


Remarques

Les mesures du potentiel de corrosion dans les différentes solutions reproductibles, et ce quelle que soit la solution utilisée.

La composition varie peu au cours des polissages. Les écarts restent inférieurs ou égale à la tolérance admise.

¹⁵⁹ Cette valeur correspond à la différence mesurée entre l'électrode de référence et celle utilisée pour effectuer les mesures de potentiel.

Graphique présentant le potentiel de corrosion mesuré dans chacune des solutions durant quinze minutes		Discussion
 <p>Le graphique montre l'évolution du potentiel de corrosion (E_{corr}) en mV/Ag-AgCl au cours du temps (0 à 1000 secondes) pour trois solutions différentes. Les courbes indiquent une stabilisation du potentiel après environ 100-200 secondes. Le Nitrate de potassium (violet) présente le potentiel le plus élevé (environ 90 mV), l'Eau Henniez® (vert) est au milieu (environ 55 mV), et le Sesquicarbonate de sodium (orange) présente le potentiel le plus bas (environ -45 mV).</p>	<p>Légende</p> <ul style="list-style-type: none"> Nitrate de potassium Eau Henniez® Sesquicarbonate de sodium 	<p>Cet alliage contenant 18.6% de cuivre présente une tendance à la passivation au cours du temps dans les différentes solutions. Le potentiel de corrosion augmente durant les premières mesures puis se stabilise. Si nous tenons compte du diagramme de Pourbaix, quelque soit la solution utilisée l'argent se trouve dans la zone d'immunité. Cependant dans le cas du cuivre, nous pouvons noter que l'alliage en contact avec le KNO₃ devrait se corroder, tandis qu'avec les autres solutions il devrait se passiver. On retrouve cette tendance de façon limitée. En effet, à long terme les valeurs de E_{corr} décroissent légèrement.</p>
<p>Diagramme de Pourbaix de l'argent</p>	<p>Diagramme de Pourbaix du cuivre</p>	
 <p>Le diagramme de Pourbaix de l'argent illustre les domaines de stabilité des différentes espèces chimiques de l'argent en fonction du pH (axe des abscisses, de -2 à 16) et du potentiel E (axe des ordonnées, de -1,8 à 2,2 V). Les espèces représentées incluent Ag, Ag₂O₃, Ag₂O, Ag₂, Ag⁺, et Ag⁰⁺. Les points de mesure obtenus expérimentalement sont indiqués par des carrés colorés correspondant à la légende.</p>	 <p>Le diagramme de Pourbaix du cuivre illustre les domaines de stabilité des différentes espèces chimiques du cuivre en fonction du pH (axe des abscisses, de -2 à 16) et du potentiel E (axe des ordonnées, de -1,8 à 2,2 V). Les espèces représentées incluent Cu, Cu⁺, Cu²⁺, Cu(OH)₂, H₂CuO₂, et CuO₂. Les points de mesure obtenus expérimentalement sont indiqués par des carrés colorés correspondant à la légende.</p>	<p>Les résultats obtenus dans chacune des solutions sont reproductibles. Il y a un décalage horizontal en présence de nitrate de potassium, mais pas de fluctuations de potentiels. Enfin aucune trace n'a été laissée par la solution à la surface de l'alliage.</p>

ANNEXES 12 PROTOCOLE DE CONSTRUCTION DE LA BASE DE DONNEES

Objectif

Nous disposons actuellement de dix échantillons et objets, choisis en fonction de leur composition, de la reproductibilité des courbes obtenues du potentiel de corrosion en fonction du temps, ainsi que de la stabilité de leur composition au cours des polissages successifs. Nous allons à présent construire la base de données CLAMTEC des alliages argentifères à partir des résultats obtenues lors de la campagne de mesures CLAMTEC relative à ces matériaux de référence.

Protocole

Dans un premier temps, il est nécessaire de créer un dossier dans lequel seront conservées les valeurs de potentiel de corrosion en fonction du temps pour chacune des références. Dans notre cas, nous l'appellerons « Base_de_Données_CLAMTEC__Alliages_Argent ».

Une fois ce dossier créé, ouvrir le logiciel DiscoveryMat®.

1. Cliquer sur l'onglet « Data », puis sur « Sample ». Une fenêtre apparaît. Choisir les fichiers correspondant aux courbes tracés retenues sur quinze minutes dans les trois électrolytes différents pour chacun des alliages de référence, et appuyer sur la touche « Load » (Fig.1).

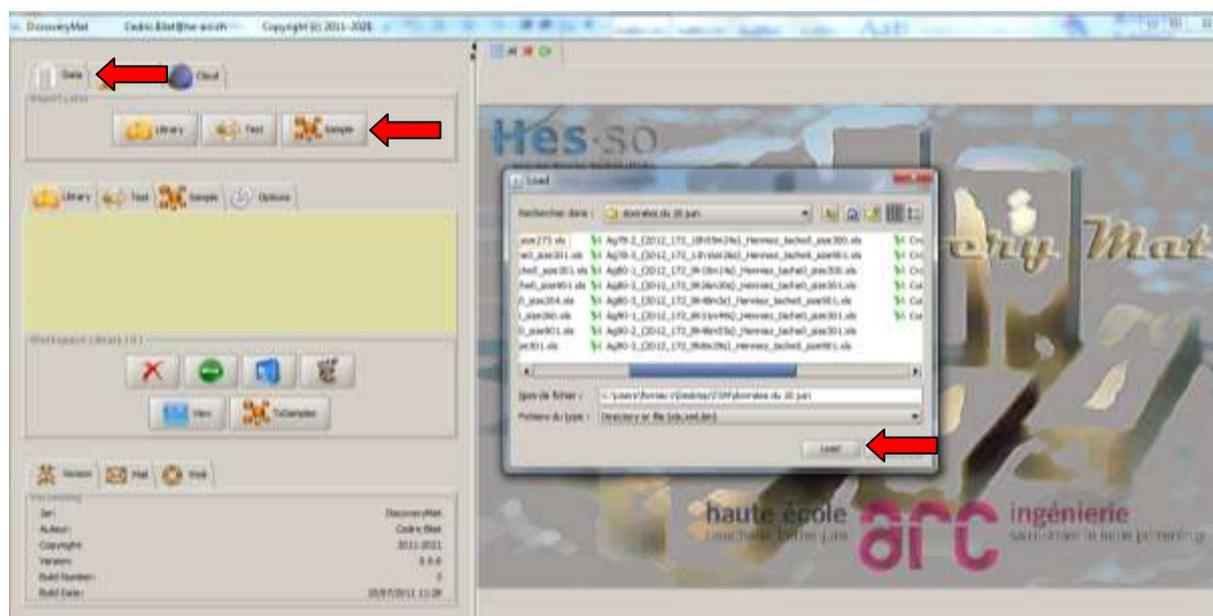


Figure 1 : Fenêtre indiquant les étapes du téléchargement des données se référant aux alliages de référence

Les fichiers apparaissent dans l'onglet « Sample ».

2. Surbriller les échantillons et appuyer sur la touche « To test » (Fig.2).

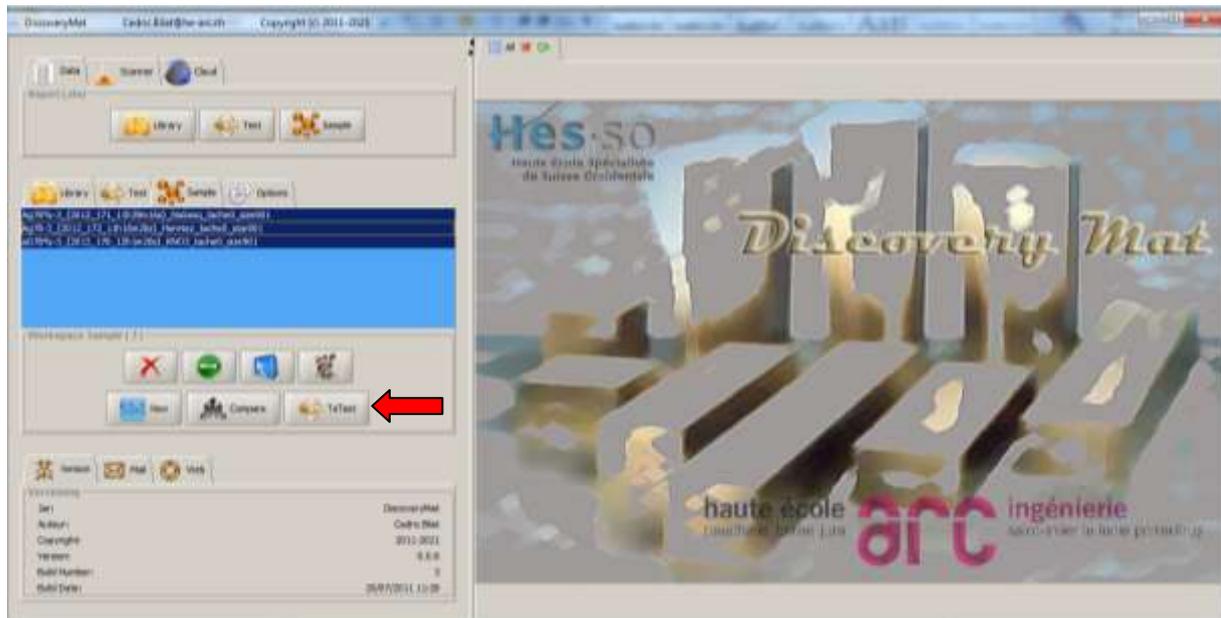


Figure 2 : Fenêtre apparaissant lors de l'étape 2

3. Une nouvelle fenêtre apparaît.



Figure 3 : Fenêtre permettant d'indiquer les caractéristiques de l'alliage de référence

Comme lors des mesures du potentiel de corrosion en fonction du temps, il faut définir le format du fichier (xls dans notre cas), un dossier d'enregistrement, ainsi que le nom de l'alliage. Certaines caractéristiques doivent être également définies. Il est question de la présence d'un décalage horizontale ou non entre les courbes tracées sur cinq et quinze minutes, de fluctuations ou non du potentiel au cours du temps, ainsi que de la présence ou non de tache laissée par la solution à la surface de l'échantillon ou de l'objet. Lorsque toutes ces données sont inscrites, cliquer 

4. Sélectionner ensuite l'alliage voulu, puis cliquer sur « Test », puis « To library » (Fig.4).

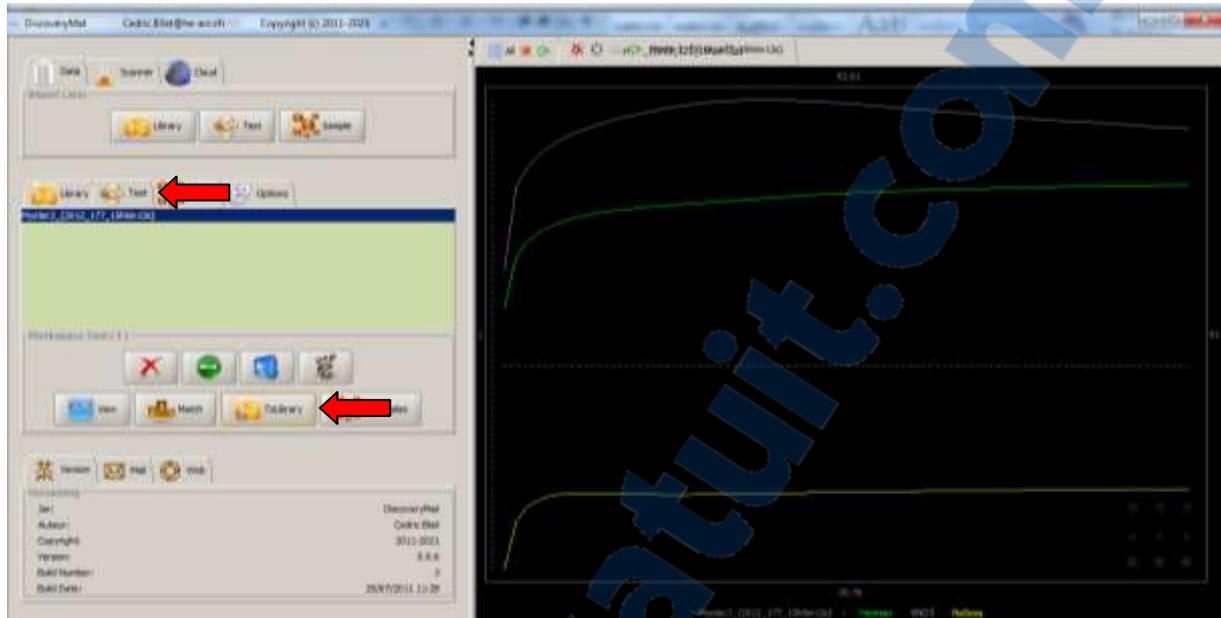


Figure 4 : Fenêtre montrant les courbes tracées sur quinze minutes dans les trois solutions de l'alliage de référence

Une nouvelle fenêtre apparaît. Indiquer le format du fichier (xls dans notre cas), puis le dossier dans lequel sera enregistré l'alliage de référence à savoir « Base_de_Données_CLAMTEC_Alliages_Argent », et donner finalement le nom de l'alliage par l'intermédiaire de sa composition et cliquer sur  (Fig.5).



Figure 5 : Enregistrement de l'alliage de référence dans la Base de Données

L'échantillon ou l'objet est maintenant enregistré dans la base de données CLAMTEC relative aux alliages argentifères. Il servira de référence lorsque l'on cherchera à tester un matériau de composition inconnue.

ANNEXES 13 PROTOCOLE DE TEST D'UN ALLIAGE INCONNU EN VU DE LA DETERMINATION DE SA COMPOSITION PAR L'INTERMEDIAIRE DE MESURES CLAMTEC ET DU LOGICIEL DISCOVERY MAT©

Objectif

Les mesures CLAMTEC menées sur des alliages considérés comme référence ont conduits à la construction d'une base de données relative aux alliages argentifères. Celle-ci peut être utilisée afin de déterminer la composition d'un alliage inconnu, en effectuant des mesures CLAMTEC sur ce dernier. L'objectif ici est de réaliser des tests sur des matériaux dont la composition de surface est donnée par analyses FRX afin de vérifier si cette base de données donne des résultats corrects.

Protocole

1. Réaliser des mesures CLAMTEC sur l'alliage selon le même principe effectué pour les matériaux de référence (A10, p.124) (rappel : analyse FRX après chaque polissage puis mesure du potentiel de corrosion en fonction du temps → courbes sur cinq et quinze minutes). Seules les courbes de quinze minutes seront retenues pour la réalisation des tests.

2. Ouvrir le logiciel Discovery Mat©

3. Cliquer sur l'onglet « Data », puis « Library ». Une fenêtre apparaît. Ouvrir le dossier correspondant à la Base de Données construites précédemment, sélectionner l'ensemble des matériaux de référence et cliquer sur « load » (Fig.1). Une fois le téléchargement des données terminé, les fichiers de la Base de Données apparaissent dans la fenêtre de paramétrage. Cliquer sur

 afin de les sélectionner (Fig.2).

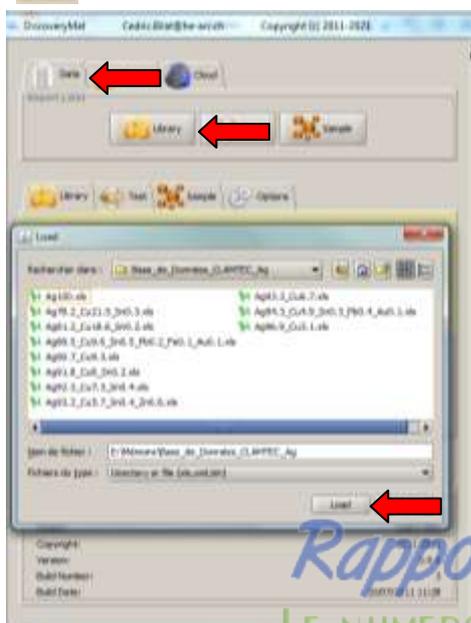


Figure 1: Téléchargement de la Base de Données sur Discovery Mat©



Figure 2: Base de Données téléchargée dans Discovery Mat©

Rentrer ensuite l'alliage inconnu comme matériau test. Pour cela, toujours dans l'onglet « Data », cliquer sur « Sample ». Une fenêtre apparaît. Choisir les fichiers relatifs à l'alliage testé correspondant aux courbes tracés sur quinze minutes dans les trois électrolytes différents et cliquer sur « Load »(Fig.3). Les fichiers apparaissent dans l'onglet « Sample ». Surbriller les échantillons et appuyer sur la touche « To test ».

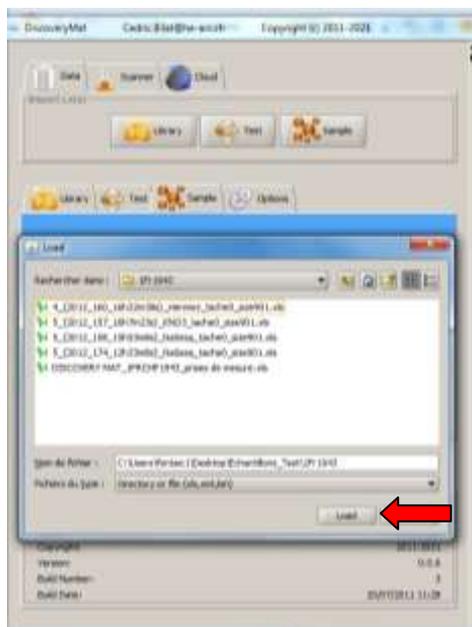


Figure 3 : Téléchargement des données relatives à l'alliage inconnu dans Discovery Mat©

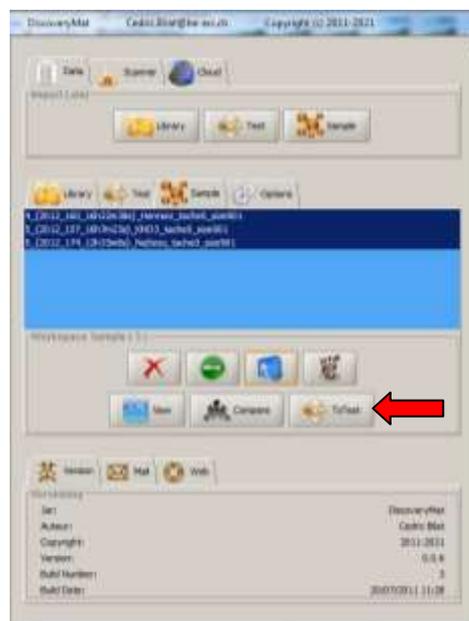


Figure 4 : Rentrée de l'alliage inconnu en tant que matériau test

4. Une nouvelle fenêtre apparaît (Fig.5).

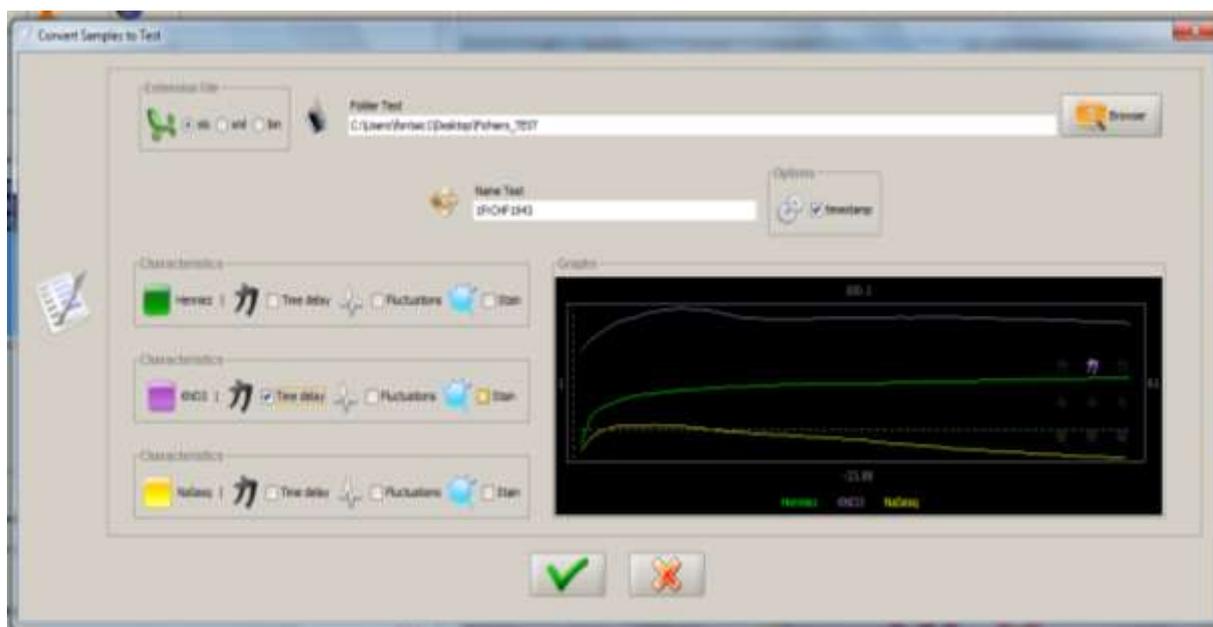


Figure 5 : Fenêtre permettant d'indiquer les caractéristiques du matériau test sur Discovery Mat©

Comme lors des mesures du potentiel de corrosion en fonction du temps, il faut définir le format du fichier (xls dans notre cas), un dossier d'enregistrement, ainsi que le nom de l'alliage. Certaines caractéristiques doivent être également définies. Il est question de la présence d'un décalage horizontal ou non entre les courbes tracées sur cinq et quinze minutes, de fluctuations ou non du potentiel au cours du temps, ainsi que de la présence ou non de tache laissée par la solution à la surface de l'échantillon ou de l'objet. Lorsque toutes ces données sont inscrites, cliquer 

5. Ce fichier est ensuite transféré dans l'onglet « Test » (Fig.6)

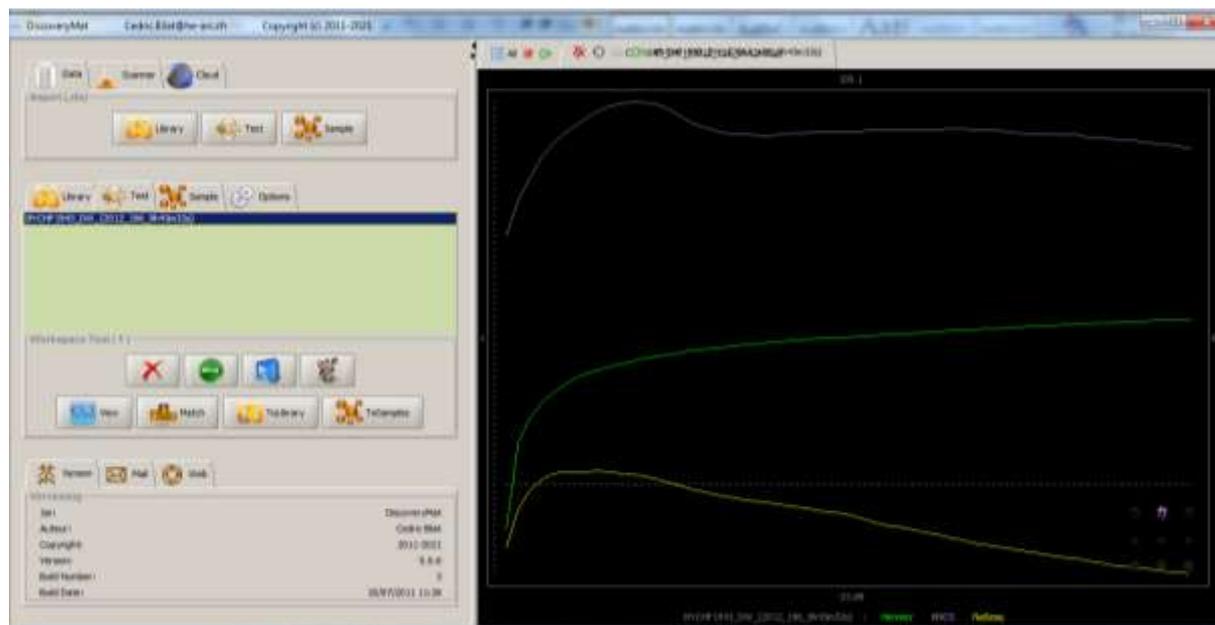


Figure 6 : Fenêtre présentant les courbes tracées sur quinze minutes dans chaque solution du matériau test sur Discovery Mat©

6. Comparer les tracés du matériau test à ceux de la Base de Données, en cliquant sur la touche



7. Deux types de résultats sont alors disponibles :

- propositions de compositions à partir des calculs de distance entre les tracés de l'alliage inconnu et ceux de référence (Fig.7). Pour cela, cliquer sur . Plus la distance d est petite et plus le matériau test est proche de celui de référence.

On considère que si :

- $250 < d < 450$: bonne correspondance
- $450 < d < 700$: assez bonne correspondance
- $700 < d < 900$: correspondance médiocre
- $900 < d < 1100$: assez mauvaise correspondance
- $1100 < d < 1400$: mauvaise correspondance
- $d > 1400$: très mauvaise correspondance

Index	Alliage (Reven. for Base)	Distance	Ag (wt%)	Cu (wt%)	Reference 1	Reference 2	Reference 3	Reference 4
111	Ag92.3_Cu7.3_Ind.4	770	92.7	7.3	92.5	20.8	88.5	88.5
121	Ag95.9_Cu4.1_Ind.4	788	94.1	7.7	90.5	12.4	80.5	11.5
130	Ag99.9_Cu0.1	797	99.8	8.9	88.5	8.5	88.5	27.5
137	Ag99.9_Cu0.1_Ind.4	819	97.7	8.7	88.5	20.8	88.5	88.5
131	Ag99.9_Cu0.1_Ind.4	820	94.1	7.8	88.5	11.5	88.5	27.5
141	Ag99.9_Cu0.1	848	93.8	7.8	88.5	20.8	88.5	88.5
171	Ag99.9_Cu0.1_Ind.4	878	93.8	8.8	88.5	20.8	88.5	10.8
181	Ag99.9_Cu0.1_Ind.4_Phd.3_Phd.1_Ind.1	17085	93.8	8.8	88.5	20.8	88.5	20.8
191	Ag99.9_Cu0.1	27821	17.816	9.9	88.5	20.8	88.5	10.8
210	Ag99.9_Cu0.1	27723	17.873	9.8	88.5	20.8	88.5	10.8
212	Ag99.9_Cu0.1_Ind.4_Phd.3_Ind.1	37246	17.888	9.8	88.5	17.113	20.8	88.5

Figure 7 : Liste des propositions de compositions du matériau test donnée par Discovery Mat®, à partir de calcul de distances entre les tracés de l'alliage inconnu et ceux de référence

- propositions de composition à partir d'observations graphiques permettant une comparaison visuelle entre les tracés du matériau test et ceux de référence (Fig.8). Pour cela, cliquer sur  Afin d'affiner ces comparaisons des cartouches en bas à droite des tracés indique pour l'alliage inconnu et de la Base de Données, les décalages et les fluctuations des tracés, ainsi que la présence de taches éventuelles.

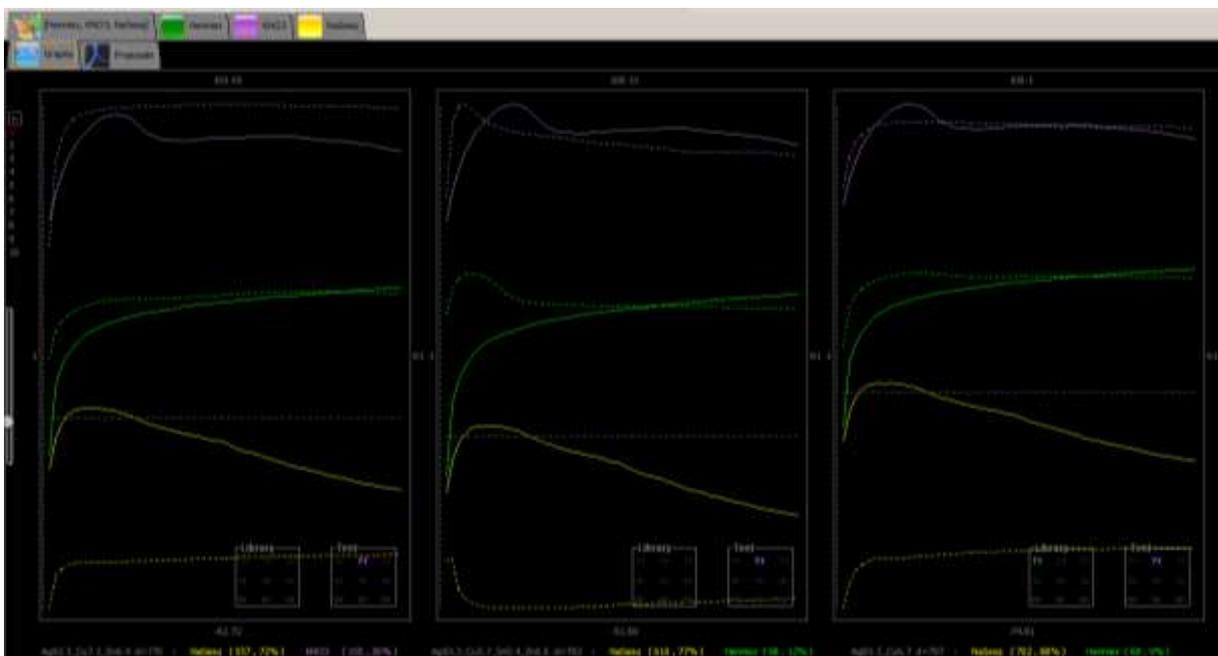


Figure 8 : Liste des propositions de compositions du matériau test donnée par Discovery Mat®, à partir de comparaison graphique entre les tracés de l'alliage inconnu et ceux de référence

Au terme de ces résultats, un travail critique doit être réalisé par l'utilisateur de cet outil CLAMTEC, afin de déterminer quelle composition est la plus plausible de part les résultats donnés et les connaissances sur le matériau.

ANNEXE 14 FICHES RECAPITULATIVES DES RESULTATS DE TESTS EN VU DE LA DETERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN ALLIAGE INCONNU

Notice de lecture des fiches de résultats des tests effectués sur les échantillons non utilisés pour la construction de la Base de Données.

Ces fiches présentent les résultats de tests effectués par l'intermédiaire de mesures CLAMTEC afin de déterminer la composition de l'échantillon. Elles se divisent en plusieurs parties décrites ci-dessous :

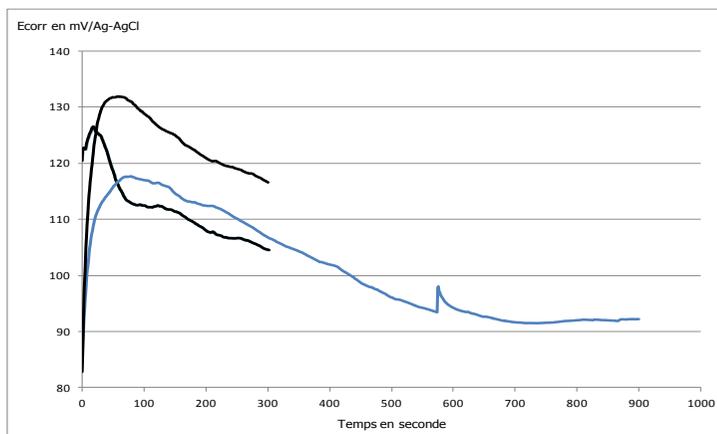
- **Caractéristiques** : indique la provenance de l'objet ou de l'échantillon, sa date de fabrication ou d'achat (donné par le propriétaire de l'alliage), ses dimensions, si la surface est ou non enrichie, la technique de mise en forme utilisée ainsi que la présence ou non d'un poinçon. Une photo générale de l'échantillon est exposée et une seconde de la zone analysée.
- **Graphiques présentant les courbes relatives à la mesure du potentiel de corrosion en fonction du temps dans chaque solution, ainsi que la composition de la surface lors du tracé sur quinze minutes données par analyse FRX** : les graphiques des mesures CLAMTEC dans chaque solution sont exposés, ainsi que du pH et de la conductivité de celle-ci. Est indiquée l'électrode utilisée pour les mesures. Nous donnons également la composition de surface de l'échantillon fournie par analyse FRX au moment du tracé effectué sur quinze minutes. Quelques remarques sont émises.
- **Résultats du test de l'échantillon en vue de la détermination de sa composition** : deux types de résultats sont présentés :
 - **Résultats 1** : à partir du calcul de la distance entre les tracés. Ceux-ci donnent les trois compositions les plus probables selon le logiciel Discovery Mat©, établis à partir de la distance entre les tracés des échantillons et ceux des alliages de référence. Cette distance est indiquée à côté de la composition de référence. L'appréciation entre parenthèses témoigne de la bonne correspondance ou non entre les mesures. La composition indiquée en gris est celle qui semble la plus correcte.
 - **Résultats 2** : à partir de la visualisation de la comparaison entre les tracés. Une comparaison graphique de la tendance et de la distance entre les tracés de l'échantillon et ceux des alliages de références retenus et indiqués dans les résultats 1, permet de dire quelle serait la composition éventuelle de l'échantillon. Ces graphiques comparatifs sont présentés en dessous. A noter que le violet se réfère au nitrate de potassium, le vert à l'eau Henniez® et le jaune au sesquicarbonate de sodium. Les traits continus sont ceux de l'alliage testés, et en traits-tillés, ceux du matériau de référence. Les résultats sont indiqués du plus au moins plausible.
- **Discussion** : nous indiquons s'il y a une bonne correspondance de composition entre les résultats fournis par CLAMTEC et ceux données par analyses FRX.

Objet DW	
Caractéristiques	
Provenance	Datation
Appartient à Denise Witschard	1994
Dimensions en mm	Enrichissement de surface
Diamètre : 63 Hauteur : 26	Enrichissement par dérochage
Technique de mise en forme	Poinçon
Moulage et martelage	Aucun
Photo de l'échantillon	Photo de la zone analysée
	

Graphiques présentant les courbes relatives à la mesure du potentiel de corrosion en fonction du temps dans chaque solution, ainsi que la composition de la surface lors du tracé sur quinze minutes données par analyse FRX

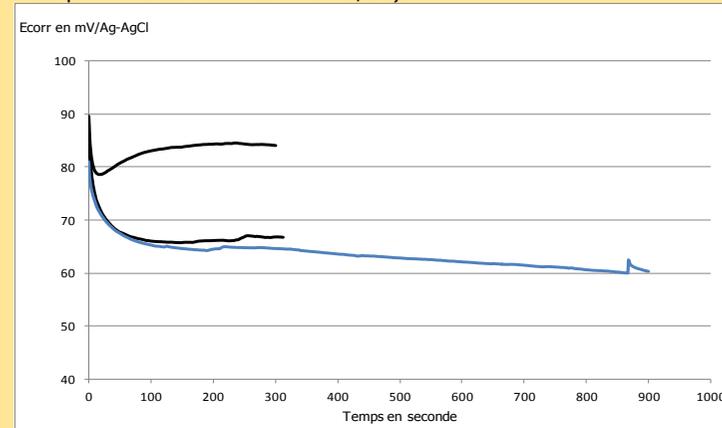
Nitrate de potassium

pH=6.35 Conductivité = 12.3 mS/cm Electrode réf/1112 0235 = +1.35mV¹⁶⁰



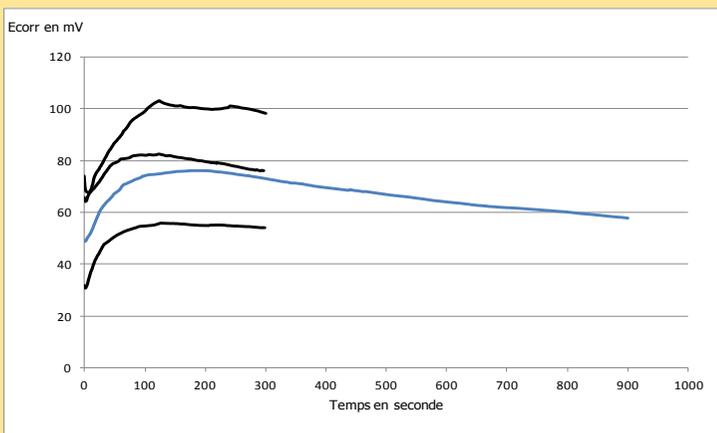
Eau Henniez®

pH= 7.75 Conductivité = 658 µS/cm Electrode réf/1112 0235= +1.35 mV
 (rallonge KNO3 pH = 7.0 Conductivité 11.5 mS/cm)



Sesquicarbonate de sodium

pH = 9.59 Conductivité = 7.5 mS/cm Electrode réf/1112 0235= +1.35 mV



Compositions de la surface donnée par analyse FRX (en %)

Nitrate de potassium : Ag97.1_Cu2.5_Sn0.3
 Eau Henniez® : Ag96.8_Cu3.0_Sn0.2
 Sesquicarbonate de sodium : Ag97.1_Cu2.6_Sn0.3

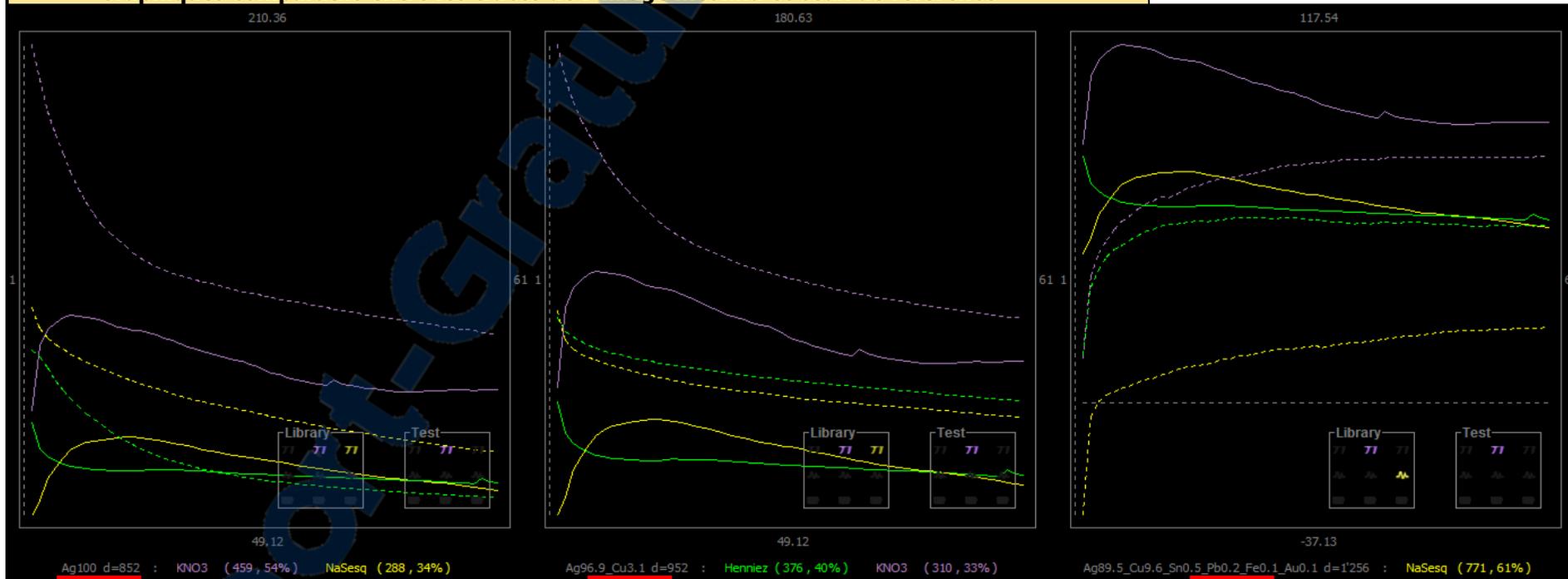
Remarques

Les résultats ne sont pas reproductibles. En effet, nous présentons ici uniquement ceux utilisés pour les tests. D'autres mesures CLAMTEC ont été effectuées, et l'on remarque que des écarts importants entre les courbes pour une même solution.

¹⁶⁰ Cette valeur correspond à la différence mesurée entre l'électrode de référence et celle utilisée pour effectuer les mesures de potentiel.

Résultats du test de l'échantillon en vu de la détermination de sa composition			
Résultats 1 : A partir du calcul de la distance entre les différents tracés		Résultats 2 : A partir de la visualisation de la comparaison entre les tracés	Discussion
<i>Composition de référence</i>	<i>Distance entre les tracés</i>	<i>Composition de référence</i>	Les résultats obtenus par analyse CLAMTEC, quelque soit la méthode révèle une composition proche de celle donnée par mesures FRX. Rappelons que cette dernière donne une composition moyenne de Ag97.1_Cu2.7_Sn0.2.
Ag100	852 (médiocre)	Ag100	
Ag96.9_Cu3.1	942 (assez mauvais)	Ag96.9_Cu3.1	
Ag89.5_Cu9.6_Sn0.5_Pb0.2_Fe0.1_Au0.1	1256 (mauvais)	Ag89.5_Cu9.6_Sn0.5_Pb0.2_Fe0.1_Au0.1	Sachant qu'un objet en argent n'est que très rarement pur, on peut donc en déduire que la seconde proposition est la plus correcte..

Graphiques comparatifs entre les tracés de l'alliage inconnu et ceux de référence

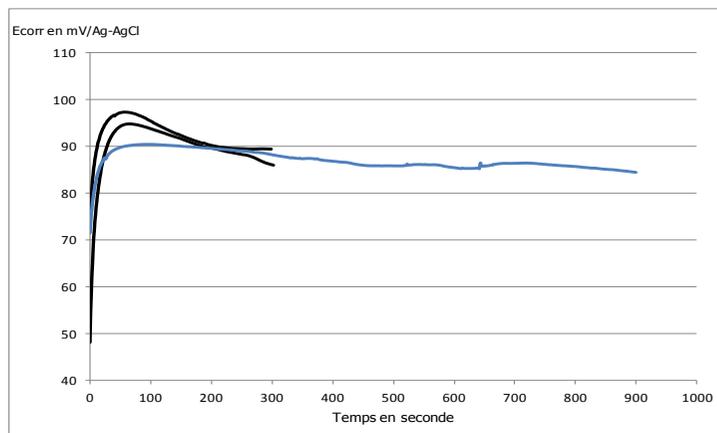


GIR DW	
Caractéristiques	
Provenance	Datation
Appartient à Denise Witschard	2001
Dimensions en mm	Enrichissement de surface
Longueur : 150 Largeur : 12	Aucun traitement n'a été appliqué afin d'enrichir la surface de l'échantillon
Technique de mise en forme	Poinçon
Tôle laminé	Aucun
Photo de l'échantillon	Photo de la zone analysée
	

Graphiques présentant les courbes relatives à la mesure du potentiel de corrosion en fonction du temps dans chaque solution, ainsi que la composition de la surface lors du tracé sur quinze minutes données par analyse FRX

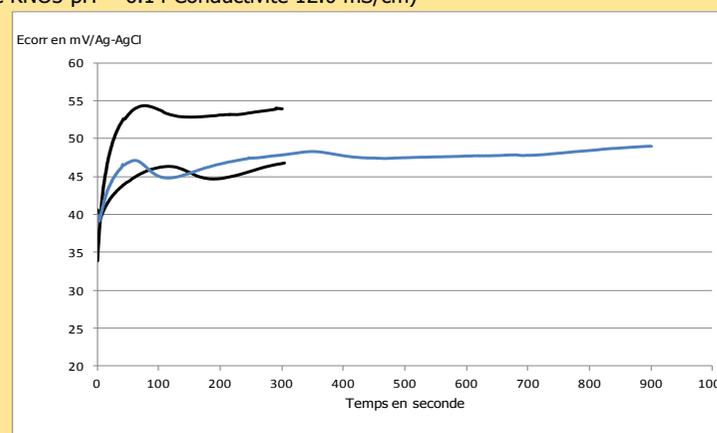
Nitrate de potassium

pH=6.14 Conductivité = 12.0 mS/cm Electrode réf/1112 0235 = +1.35 mV¹⁶¹



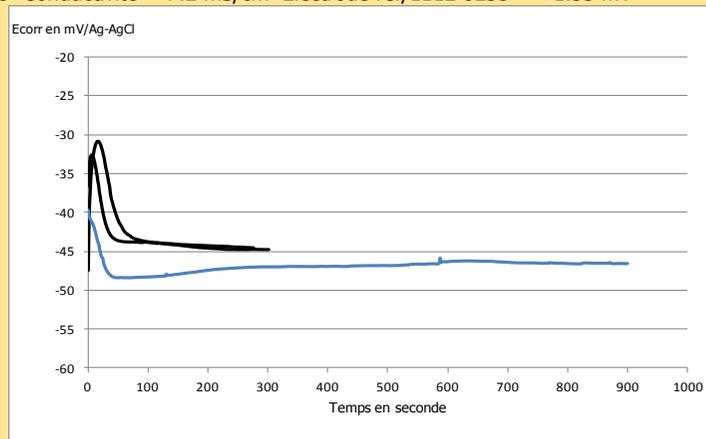
Eau Henniez®

pH= 7.53 Conductivité = 594 µS/cm Electrode réf/1112 0235 = +1.35 mV
 (rallonge KNO3 pH = 6.14 Conductivité 12.0 mS/cm)



Sesquicarbonate de sodium

pH = 9.55 Conductivité = 7.2 mS/cm Electrode réf/1112 0235 = +1.35 mV



Compositions de la surface donnée par analyse FRX (en %)

Nitrate de potassium : Ag93.1_Cu6.9
 Eau Henniez® : Ag93.0_Cu6.7_Sn0.3
 Sesquicarbonate de sodium : Ag92.9_Cu6.6_Sn0.5

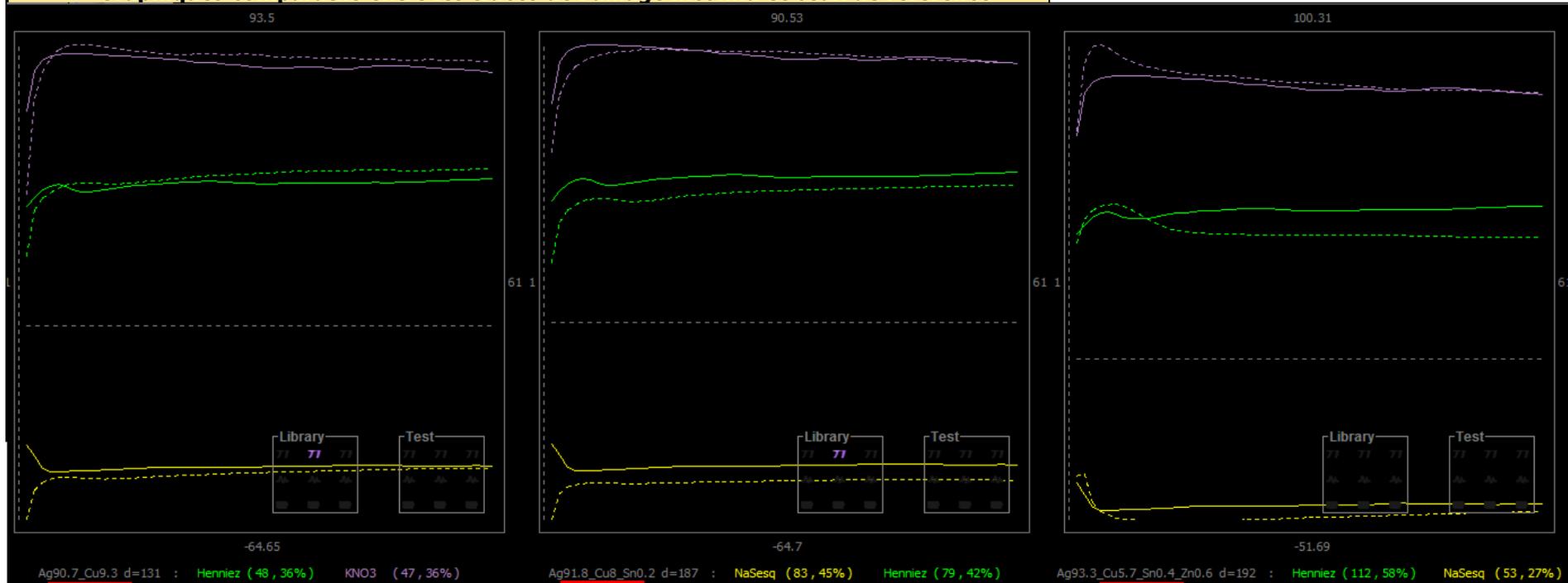
Remarques

Les résultats semblent reproductibles car l'écart entre les courbes pour une même solution est inférieur à 10 mV.

¹⁶¹ Cette valeur correspond à la différence mesurée entre l'électrode de référence et celle utilisée pour effectuer les mesures de potentiel.

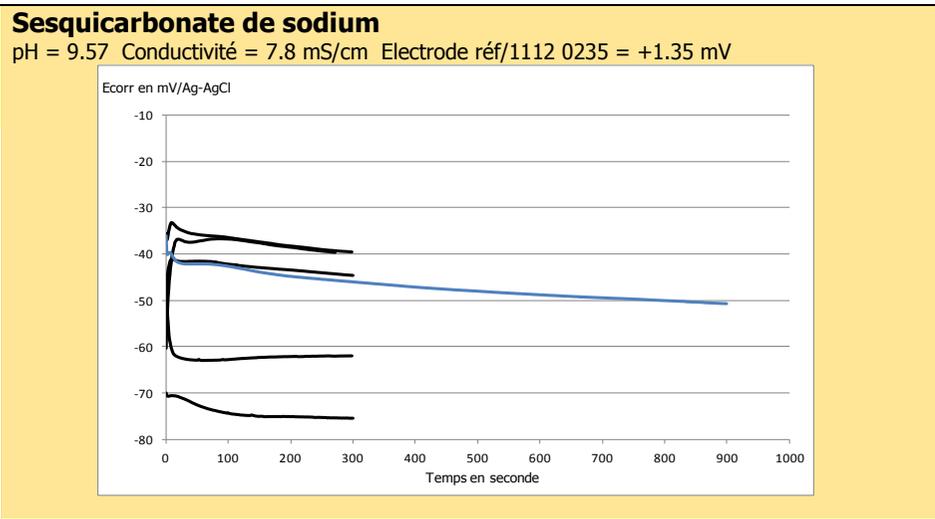
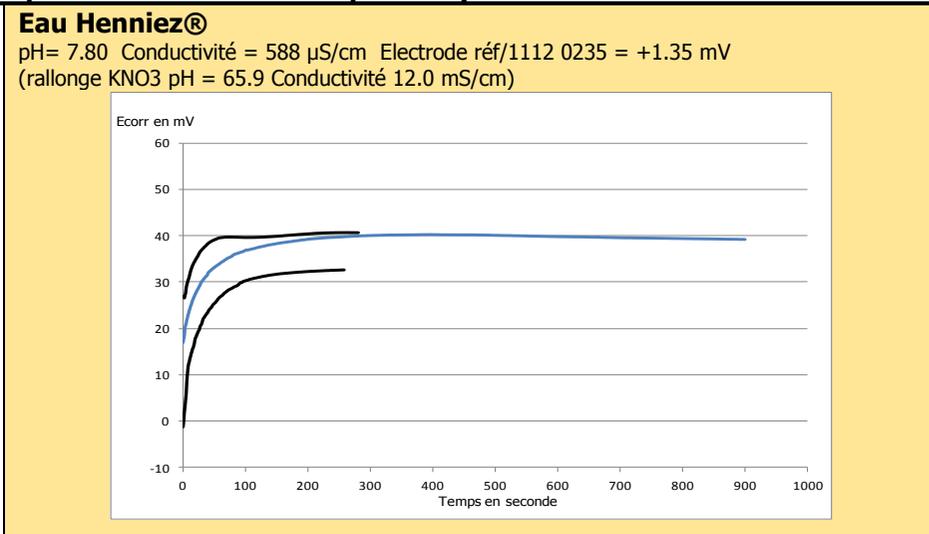
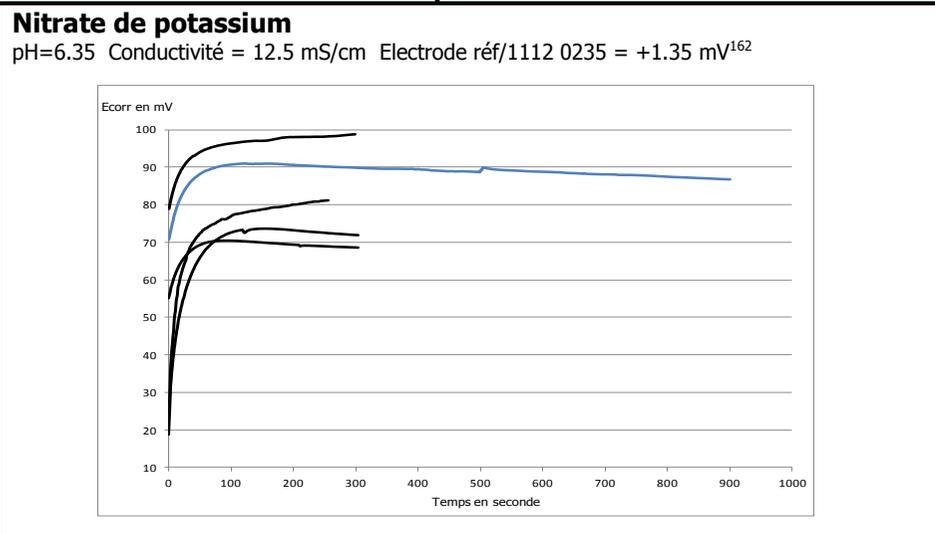
Résultats du test de l'échantillon en vu de la détermination de sa composition			
Résultats 1 : A partir du calcul de la distance entre les différents tracés		Résultats 2 : A partir de la visualisation de la comparaison entre les tracés	Discussion
<i>Composition de référence</i>	<i>Distance entre les tracés</i>	<i>Composition de référence</i>	Les résultats obtenus par analyse CLAMTEC, dans le cas de la méthode graphique, révèlent une composition proche de celle donnée par mesures FRX. Rappelons que cette dernière donne une composition moyenne de Ag93.0_Cu6.7_Sn0.3.
Ag90.7_Cu9.3	131 (bon)	Ag93.3_Cu5.7_Sn0.4_Zn0.6	
Ag91.8_Cu8.0_Sn0.2	187 (bon)	Ag90.7_Cu9.3	
Ag93.3_Cu5.7_Sn0.4_Zn0.6	192 (bon)	Ag91.8_Cu8.0_Sn0.2	

Graphiques comparatifs entre les tracés de l'alliage inconnu et ceux de référence



Cuiller RJE	
Caractéristiques	
Provenance	Datation
Appartient à Romain Jeanneret	Aucune
Dimensions en mm	Enrichissement de surface
Longueur : 140 Largeur : 29 Hauteur : 15	La surface est argentée pour des raisons esthétiques.
Technique de mise en forme	Poinçon
Tôle estampée	Poinçon de titre : 800 (chiffres arabes) Poinçon de maître : Jezler (figuration) 
Photo de l'échantillon	Photo de la zone analysée
	

Graphiques présentant les courbes relatives à la mesure du potentiel de corrosion en fonction du temps dans chaque solution, ainsi que la composition de la surface lors du tracé sur quinze minutes données par analyse FRX



Compositions de la surface donnée par analyse FRX (en %)

Nitrate de potassium : Ag86.4_Cu13.3_Sn0.2
 Eau Henniez® : Ag86.6_Cu12.8_Sn0.5
 Sesquicarbonate de sodium : Ag87.3_Cu12.2_Sn0.6

Remarques

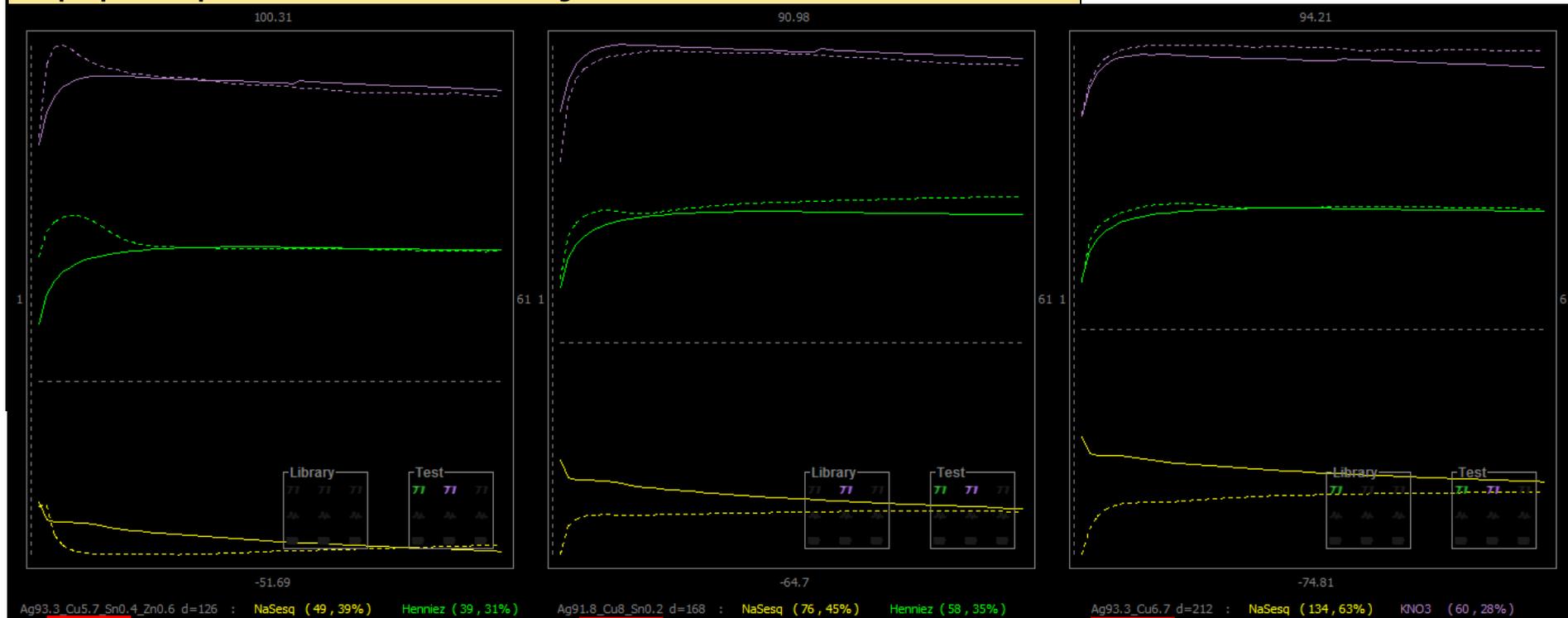
Les écarts entre les courbes tracées dans chacune des solutions sont importants, témoignant ainsi des variations de compositions au cours de polissages.

¹⁶² Cette valeur correspond à la différence mesurée entre l'électrode de référence et celle utilisée pour effectuer les mesures de potentiel.

Résultats du test de l'échantillon en vu de la détermination de sa composition

Résultats 1 : A partir du calcul de la distance entre les différents tracés		Résultats 2 : A partir de la visualisation de la comparaison entre les tracés	Discussion
<i>Composition de référence</i>	<i>Distance entre les tracés</i>	<i>Composition de référence</i>	Les résultats obtenus par analyse CLAMTEC, donne des résultats éloignés de ceux obtenus par FRX, alors que des alliages de composition plus proche sont présents dans la base de données. Rappelons que cette dernière donne une composition moyenne de Ag86.9_Cu12.8_Sn0.3. Pourtant, on remarque que les correspondances graphiques sont très bonnes. L'enrichissement de surface a peut être un rôle dans ces résultats.
Ag93.3_Cu5.7_ Sn0.4 _Zn0.6	126 (bonne)	Ag91.8_Cu8_Sn0.2	
Ag91.8_Cu8_Sn0.2	168 (bonne)	Ag93.3_Cu6.7	
Ag93.3_Cu6.7	212 (bonne)	Ag93.3_Cu5.7_ Sn0.4 _Zn0.6	

Graphiques comparatifs entre les tracés de l'alliage inconnu et ceux de référence

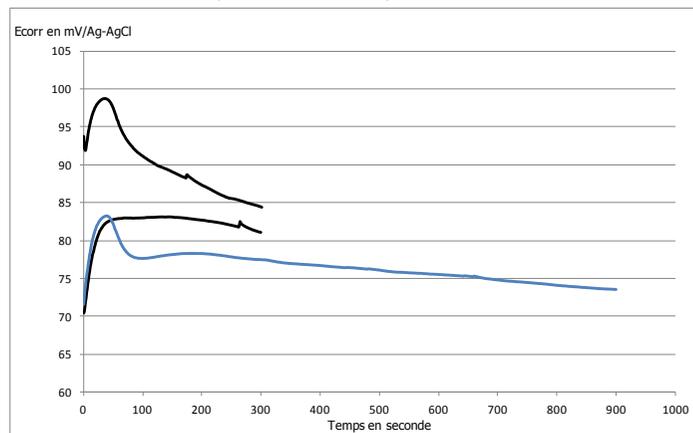


Cuiller DW	
Caractéristiques	
Provenance	Datation
Appartient à Denise Witschard	Aucune
Dimensions en mm	Enrichissement de surface
Longueur : 125 Largeur : 25 Hauteur : 18	La surface est argentée pour des raisons esthétiques.
Technique de mise en forme	Poinçon
Tôle estampée	Poinçon de titre : 800 (chiffres arabes) Poinçon de maître : Jezler (figuration) 
Photo de l'échantillon	Photo de la zone analysée
	

Graphiques présentant les courbes relatives à la mesure du potentiel de corrosion en fonction du temps dans chaque solution, ainsi que la composition de la surface lors du tracé sur quinze minutes données par analyse FRX

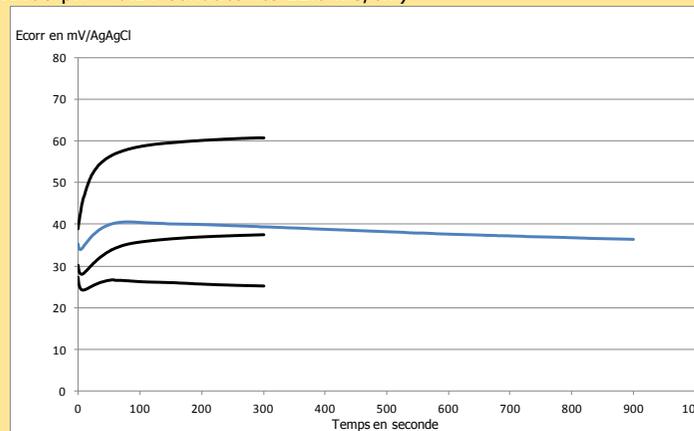
Nitrate de potassium

pH=6.11 Conductivité = 12.2 mS/cm Electrode réf/1112 0235 = +1.35 mV¹⁶³



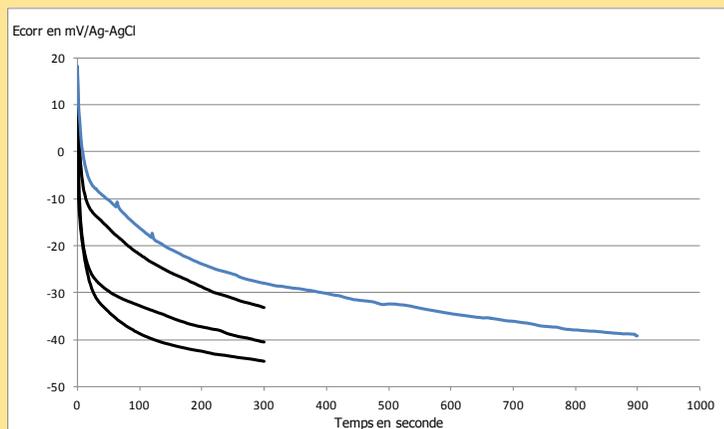
Eau Henniez®

pH= 7.53 Conductivité = 594 µS/cm Electrode réf/1112 0235 = +1.35 mV
 (rallonge KNO3 pH = 6.14 Conductivité 12.0 mS/cm)



Sesquicarbonat de sodium

pH = 9.55 Conductivité = 7.2 mS/cm Electrode réf/1112 0235 = +1.35 mV



Compositions de la surface donnée par analyse FRX (en %)

Nitrate de potassium : Ag85.6_Cu14.9
 Eau Henniez® : Ag86.2_Cu13.3_Sn0.5
 Sesquicarbonat de sodium : Ag86.1_Cu13.3_Sn0.6

Remarques

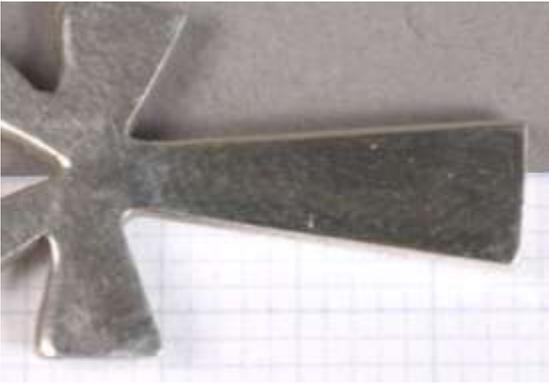
Les écarts entre les courbes tracées dans chacune des solutions est important, témoignant ainsi des variations de compositions au cours de polissages.

¹⁶³ Cette valeur correspond à la différence mesurée entre l'électrode de référence et celle utilisée pour effectuer les mesures de potentiel.

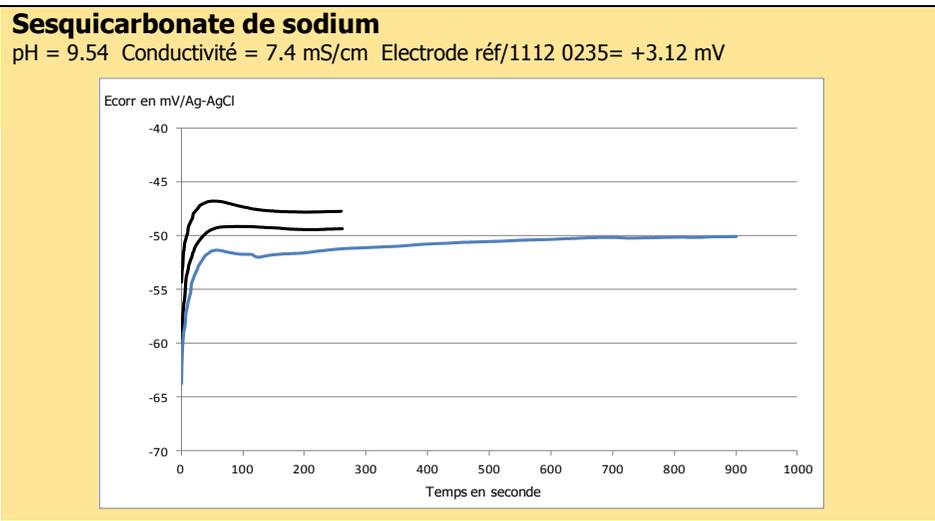
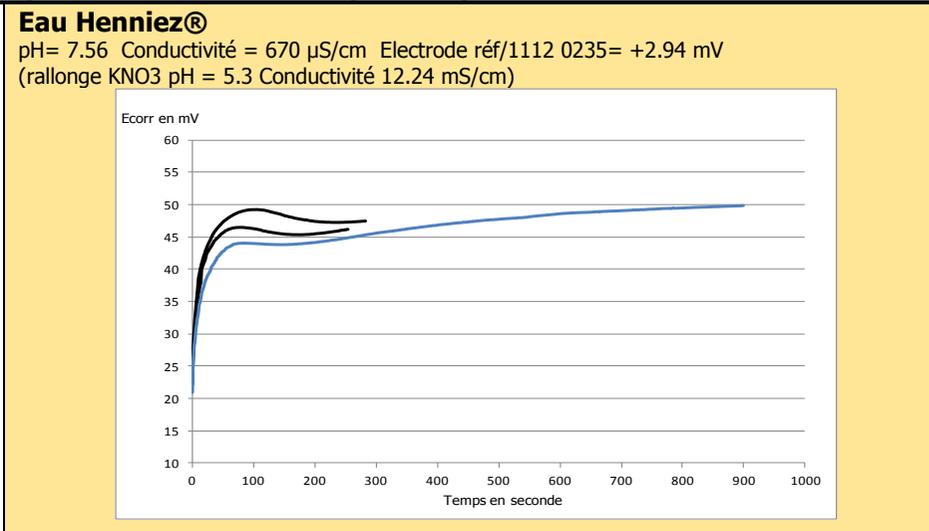
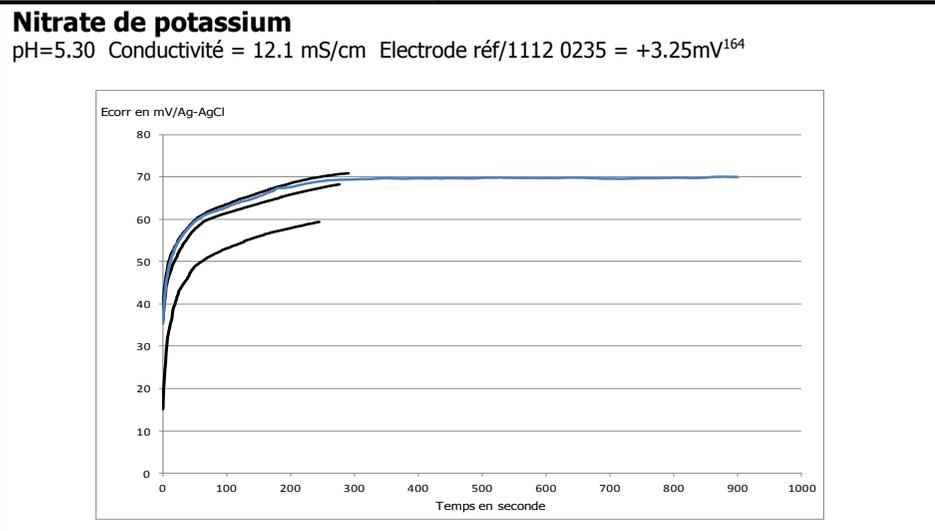
Résultats du test de l'échantillon en vu de la détermination de sa composition			
Résultats 1 : A partir du calcul de la distance entre les différents tracés		Résultats 2 : A partir de la visualisation de la comparaison entre les tracés	Discussion
<i>Composition de référence</i>	<i>Distance entre les tracés</i>	<i>Composition de référence</i>	Les résultats obtenus par analyse CLAMTEC, révèlent une composition distincte et éloignée de celle donnée par mesures FRX. Rappelons que cette dernière donne une composition moyenne de Ag86.0_Cu13.8_Sn0.2.
Ag93.3_Cu5.7_Sn0.4_Zn0.6.	556 (assez bon)	Ag93.3_Cu5.7_Sn0.4_Zn0.6.	
Ag91.8_Cu8.0_Sn0.2	596 (assez bon)	Ag91.8_Cu8.0_Sn0.2	
Ag81.2_Cu18.6_Sn0.2	669 (assez bon)	Ag81.2_Cu18.6_Sn0.2	

Graphiques comparatifs entre les tracés de l'alliage inconnu et ceux de référence



Croix CF	
Caractéristiques	
Provenance	Datation
Appartient à Célia Fontaine	2009
Dimensions en mm	Enrichissement de surface
Longueur : 40 Largeur : 14 Épaisseur : 6	Enrichissement de surface (déterminé à la suite d'analyse par FRX)
Technique de mise en forme	Poinçon
Tôle laminée puis découpée	Poinçon ne représentant pas un dessin connu, peut-être un poinçon de maître
Photo de l'échantillon	Photo de la zone analysée
	

Graphiques présentant les courbes relatives à la mesure du potentiel de corrosion en fonction du temps dans chaque solution, ainsi que la composition de la surface lors du tracé sur quinze minutes données par analyse FRX



Compositions de la surface donnée par analyse FRX (en %)

Nitrate de potassium :	Ag81.4_Cu18.3_Sn0.3
Eau Henniez® :	Ag80.7_Cu19.0_Sn0.2
Sesquicarbonate de sodium :	Ag80.5_Cu19.1_Sn0.4

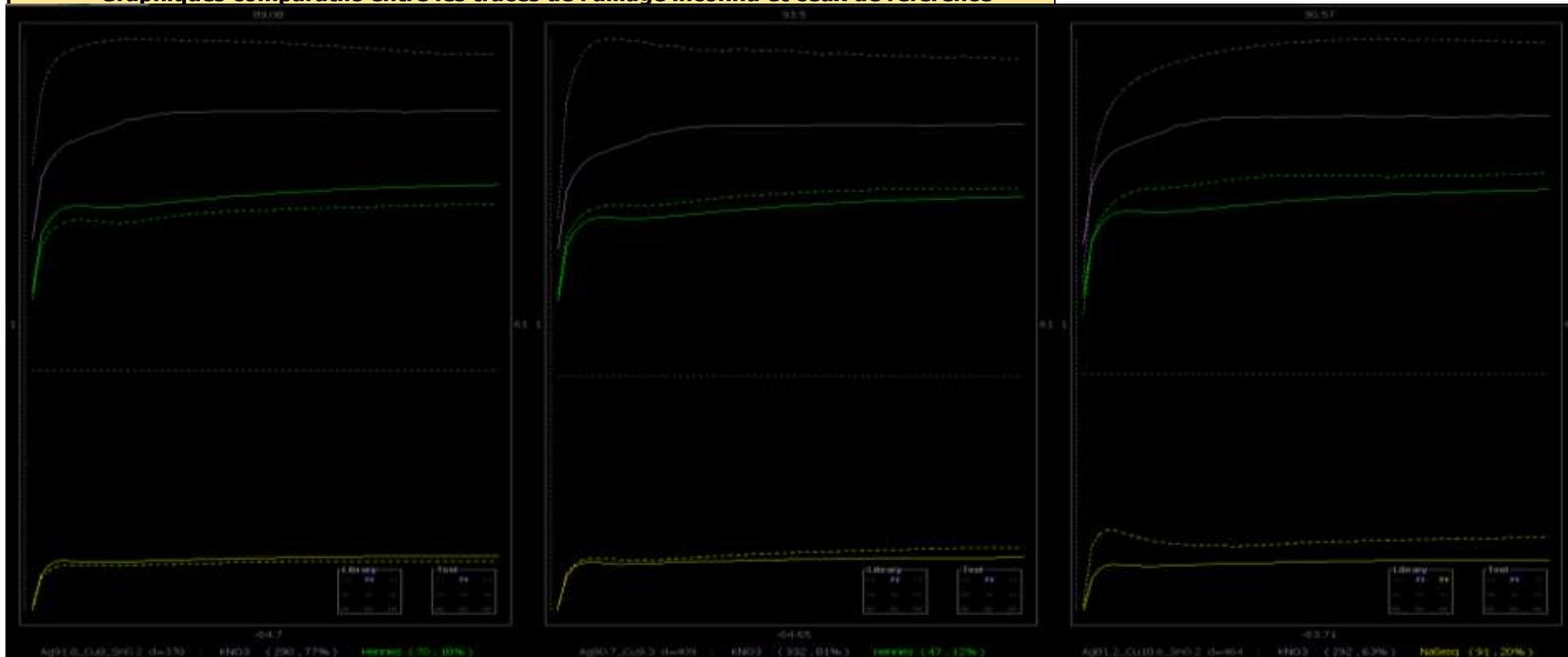
Remarques

Les résultats sont reproductibles quelle que soit la solution employée.

¹⁶⁴ Cette valeur correspond à la différence mesurée entre l'électrode de référence et celle utilisée pour effectuer les mesures de potentiel.

Résultats du test de l'échantillon en vu de la détermination de sa composition			
Résultats 1 : A partir du calcul de la distance entre les différents tracés		Résultats 2 : A partir de la visualisation de la comparaison entre les tracés	Discussion
<i>Composition de référence</i>	<i>Distance entre les tracés</i>	<i>Composition de référence</i>	Les résultats obtenus par analyse CLAMTEC révèlent une composition distincte de celle fournie par mesures FRX. Rappelons que cette dernière donne une composition moyenne de Ag80.8_Cu19.1_Sn0.1. La troisième proposition est celle qui est la plus proche de la composition de l'échantillon.
Ag91.8_Cu8.0_Sn0.2	378 (bon)	Ag91.8_Cu8.0_Sn0.2	
Ag90.7_Cu9.3	409 (bon)	Ag90.7_Cu9.3	
Ag81.2_Cu18.6_Sn0.2	464 (assez bon)	Ag81.2_Cu18.6_Sn0.2	

Graphiques comparatifs entre les tracés de l'alliage inconnu et ceux de référence

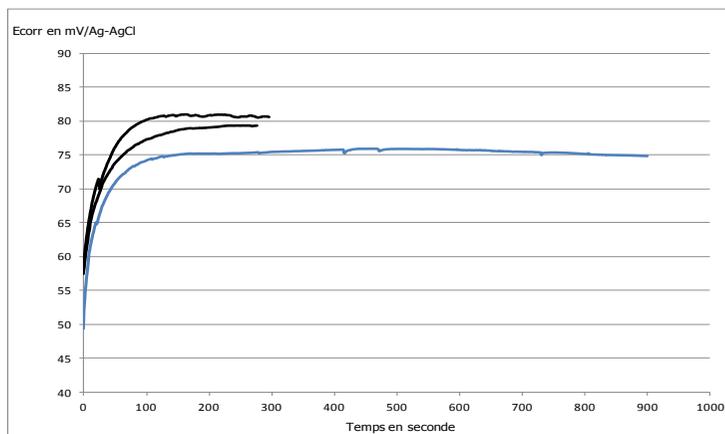


Objet matériauthèque	
Caractéristiques	
Provenance	Datation
Appartient à la HECR Arc de Neuchâtel	Aucune
Dimensions en mm	Enrichissement de surface
Profondeur : 130 Largeur : 200 Hauteur : 180	Impossible à déterminer mais supposé absent
Technique de mise en forme	Poinçon
Emboutissage au tour et estampage (hypothèse), soudure et assemblage à froid	Aucun
Photo de l'échantillon	Photo de la zone analysée
	

Graphiques présentant les courbes relatives à la mesure du potentiel de corrosion en fonction du temps dans chaque solution, ainsi que la composition de la surface lors du tracé sur quinze minutes données par analyse FRX

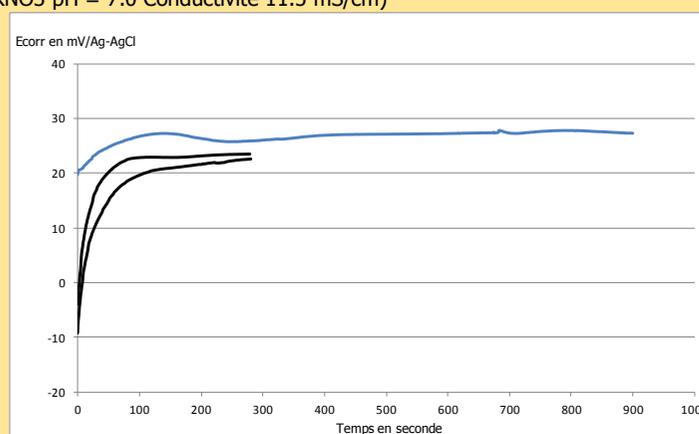
Nitrate de potassium

pH=6.35 Conductivité = 12.3 mS/cm Electrode réf/1112 0235 = +1.35mV¹⁶⁵



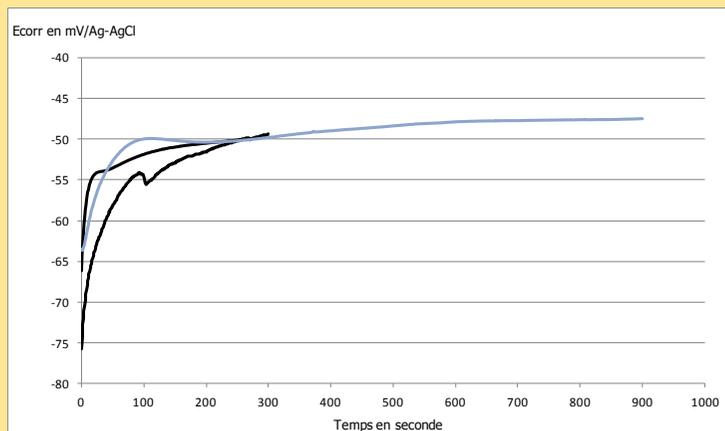
Eau Henniez®

pH= 7.75 Conductivité = 658 µS/cm Electrode réf/1112 0235= +1.35 mV
 (rallonge KNO3 pH = 7.0 Conductivité 11.5 mS/cm)



Sesquicarbonate de sodium

pH = 9.59 Conductivité = 7.5 mS/cm Electrode réf/1112 0235= +1.35 mV



Compositions de la surface donnée par analyse FRX (en %)

Nitrate de potassium : Ag80.2_Cu19.4_Zn0.1_Pb0.1_Sn0.1
 Eau Henniez® : Ag80.4_Cu18.5_Zn0.1_Pb0.1_Sn0.4
 Sesquicarbonate de sodium : Ag79.3_Cu20.4_Zn0.2_Pb0.1

Remarques

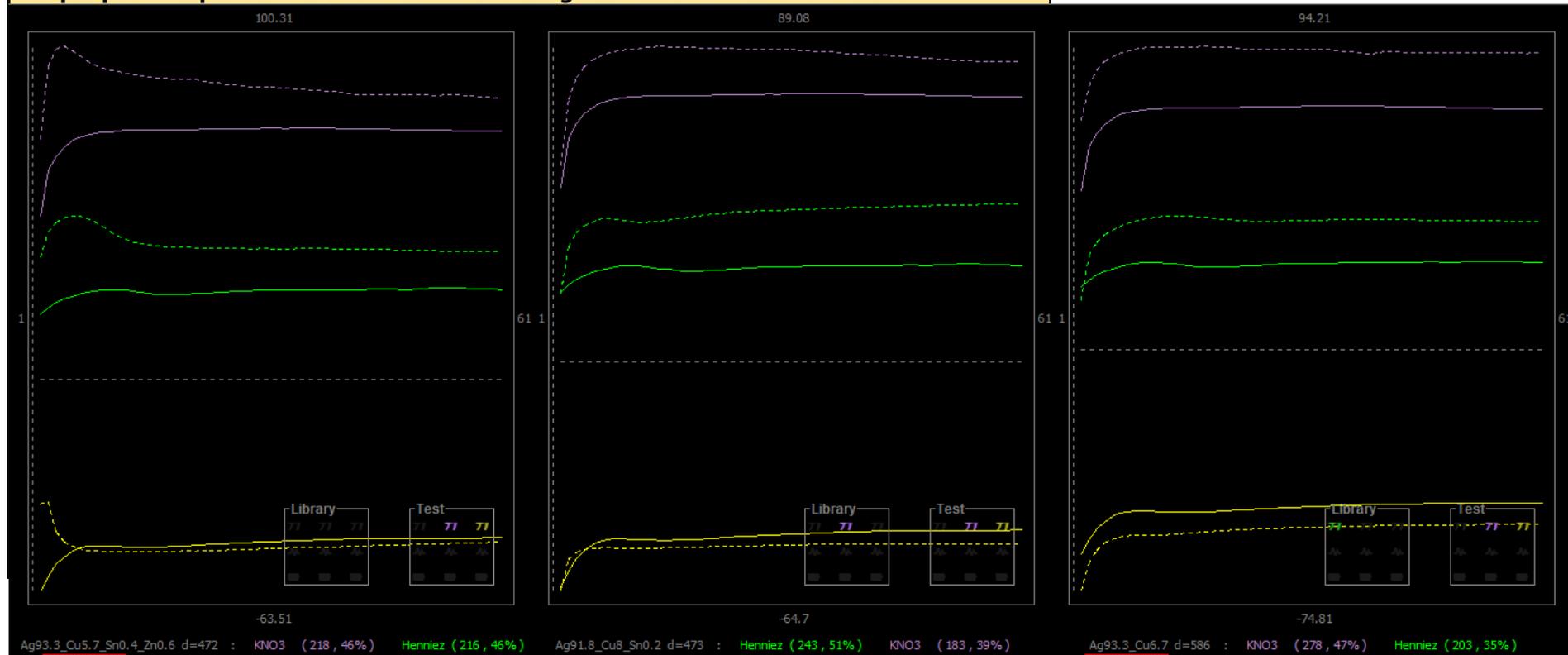
Les résultats sont reproductibles dans l'ensemble des solutions.

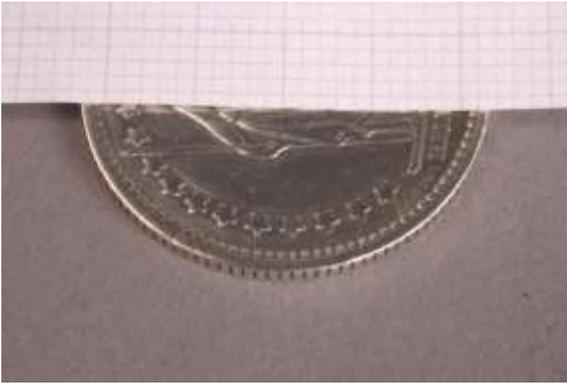
¹⁶⁵ Cette valeur correspond à la différence mesurée entre l'électrode de référence et celle utilisée pour effectuer les mesures de potentiel.

Résultats du test de l'échantillon en vu de la détermination de sa composition			Discussion
Résultats 1 : A partir du calcul de la distance entre les différents tracés		Résultats 2 : A partir de la visualisation de la comparaison entre les tracés	
Composition de référence	Distance entre les tracés	Composition de référence	
Ag93.3_Cu5.7_Sn0.4_Zn0.6	472 (assez bon)	Ag91.8_Cu8.0_Sn0.2	
Ag91.8_Cu8.0_Sn0.2	473 (assez bon)	Ag93.3_Cu6.7	
Ag93.3_Cu6.7	586 (assez bon)	Ag93.3_Cu5.7_Sn0.4_Zn0.6	

Les résultats obtenus par analyse CLAMTEC, quelque soit la méthode révèle une composition différente de celle fournie par mesures FRX. Rappelons que cette dernière donne une composition moyenne de Ag80.0_Cu19.4_Zn0.1_Pb0.1_Sn0.2.

Graphiques comparatifs entre les tracés de l'alliage inconnu et ceux de référence



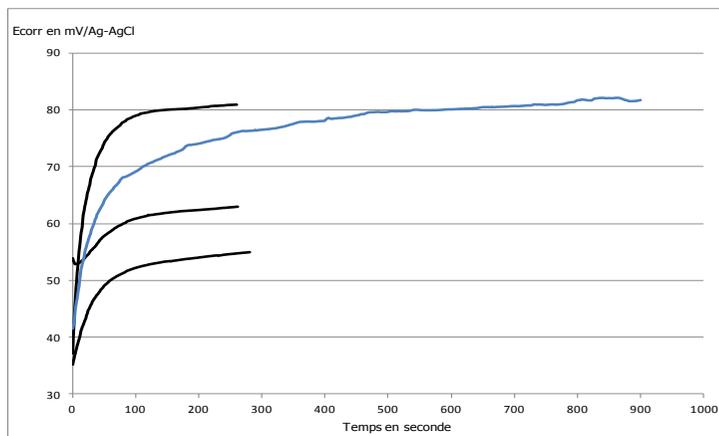
1 Fr CHF 1952 DW	
Caractéristiques	
Provenance	Datation
Appartient à Denise Witschard	1952
Dimensions en mm	Enrichissement de surface
Diamètre : 23 Hauteur : 1	La surface est blanchie et donc enrichie.
Technique de mise en forme	Poinçon
Tôle laminée, découpée, blanchie, frappée et recuite	Aucun poinçon mais les pièces de 1Fr CHF sont titrées à 835 millièmes ¹⁶⁶
Photo de l'échantillon	Photo de la zone analysée
	

¹⁶⁶ Wikipédia [en ligne].c.

Graphiques présentant les courbes relatives à la mesure du potentiel de corrosion en fonction du temps dans chaque solution, ainsi que la composition de la surface lors du tracé sur quinze minutes données par analyse FRX

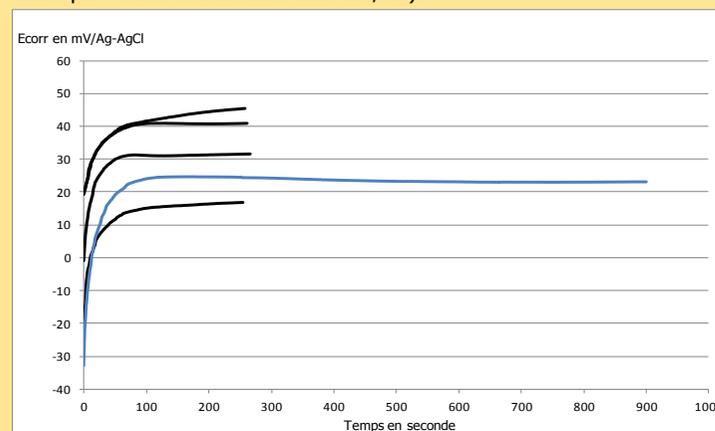
Nitrate de potassium

pH=5.50 Conductivité = 11.2 mS/cm Electrode réf/1112 0187 = +5.50 mV¹⁶⁷



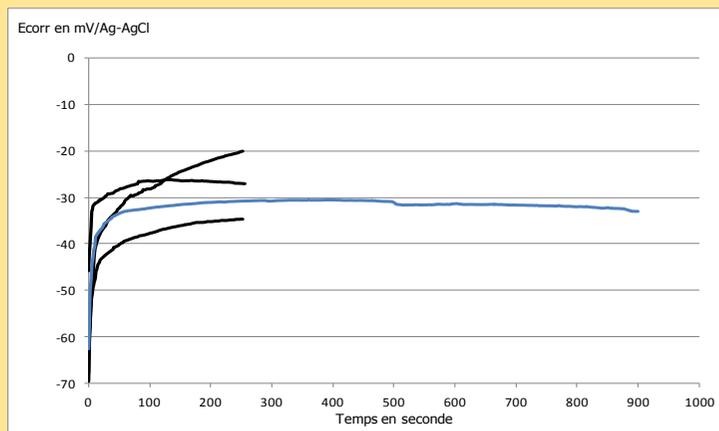
Eau Henniez®

pH= 7.70 Conductivité = 617 µS/cm Electrode réf/1106 0006= +4.47mV
 (rallonge KNO3 pH = 5.50 Conductivité 12.3 mS/cm)



Sesquicarbonate de sodium

pH = 9.53 Conductivité = 7.4 mS/cm Electrode réf/1112 0235= +5.07 mV



Compositions de la surface donnée par analyse FRX (en %)

Nitrate de potassium : Ag94.3_Cu5.3_Sn0.4
 Eau Henniez® : Ag94.1_Cu5.6_Sn0.3
 Sesquicarbonate de sodium : Ag94.5_Cu5.1_Sn0.4

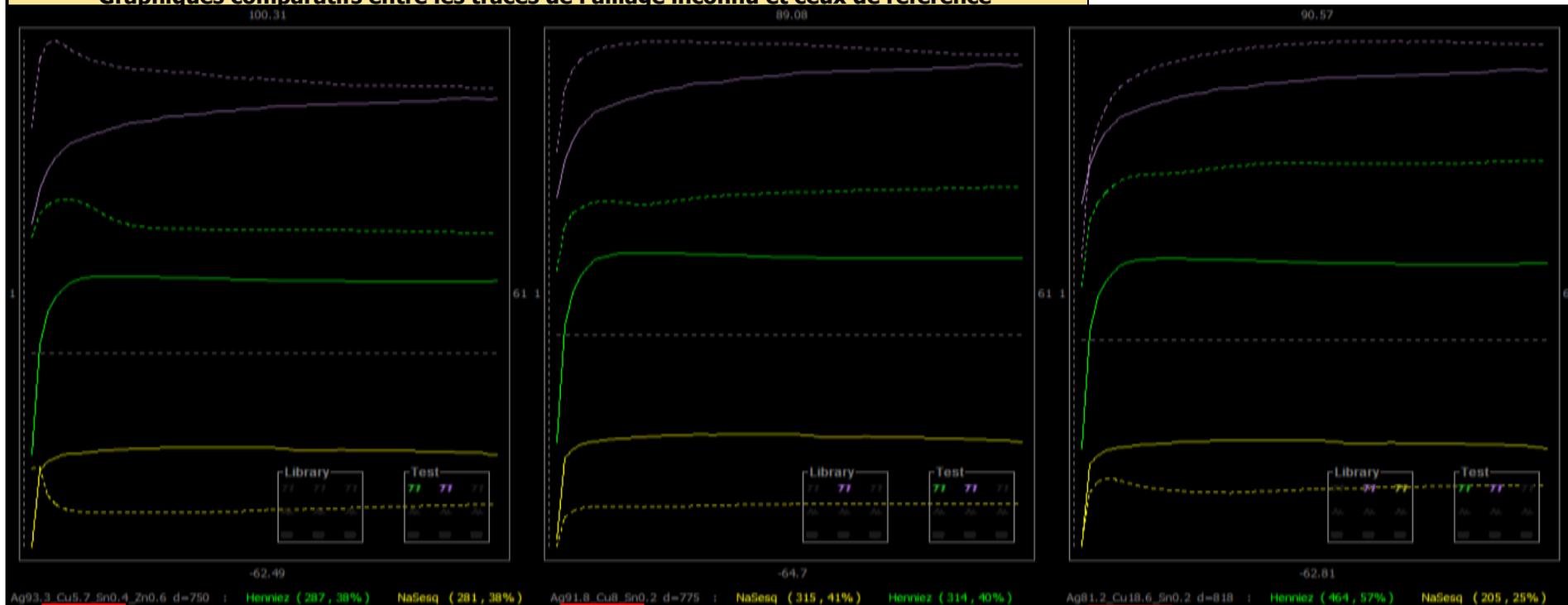
Remarques

Les écarts entre les courbes sont importants. La surface analysée présente probablement une microstructure hétérogène.

¹⁶⁷ Cette valeur correspond à la différence mesurée entre l'électrode de référence et celle utilisée pour effectuer les mesures de potentiel.

Résultats du test de l'échantillon en vue de la détermination de sa composition			
Résultats 1 : A partir du calcul de la distance entre les différents tracés		Résultats 2 : A partir de la visualisation de la comparaison entre les tracés	Discussion
<i>Composition de référence</i>	<i>Distance entre les tracés</i>	<i>Composition de référence</i>	Les résultats obtenus par analyse CLAMTEC, révèle une composition relativement proche de celle donnée par mesures FRX. Rappelons que cette dernière donne une composition moyenne de Ag94.3_Cu5.3_Sn0.4. L'enrichissement de surface dans ce cas précis, doit jouer un rôle dans les résultats.
Ag93.3_Cu5.7_Sn0.4_Zn0.6	750 (médiocre)	Ag91.8_Cu8.0_Sn0.2	
Ag91.8_Cu8.0_Sn0.2	775 (médiocre)	Ag93.3_Cu5.7_Sn0.4_Zn0.6	
Ag81.2_Cu18.6_Sn0.2	818 (médiocre)	Ag81.2_Cu18.6_Sn0.2	

Graphiques comparatifs entre les tracés de l'alliage inconnu et ceux de référence



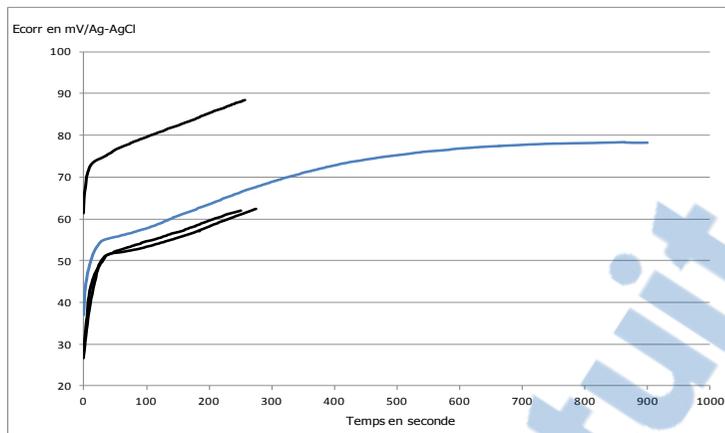
50 Fr 1978 CF	
Caractéristiques	
Provenance	Datation
Appartient à Célia Fontaine	1978
Dimensions en mm	Enrichissement de surface
Diamètre : 41 Hauteur : 3	La surface est blanchie et donc enrichie.
Technique de mise en forme	Poinçon
Tôle laminée, découpée, blanchie, frappée et recuite	Aucun poinçon mais les pièces de 50Fr sont titrées à 900 millièmes ¹⁶⁸
Photo de l'échantillon	Photo de la zone analysée
	

¹⁶⁸ *Argent express.com* [en ligne].

Graphiques présentant les courbes relatives à la mesure du potentiel de corrosion en fonction du temps dans chaque solution, ainsi que la composition de la surface lors du tracé sur quinze minutes données par analyse FRX

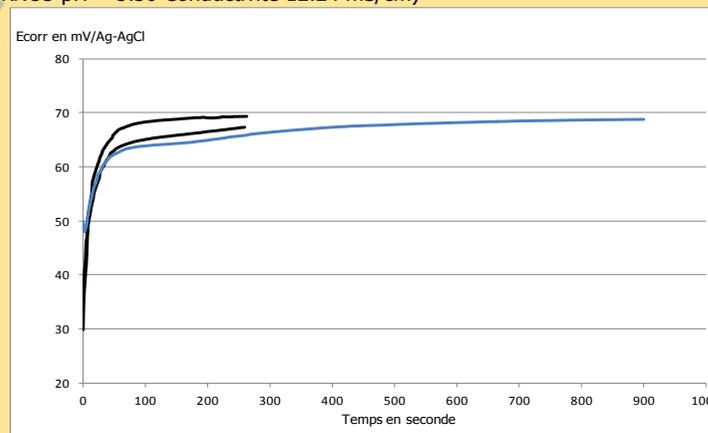
Nitrate de potassium

pH=5.30 Conductivité = 12.1 mS/cm Electrode réf/1112 0235 = +3.25mV¹⁶⁹



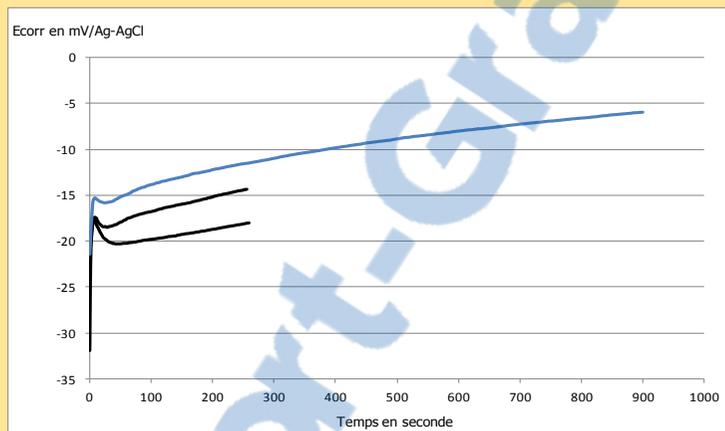
Eau Henniez®

pH= 7.56 Conductivité = 670 µS/cm Electrode réf/1112 0235= +2.91 mV
 (rallonge KNO3 pH = 5.30 Conductivité 12.24 mS/cm)



Sesquicarbonate de sodium

pH = 9.54 Conductivité = 7.4 mS/cm Electrode réf/1112 0235= +3.12 mV



Compositions de la surface donnée par analyse FRX (en %)

Nitrate de potassium : Ag94.0_Cu5.6_Sn0.4

Eau Henniez® : Ag93.8_Cu5.8_Sn0.4

Sesquicarbonate de sodium : Ag94.2_Cu5.8

Remarques

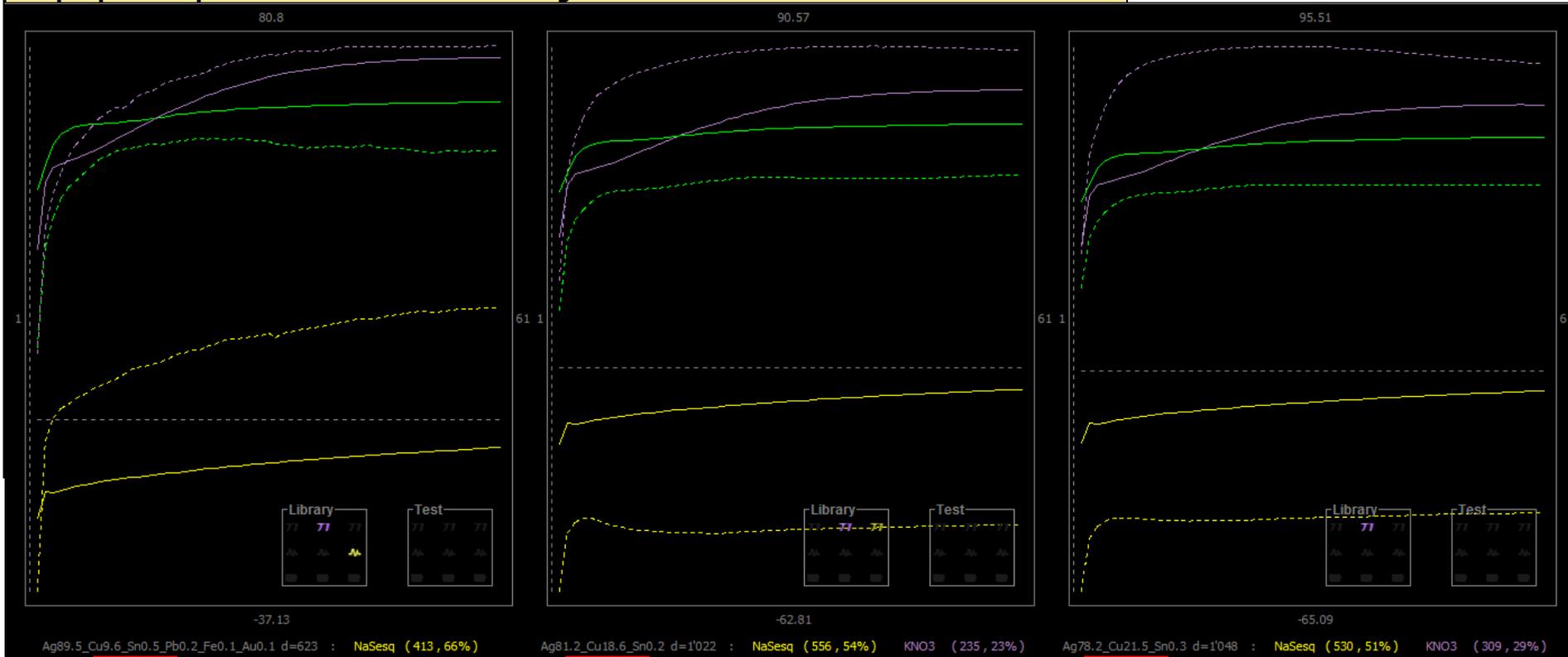
Les résultats sont plutôt reproductibles.

¹⁶⁹ Cette valeur correspond à la différence mesurée entre l'électrode de référence et celle utilisée pour effectuer les mesures de potentiel.

Résultats du test de l'échantillon en vu de la détermination de sa composition

Résultats 1 : A partir du calcul de la distance entre les différents tracés		Résultats 2 : A partir de la visualisation de la comparaison entre les tracés	Discussion
<i>Composition de référence</i>	<i>Distance entre les tracés</i>	<i>Composition de référence</i>	Les résultats obtenus par analyse CLAMTEC, révèle une composition distincte de celle donnée par mesures FRX. Rappelons que cette dernière donne une composition moyenne de Ag94.0_Cu5.7_Sn0.3.
Ag89.5_Cu9.6_Sn0.5_Pb0.2_Fe0.1_Au0.1	623 (assez bon)	Ag89.5_Cu9.6_Sn0.5_Pb0.2_Fe0.1_Au0.1	
Ag81.2_Cu18.6_Sn0.2	1022 (assez mauvais)	Ag81.2_Cu18.6_Sn0.2	
Ag78.2_Cu21.5_Sn0.3	1048 (assez mauvais)	Ag78.2_Cu21.5_Sn0.3	

Graphiques comparatifs entre les tracés de l'alliage inconnu et ceux de référence



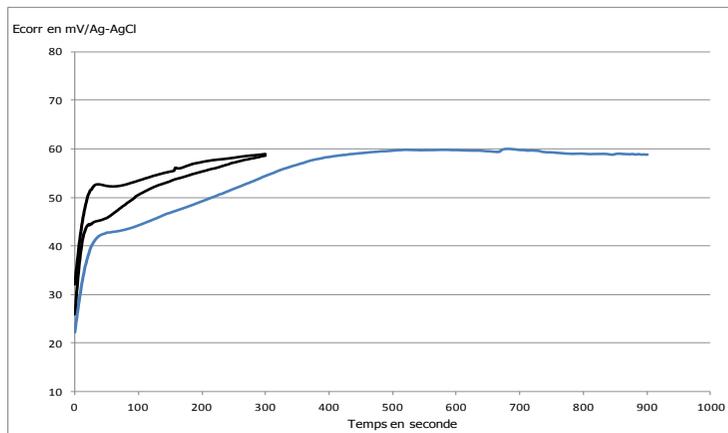
5 Fr 1963 CF	
Caractéristiques	
Provenance	Datation
Appartient à Célia Fontaine	1963
Dimensions en mm	Enrichissement de surface
Diamètre : 29 Hauteur : 2	La surface est blanchie et donc enrichie.
Technique de mise en forme	Poinçon
Tôle laminée, découpée, blanchie, frappée et recuite	Aucun poinçon mais les pièces de 5Fr sont titrées à 835 millièmes ¹⁷⁰
Photo de l'échantillon	Photo de la zone analysée
	

¹⁷⁰ Sacra-Moneta.com [en ligne].

Graphiques présentant les courbes relatives à la mesure du potentiel de corrosion en fonction du temps dans chaque solution, ainsi que la composition de la surface lors du tracé sur quinze minutes données par analyse FRX

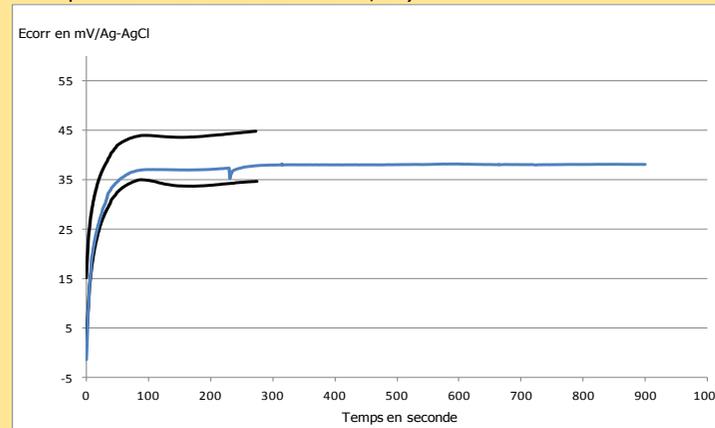
Nitrate de potassium

pH=5.30 Conductivité = 12.0 mS/cm Electrode réf/1106 0006 = +4.80 mV¹⁷¹



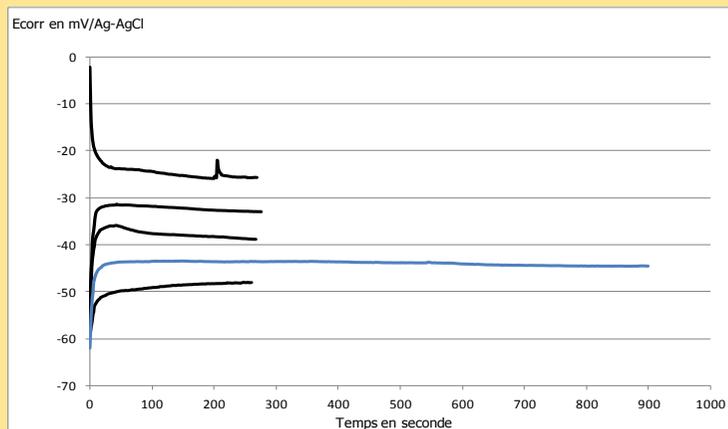
Eau Henniez®

pH= 7.52 Conductivité = 620 µS/cm Electrode réf/1106 0006= +4.66 mV
 (rallonge KNO3 pH = 5.41 Conductivité 11.8 mS/cm)



Sesquicarbonate de sodium

pH = 9.65 Conductivité = 7.7 mS/cm Electrode réf/1106 0006= +4.60 mV



Compositions de la surface donnée par analyse FRX (en %)

Nitrate de potassium : Ag92.8_Cu6.8_Sn0.4

Eau Henniez® : Ag92.1_Cu7.3_Sn0.5

Sesquicarbonate de sodium : Ag92.7_Cu6.8_Sn0.4

Remarques

Les résultats sont particulièrement reproductibles en présence de nitrate de potassium et l'eau Henniez®.

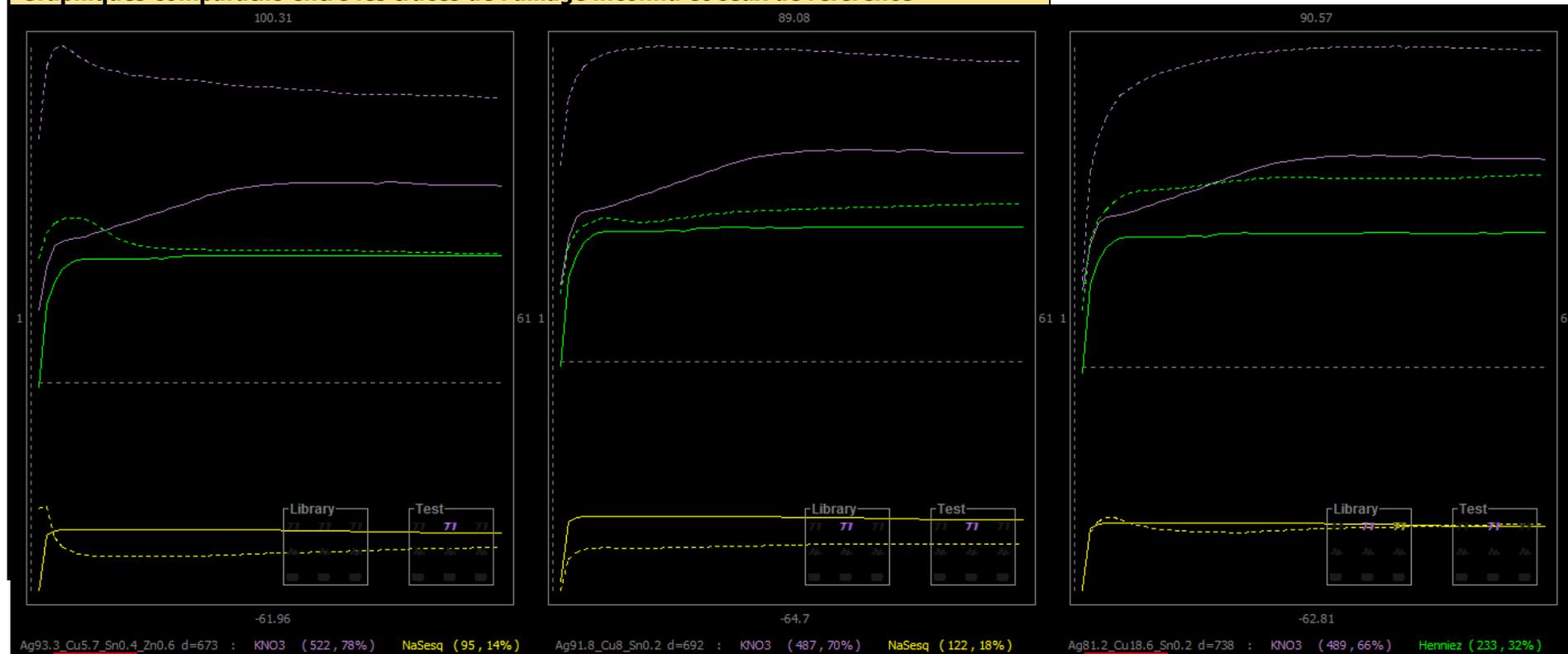
¹⁷¹ Cette valeur correspond à la différence mesurée entre l'électrode de référence et celle utilisée pour effectuer les mesures de potentiel.

Résultats du test de l'échantillon en vu de la détermination de sa composition				
Résultats 1 : A partir du calcul de la distance entre les différents tracés		Résultats 2 : A partir de la visualisation de la comparaison entre les tracés		Discussion
Composition de référence	Distance entre les tracés	Composition de référence		
Ag93.3_Cu5.7_Sn0.4_Zn0.6	673 (assez bonne)	Ag91.8_Cu8.0_Sn0.2		
Ag91.8_Cu8.0_Sn0.2	692 (assez bonne)	Ag93.3_Cu5.7_Sn0.4_Zn0.6		
Ag81.8_Cu18.6_Sn0.2	738 (médiocre)	Ag81.8_Cu18.6_Sn0.2		

Les résultats obtenus par analyse CLAMTEC révèle une composition proche de celle donnée par mesures FRX. Rappelons que cette dernière donne une composition moyenne de Ag92.6_Cu7.0_Sn0.4.

L'enrichissement de surface dans ce cas précis, n'interfère pas avec les résultats.

Graphiques comparatifs entre les tracés de l'alliage inconnu et ceux de référence



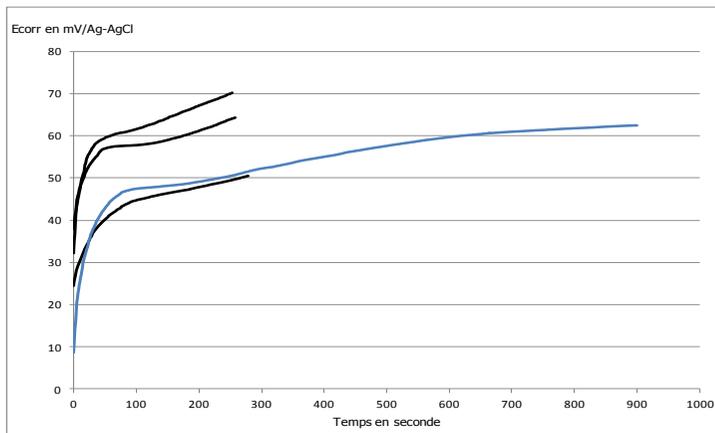
1 Fr CHF 1936 DW	
Caractéristiques	
Provenance	Datation
Appartient à Denise Witschard	1936
Dimensions en mm	Enrichissement de surface
Diamètre : 23 Hauteur : 1	La surface est blanchie et donc enrichie.
Technique de mise en forme	Poinçon
Tôle laminée, découpée, blanchie, frappée et recuite	Aucun poinçon mais les pièces de 1Fr CHF sont titrées à 835 millièmes ¹⁷²
Photo de l'échantillon	Photo de la zone analysée
	

¹⁷² Wikipédia [en ligne].c.

Graphiques présentant les courbes relatives à la mesure du potentiel de corrosion en fonction du temps dans chaque solution, ainsi que la composition de la surface lors du tracé sur quinze minutes données par analyse FRX

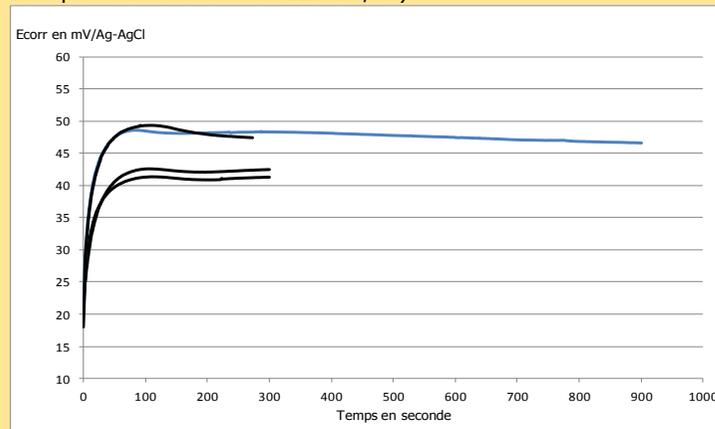
Nitrate de potassium

pH=5.30 Conductivité = 12.5 mS/cm Electrode réf/1112 0235 = +2.99 mV¹⁷³



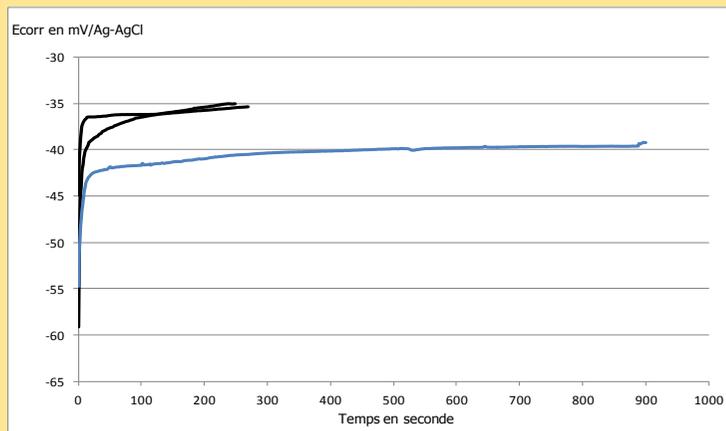
Eau Henniez®

pH= 7.56 Conductivité = 670 µS/cm Electrode réf/1112 0235= +2.99 mV
 (rallonge KNO3 pH = 5.30 Conductivité 12.5 mS/cm)



Sesquicarbonate de sodium

pH = 9.54 Conductivité = 7.4 mS/cm Electrode réf/1112 0235= +3.12 mV



Compositions de la surface donnée par analyse FRX (en %)

Nitrate de potassium : Ag92.0_Cu7.4_Sn0.5_Pb0.1
 Eau Henniez® : Ag91.9_Cu7.6_Sn0.4_Pb0.1
 Sesquicarbonate de sodium : Ag92.4_Cu7.3_Sn0.2_Pb0.1

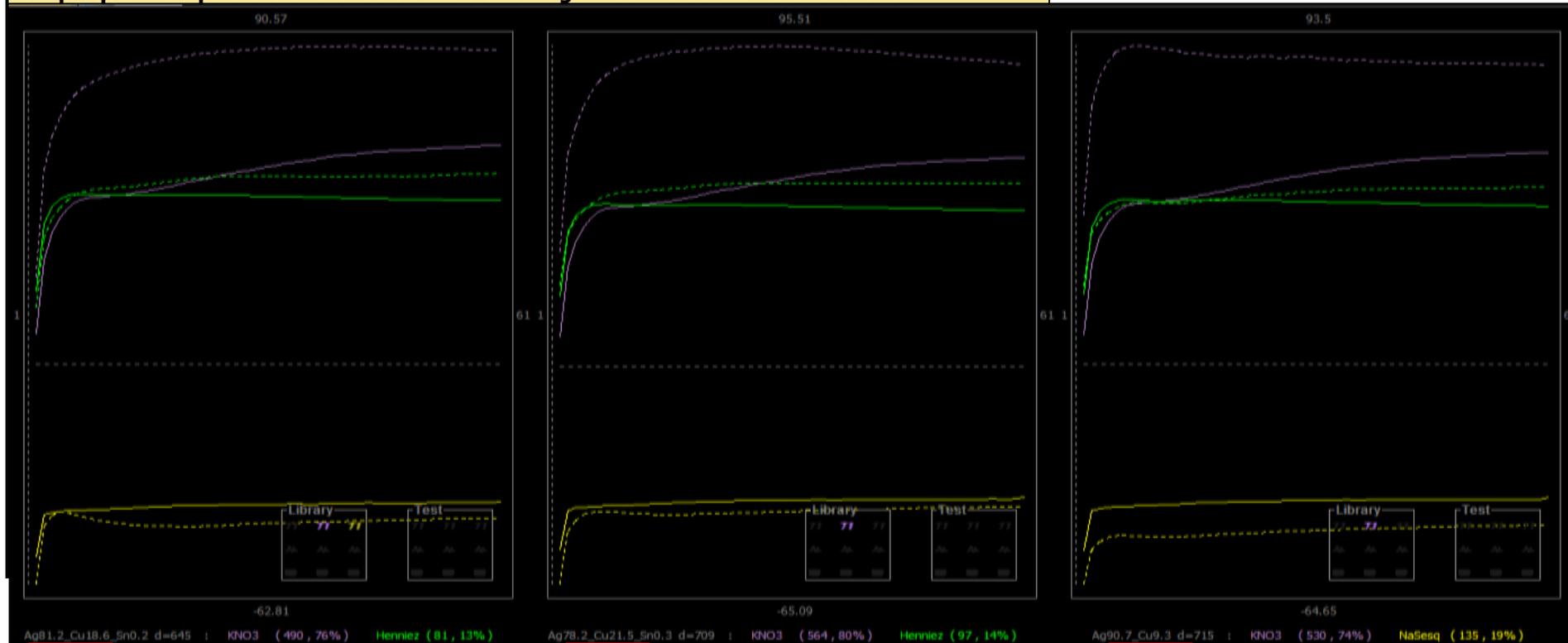
Remarques

Les résultats sont plutôt reproductibles.

¹⁷³ Cette valeur correspond à la différence mesurée entre l'électrode de référence et celle utilisée pour effectuer les mesures de potentiel.

Résultats du test de l'échantillon en vu de la détermination de sa composition			
Résultats à partir du calcul de la distance entre les différents tracés		Résultats à partir de la visualisation de la comparaison entre les tracés	Discussion
<i>Composition de référence</i>	<i>Distance entre les tracés</i>	<i>Composition de référence</i>	Les résultats obtenus par analyse CLAMTEC, quelque soit la méthode apporte une composition différentes de celle donnée par FRX, dont la composition moyenne de Ag92.1_Cu7.4_Sn0.4_Pb0.1. L'enrichissement de surface dans ce cas précis, interfère avec les résultats. En effet, si l'on considère plutôt les résultats solution par solution, on remarque que les propositions données sont plus proches de la composition données par FRX.
Ag81.2_Cu18.6_Sn0.2	645 (assez bon)	Ag81.2_Cu18.6_Sn0.2	
Ag78.2_Cu21.5_Sn0.3	793 (médiocre)	Ag90.7_Cu9.3	
Ag90.7_Cu9.3	797 (médiocre)	Ag78.2_Cu21.5_Sn0.3	

Graphiques comparatifs entre les tracés de l'alliage inconnu et ceux de référence



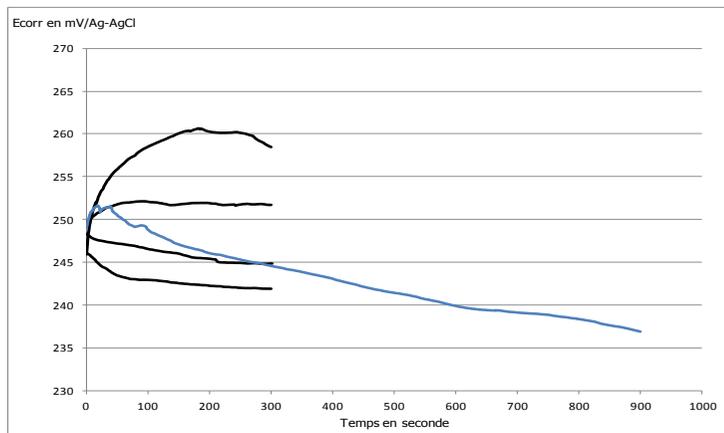
Caparaçon arrière gauche de la statue équestre de Saint Maurice	
Caractéristiques	
Provenance	Datation
Elément de la statue équestre de Saint Maurice (Italie ?) faisant partie du trésor de l'Abbaye de Saint Maurice d'Agaune	1577 ¹⁷⁴
Dimensions en mm	Enrichissement de surface
Les dimensions n'ont dans cas pas été relevées	Aucun enrichissement volontaire ne peut être déterminé par manque d'information sur l'objet
Technique de mise en forme	Poinçon
Repoussé	Aucun
Photo de l'échantillon	Photo de la zone analysée
	

¹⁷⁴ Information transmise par Mme Witschard, conservatrice-restauratrice d'orfèvrerie, Atelier de restauration de Saint-Maurice d'Agaune, par mail, le 27 juin 2012.

Graphiques présentant les courbes relatives à la mesure du potentiel de corrosion en fonction du temps dans chaque solution, ainsi que la composition de la surface donnée par analyse FRX

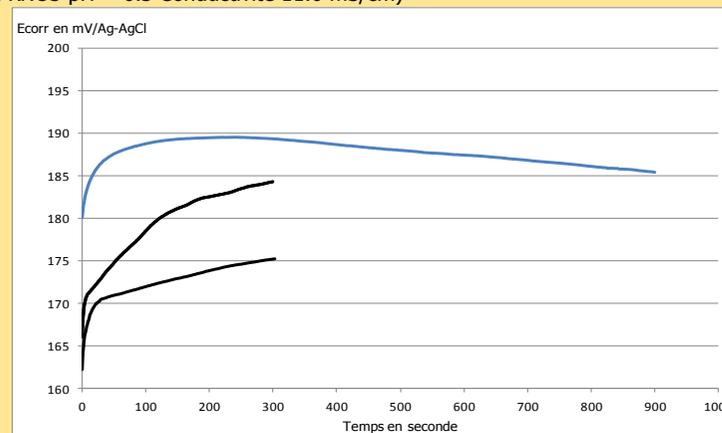
Nitrate de potassium

pH=5.55 Conductivité = 11.7 mS/cm Electrode réf/1106 0006 = +2.5 mV¹⁷⁵



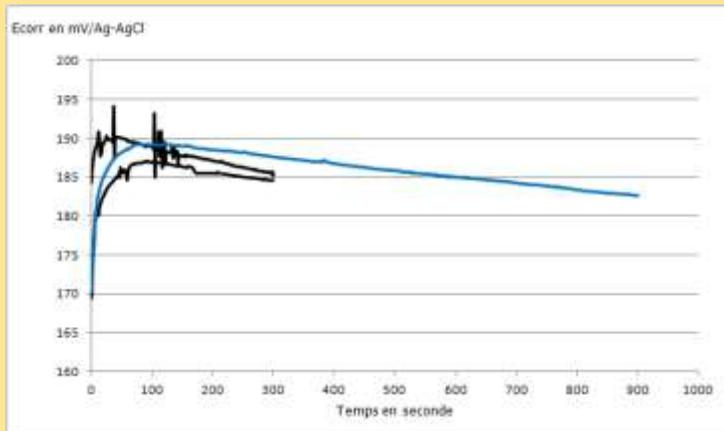
Eau Henniez®

pH= 7.6 Conductivité = 650 µS/cm Electrode réf/1106 0006 = +3.69 mV
 (rallonge KNO3 pH = 6.3 Conductivité 11.6 mS/cm)



Sesquicarbonate de sodium

pH = 9.7 Conductivité = 7.0 mS/cm Electrode réf/1106 0006 = +3.69 mV



Compositions de la surface donnée par analyse FRX (en %)

Ag97.9_Cu1.8_Au0.1_Pb0.2

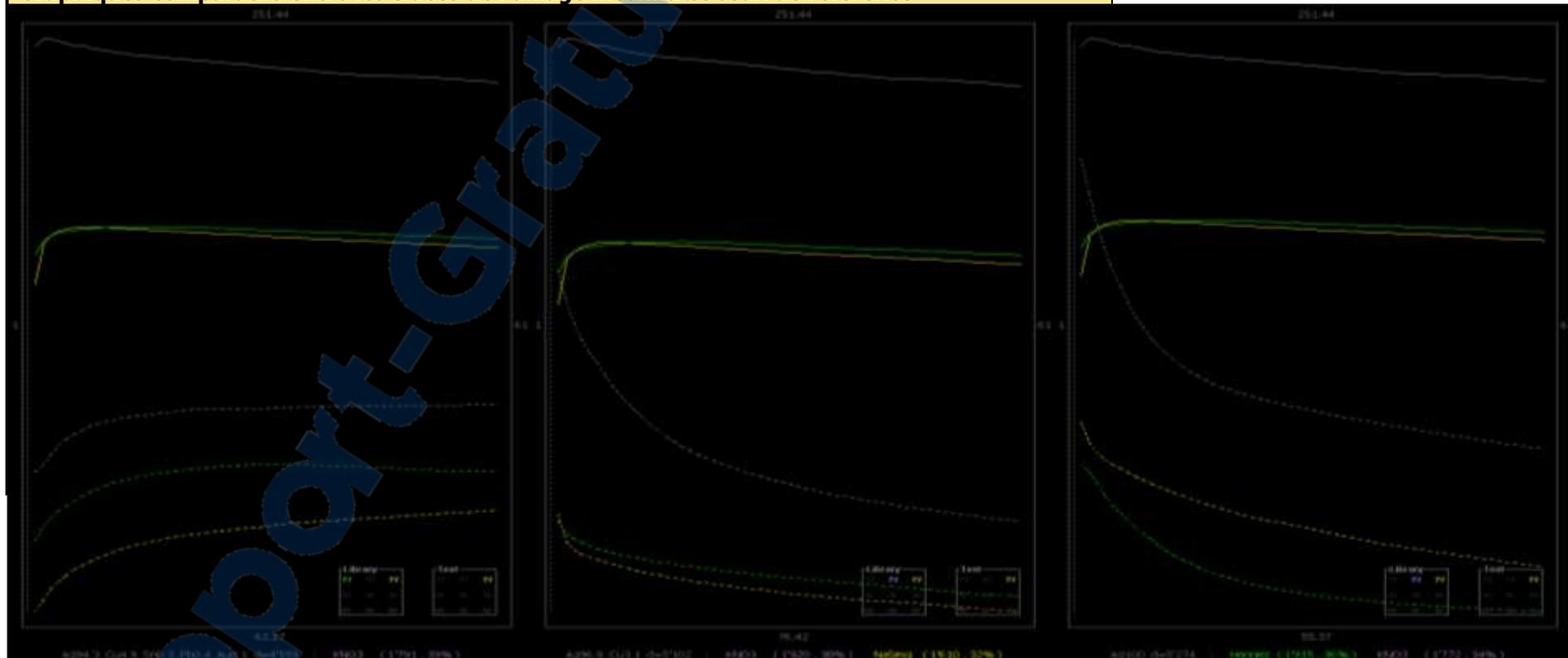
Remarques

Les mesures du potentiel de corrosion dans les différentes solutions sont reproductibles. On note quelques variations dans le cas de l'eau Henniez, mais celles-ci sont inférieures à 10 mV à chaque point de mesures. Les valeurs prises par le potentiel sont cependant élevées en comparaison de celles des autres matériaux analysés avec l'outil CLAMTEC.

¹⁷⁵ Cette valeur correspond à la différence mesurée entre l'électrode de référence et celle utilisée pour effectuer les mesures de potentiel.

Résultats du test de l'échantillon en vu de la détermination de sa composition			
Résultats 1 : A partir du calcul de la distance entre les différents tracés		Résultats 2 : A partir de la visualisation de la comparaison entre les tracés	Discussion
Composition de référence	Distance entre les tracés	Composition de référence	Les résultats obtenus par analyse CLAMTEC, révèle une composition proche de celle fournie par mesures FRX. Rappelons que cette dernière donne une composition moyenne de Ag97.9_Cu1.8_Au0.1_Pb0.2. Cependant les distances entre les tracés du caparaçon et ceux des alliages de références sont très importantes. Le fait que le matériau utilisé pour le caparaçon contienne de l'or et du plomb explique ces valeurs de potentiel de corrosion élevées.
Ag94.3_Cu4.9_Sn0.3_Pb0.4_Au0.1	4559 (très mauvais)	Ag94.3_Cu4.9_Sn0.3_Pb0.4_Au0.1	
Ag96.9_Cu3.1	5102 (très mauvais)	Ag96.9_Cu3.1	
Ag100	5274 (très mauvais)	Ag100	

Graphiques comparatifs entre les tracés de l'alliage inconnu et ceux de référence



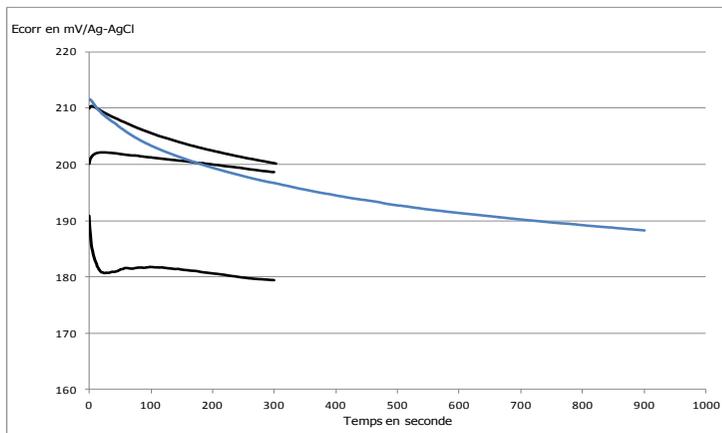
Socle de la statue équestre de Saint Maurice	
Caractéristiques	
Provenance	Datation
Elément de la statue équestre de Saint Maurice (Italie ?) faisant partie du trésor de l'Abbaye de Saint Maurice d'Agaune	1577 ¹⁷⁶
Dimensions en mm	Enrichissement de surface
Les dimensions n'ont dans cas pas été relevées	Aucun enrichissement volontaire ne peut être déterminé par manque d'information sur l'objet
Technique de mise en forme	Poinçon
Emboutissage et repoussé	Aucun
Photo de l'échantillon	Photo de la zone analysée
	

¹⁷⁶ Information transmise par Mme Witschard, conservatrice-restauratrice d'orfèvrerie, Atelier de restauration de Saint-Maurice d'Agaune, par mail, le 27 juin 2012.

Graphiques présentant les courbes relatives à la mesure du potentiel de corrosion en fonction du temps dans chaque solution, ainsi que la composition de la surface donnée par analyse FRX

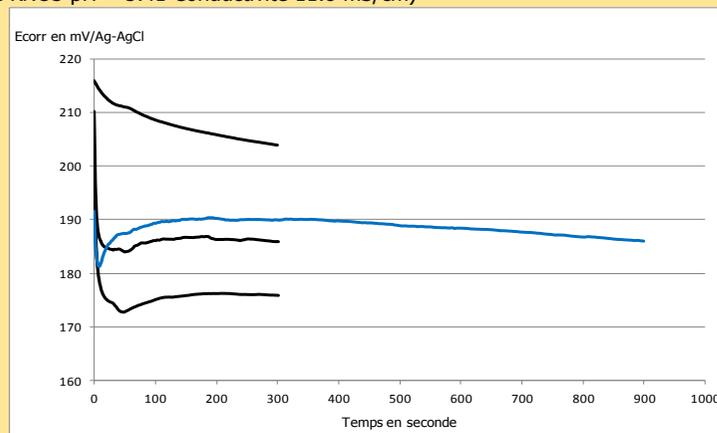
Nitrate de potassium

pH=5.41 Conductivité = 11.8 mS/cm Electrode réf/1106 0006 = +4.66mV¹⁷⁷



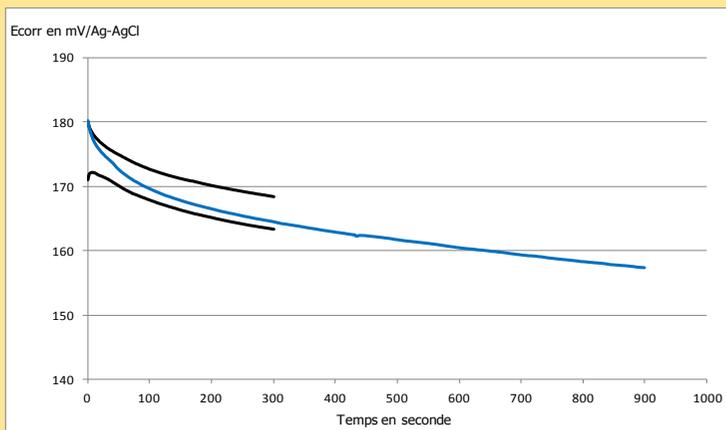
Eau Henniez®

pH= 7.52 Conductivité = 640 µS/cm Electrode réf/1106 0006 = +4.66 mV
 (rallonge KNO3 pH = 5.41 Conductivité 11.8 mS/cm)



Sesquicarbonate de sodium

pH = 9.7 Conductivité = 7.1 mS/cm Electrode réf/1106 0006 = +5.63 mV



Compositions de la surface donnée par analyse FRX (en %)

Ag95.2_Cu4.1_Pb0.2_Au0.1

Remarques

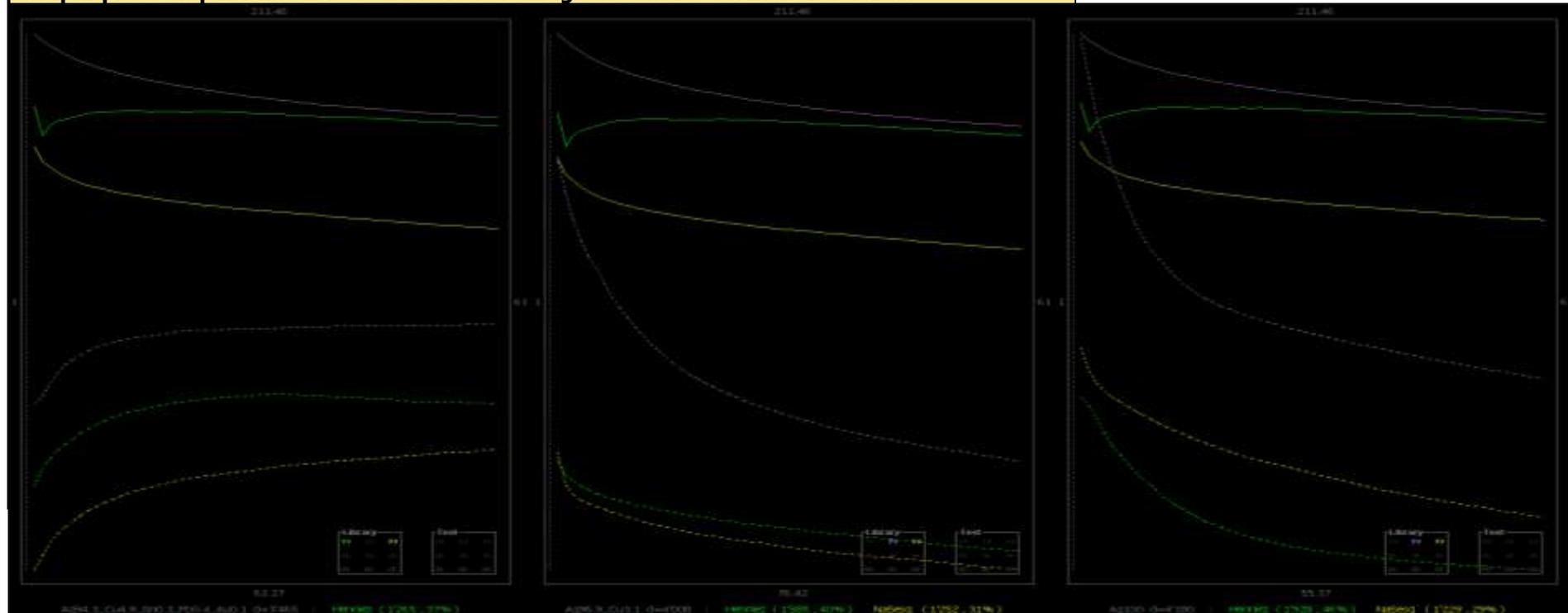
Les mesures du potentiel de corrosion dans les différentes solutions sont plutôt reproductibles. Les valeurs du potentiel sont cependant élevées en comparaison de celles des autres matériaux analysés avec l'outil CLAMTEC.

¹⁷⁷ Cette valeur correspond à la différence mesurée entre l'électrode de référence et celle utilisée pour effectuer les mesures de potentiel.

Résultats du test de l'échantillon en vu de la détermination de sa composition			Discussion
Résultats 1 : A partir du calcul de la distance entre les différents tracés		Résultats 2 : A partir de la visualisation de la comparaison entre les tracés	
<i>Composition de référence</i>	<i>Distance entre les tracés</i>	<i>Composition de référence</i>	
Ag94.3_Cu4.9_Sn0.3_Pb0.4_Au0.1	3465 (très mauvais)	Ag96.9_Cu3.1	
Ag96.9_Cu3.1	4008 (très mauvais)	Ag94.3_Cu4.9_Sn0.3_Pb0.4_Au0.1	
Ag100	4180 (très mauvais)	Ag100	

Les résultats obtenus par analyse CLAMTEC, révèle une composition proche de celle donnée par mesures FRX. Rappelons que cette dernière donne une composition moyenne de Ag95.2_Cu4.1_Pb0.2_Au0.1
 Pourtant les distances entre les tracés sont importantes. Les valeurs élevées prises par le potentiel de corrosion démontrent que cet objet contient de l'or, comme l'affirme également l'analyse CLAMTEC

Graphiques comparatifs entre les tracés de l'alliage inconnu et ceux de référence



ANNEXE 15 PROTOCOLE DE MONTAGE D'ÉCHANTILLON EN VU DE LEUR ANALYSE SOUS MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Principe

Le but de ce travail est la réalisation d'un montage permettant de faire une observation et des mesures qualitatives et quantitatives des pièces de 1Fr CHF de 1920 et 1943, et de l'objet DW, sous microscope optique et électronique à balayage.

Matériel nécessaire

- Scie
- Étau
- Moule
- Support en plastique
- Varidur® 20 poudre et liquide résine d'enrobage à froid
- Récipient en carton
- Agitateur en bois
- Papier à polir Stuers® SiC granulométrie : 120, 500, 1000 et 4000
- Support MD-Dur Stuers® avec abrasif DP-Suspension (grains 9µm)
- Support MD-Mol Stuers® avec abrasif DP-Suspension (grains 3µm)
- Support MD-Mol Stuers® avec abrasif DP-Suspension (grains 0.25µm)

Protocole

1. À l'aide d'une scie, couper un échantillon de chacun des objets, en maintenant ceux-ci dans un étau. La scie permet de ne pas écraser le métal, contrairement à l'utilisation de la pince (Photo 1, 2 et 3).



Photo 1 : Coupe de la pièce de 1Fr CHF de 1920
(La flèche rouge indique la partie analysée)



Photo 2 : Coupe de la pièce de 1Fr CHF 1943

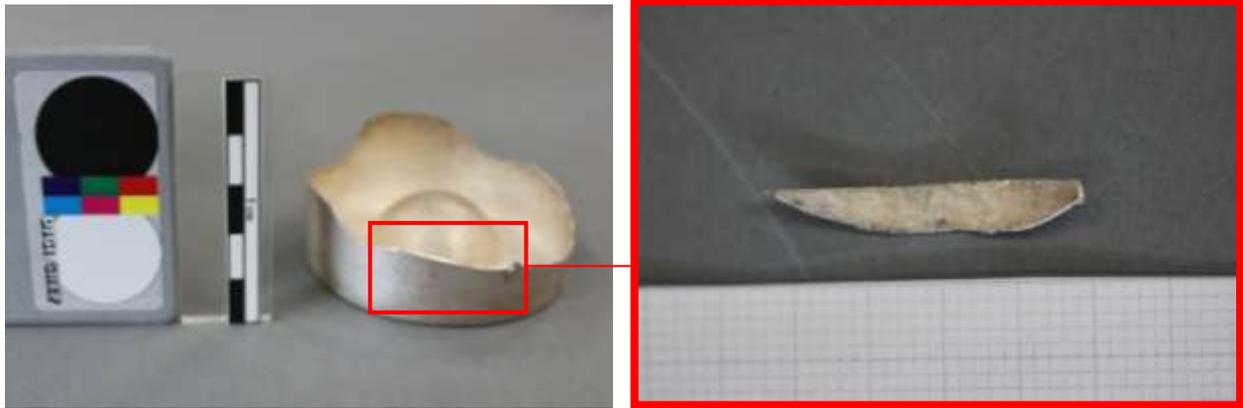
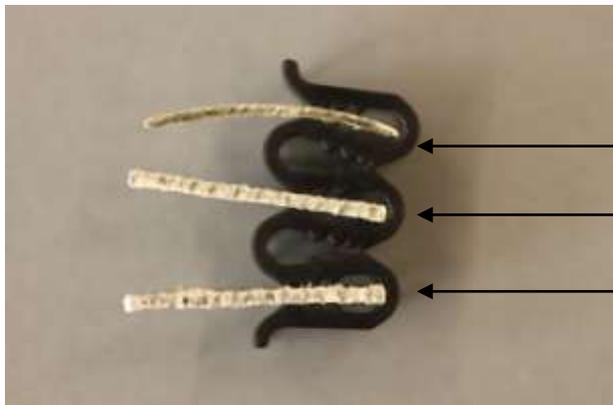


Photo 3 : Localisation du prélèvement au niveau de l'objet DW

2. Maintenir les échantillons dans le support en plastique, en mettant les tranches coupées toutes du même côté (Photo 4).



Echantillon de l'objet DW

Echantillon de la pièce de 1Fr CHF de 1920

Echantillon de la pièce de 1Fr CHF de 1943

Photo 4 .Echantillons maintenus dans le support en plastique

3. Placer les échantillons dans le moule, de sorte à ce que les tranches à analyser soit contre le fond.



Photo 5 : Echantillons placés dans le fond du moule

4. Préparer la résine. Pour cela on mesure deux doses de Varidur® poudre, auquel on ajoute suffisamment de Varidur® liquide de sorte à obtenir un mélange sirupeux. Cette opération s'effectue dans un récipient en carton avec un agitateur en bois (Photo 6).



Photo 6 : Mélange des deux composants de la résine

5. Verser ensuite cette résine dans le moule
(Photo 7).



Photo 7 : Résine versée dans le moule

6. Attendre le séchage complet du montage.



Photo 8 : Echantillons enrobés après séchage de la résine

7. Procéder au prépolissage. Pour cela, utiliser une polisseuse de type Struers LaboPol-5 (Photo 9), et effectuer des polissages successifs (Photo 10) en suivant l'ordre des abrasifs répertoriés dans le tableau ci-dessous :

<i>Tableau 1 : Etape de prépolissage de l'échantillon</i>				
Etape	1	2	3	4
Support	Papier SiC	Papier SiC	Papier SiC	Papier SiC
Abrasif	SiC	SiC	SiC	SiC
Grain (granulométrie)	#120	#500	#1000	#4000
Lubrifiant	Eau	Eau	Eau	eau
Vitesse (t/m)	150	150	150	150



Photo 9 : Polisseuse Struers@ LaboPol-5



Photo 10 : Préparation des échantillons enrobés lors de l'étape 1

8. Procéder au polissage de manière similaire au point précédent (Tab. 2 et Photo 11).

Tableau 2 : Etapes du polissage de l'échantillon

Etape	1	2
Support	MD-Dur	MD-Mol
Abrasif	DP-Suspension	DP-Suspension
Grain (granulométrie)	9µm	3µm
Lubrifiant	Bleu	Rose
Vitesse (t/m)	150	150



Photo 11 : Polissage des échantillons enrobés lors de l'étape 2

9. Rincer finalement l'enrobage à l'eau afin de retirer les restes d'abrasifs, et sécher avec un chiffon doux (Photo 12).



Photo 12 : Échantillons enrobés après polissage

10. Ajoutons que les échantillons ont de nouveau été polis à Néode, à l'aide d'un abrasif DP-Suspension de $3\mu\text{m}$, puis $0.25\mu\text{m}$. Entre chaque polissage, il a également été placé dans un bain sous ultrasons afin de retirer les restes d'abrasifs des aspérités de surface. Puis, le montage a été couvert d'une couche de carbone sous vide, et ceci afin qu'il soit conducteur et permettre ainsi l'observation sous microscope électronique à balayage.

ANNEXE 16 ÉTUDE DE L'ENRICHISSEMENT DE SURFACE EN ARGENT D'UNE PIÈCE DE MONNAIES PAR DIFFÉRENTES MÉTHODES D'OBSERVATIONS ET D'ANALYSE

L'étude de l'enrichissement de surface en argent, révélé par analyses FRX, fut réalisée en plus de l'objet DW, sur une pièce de monnaie : 1Fr CHF 1920. L'examen sous microscope optique en champs clair puis sous microscope électronique à balayage suivie par une analyse élémentaire par spectroscopie en énergie dispersive, a été réalisé par Stéphane Ramseyer à l'Institut des Microtechnologies Appliquées Néode de la HEI Arc.

Nous présenterons tout d'abord la méthode de fabrication, suivi des résultats des observations avec les deux types de microscopes effectuées sur des échantillons enrobés et étudiés en coupe, et enfin l'analyse de la ligne de composition effectuées du cœur à la surface de l'alliage.

Les pièces de monnaies sont découpées dans des tôles laminées d'alliage contenant 83.5% d'argent et le reste de cuivre. Par la suite, elles sont découpées sous forme de disque, ajustées, recuites et blanchies afin d'enrichir la surface en argent, et ceci par un traitement à l'acide. Elles sont finalement frappées du motif choisi.

Lors d'un examen sous microscope optique en champ clair, un certain nombre de données ont pu être observées. Tout d'abord, on note une microstructure formée de phases allongées dans le sens de la pièce, mais également aplatis. Celle-ci est le résultat de la mise en œuvre de la pièce, découpée dans des tôles laminées, et par la suite frappée. Cela entraîne la déformation de la structure originale issue de la coulée de l'alliage. On relève également sur le cordon (tranche de la pièce), une déformation de la microstructure. En effet, si comme nous l'avons dit précédemment les structures sont allongées dans le sens de la longueur, dans ce cas, celles-ci sont inclinées par rapport aux précédentes (Photo 1). Ce phénomène est sans doute dû de nouveau au traitement mécanique, en particulier la frappe, qui part la contrainte qu'il engendre, entraîne des modifications structurales. Concernant l'enrichissement de surface, ce dernier est présent sur une épaisseur d'environ 20µm (Photo 2). Il est à noter que cette couche n'est pas visible sur l'ensemble de la surface de la pièce. En effet, elle est moins épaisse voire absente sur les reliefs, et n'est pas présente au niveau du cordon (tranche de la pièce). De plus, elle est sur certaines parties déformée Si, à l'origine l'ensemble de la pièce a subi un enrichissement de surface en argent lors des « *recuits, [...] machinage et [...] blanchiment*¹⁷⁸ », précédent l'étape de la frappe, cette couche s'est par la suite altérée. La manipulation entraîne une usure par abrasion, autrement dit un polissage de la surface et une déformation, qu'on peut assimiler à l'érosion, en premier lieu sur les parties les plus hautes, car les plus accessibles.

¹⁷⁸ De Launay, 1896, p.240.

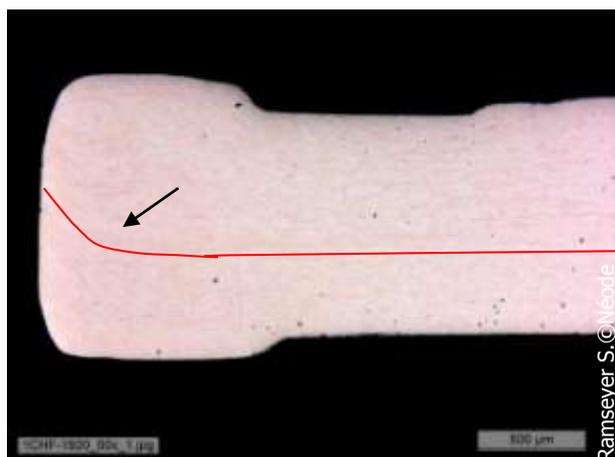


Photo 1 : Déformation de la microstructure au niveau du cordon, qui suit le profil indiqué par la ligne rouge. Vue sous microscope optique

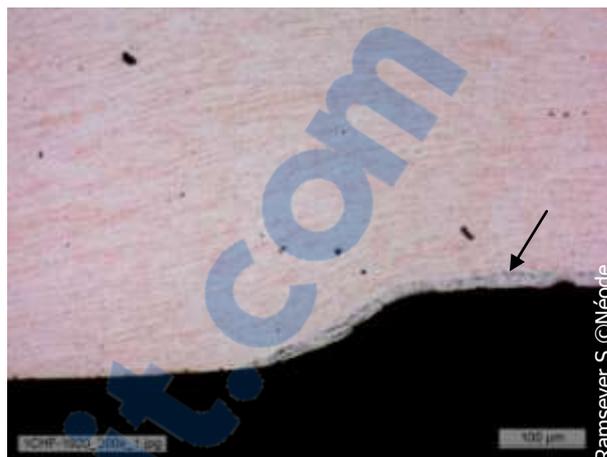


Photo 2 : Couche enrichie en argent qui ne recouvre pas l'ensemble de la surface (indiquée par une flèche). Vue sous microscope optique

Grâce à la spectroscopie en dispersion d'énergie (SDE) associée au MEB, nous avons pu mettre en évidence les phases en présence tout d'abord au niveau de la partie interne, puis au niveau de la surface enrichie (Photo 3). On note dans les deux cas, deux phases distinctes, une riche (zone claire) en argent, et la seconde (zone foncée) plus riche en cuivre que la précédente. La différence de couleur est due à l'examen sous électrons rétrodiffusés sensibles à la masse atomique des atomes présents. Au niveau du cœur de la pièce dont la structure est homogène, dans une matrice constituée par la phase proeutectique (96%Ag et 4%Cu composition semi-quantitative (Fig.1)), se distingue la phase eutectique (77%Ag et 23%Cu composition semi-quantitative (Fig.2)) sous forme de nodules de forme allongée. Au niveau de la couche enrichie dont la composition semi-quantitative est de 97% d'argent pour 3 de cuivre (Fig.3) (concentration plus élevée qu'avec l'analyse XRF : entre 94 et 92.5%), on retrouve une structure semblable, néanmoins, plus hétérogène comportant des fissures. La phase eutectique se présente sous forme de globules de taille différente, où sont relevés des produits de corrosion du cuivre (oxydes) issus de la corrosion sélective de la phase riche cuivre. La phase proeutectique étant dans ce cas précis pratiquement de l'argent pur, dans la mesure où le pourcentage de cuivre est inférieur à 0.2% (Fig.4).

Figure 1 : Spectre d'analyse de la phase claire au niveau du cœur de la pièce

MEB – EDS / HT = 20kV. Semi-quantification [w%]: Ag 96% - Cu 4%

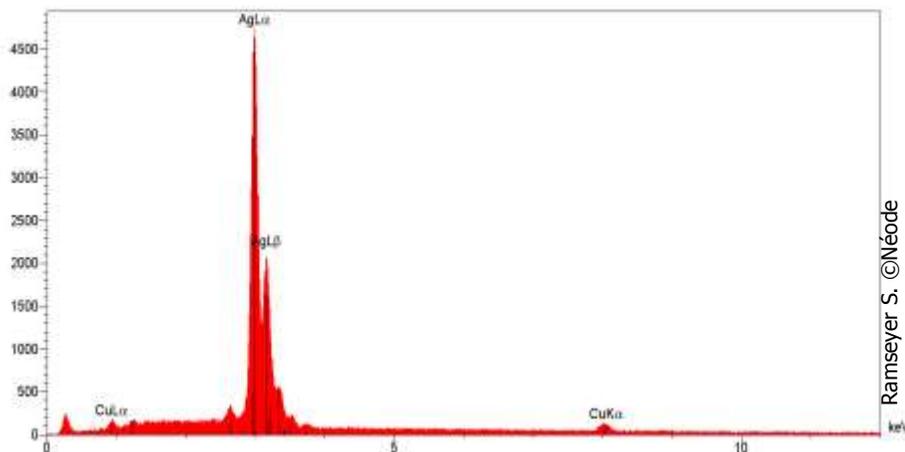


Figure 2 : Spectre d'analyse de la phase eutectique au niveau du cœur de la pièce

MEB – EDS / HT = 20kV. Semi-quantification [w%]: Ag 23% - Cu 77%

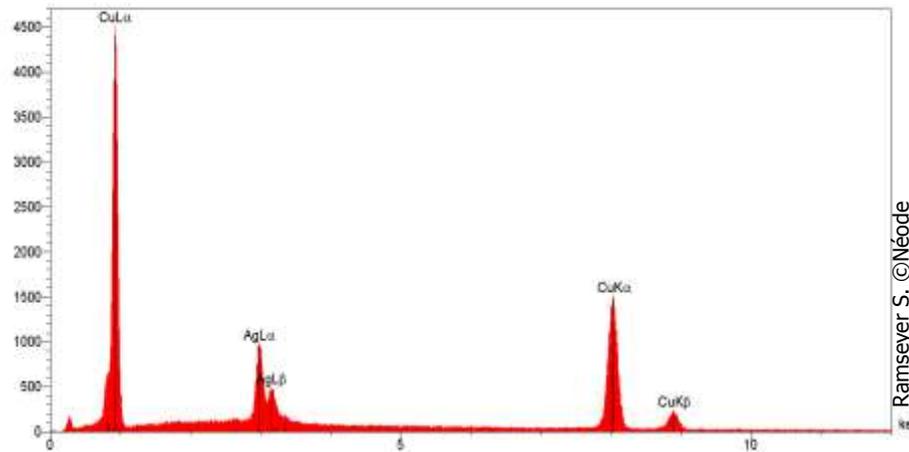


Figure 3 : Spectre d'analyse de la couche enrichie en argent de la pièce

MEB – EDS / HT = 20kV. Semi-quantification [w%]: Ag 97% - Cu 3%

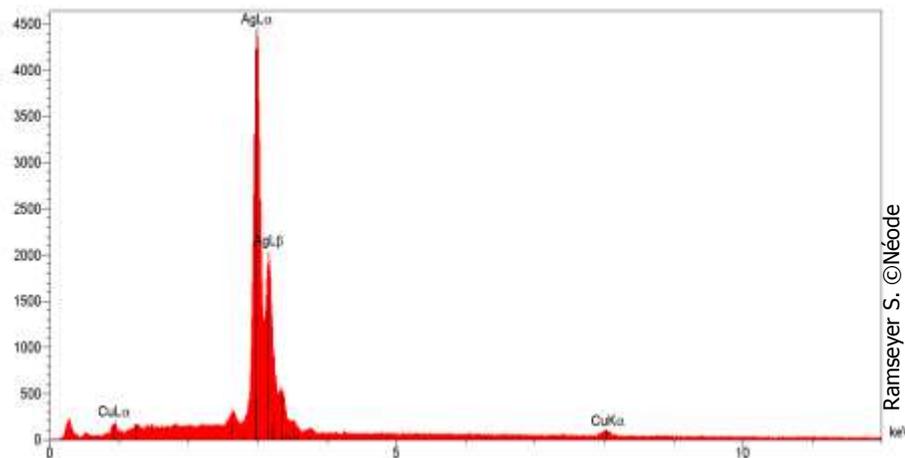
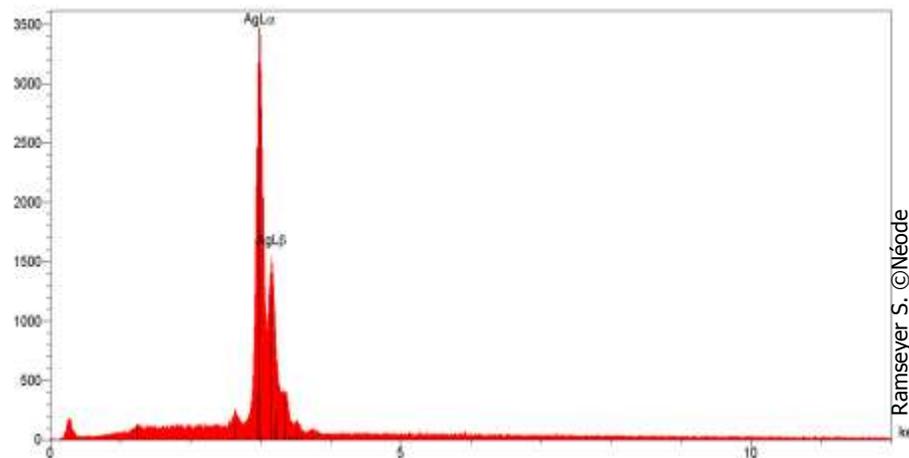


Figure 4 : Spectre d'analyse au niveau de la phase claire de la couche enrichie de la pièce

MEB – EDS / HT = 20kV. Semi-quantification [w%]: Cu <0.2%



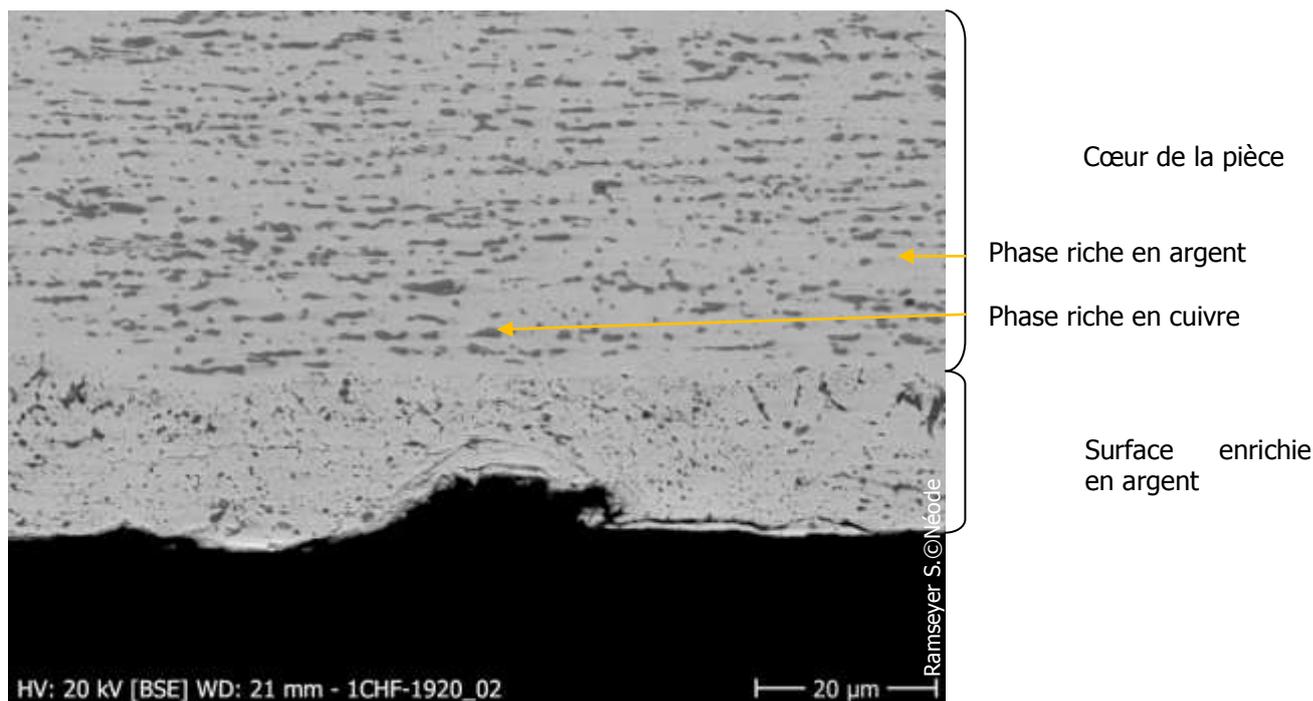


Photo 3 : Phases riche en argent (claire) et en cuivre (sombre) visibles sous MEB, mode BSE, au niveau du cœur et de la surface de la pièce.

Nous avons réalisé une ligne de composition, au niveau d'une zone présentant la couche enrichie en argent en surface, et qui n'était pas altérée, sur une longueur de 50 μm depuis le bord de la pièce (Fig.5). Les éléments qui ont été retenus pour tracer ces lignes sont l'argent, le cuivre et l'oxygène. Le plomb et l'étain furent laissés de côté car leur faible pourcentage ne pouvait être détecté. On remarque sur une longueur d'environ 15 μm une couche dont l'analyse montre une composition relativement stable très riche en argent, proche de 100% en masse. Le cuivre se trouve quant à lui l'état de trace. Entre la couche de surface et le cœur, se distingue une zone particulière riche en argent et très pauvre en phase eutectique. Au cœur de la pièce, la composition varie au cours de la progression de l'analyse, et ceci à cause des changements de phase qui se manifestent sous la forme de structures claires et foncées. Nous devons cependant faire remarquer que compte tenu de la dimension réduite des structures eutectiques, il est difficile d'en conclure quant à la composition des phases. En effet, la poire de diffusion associée au MEB est d'environ 1 μm^3 , et donc 1 μm^2 en surface. Par conséquent, le faisceau d'électrons secondaires traversera une surface plus importante. Or les structures composant le cœur de l'alliage sont de l'ordre de 2 μm de large. Par conséquent, la composition relevée ne sera pas forcément celle de la structure que l'on souhaite analyser (phase eutectique), mais tiendra également compte de celle de la phase proeutectique adjacente. C'est la raison pour laquelle, on note au niveau des données fournies par la ligne de composition, les phases eutectiques qui devraient contenir 72% d'argent, montrent un pourcentage largement supérieur. De ce fait, la ligne de composition est difficilement exploitable en vue de la détermination de la composition des phases en présence. Elle révèle néanmoins, deux phases dont les teneurs en argent et en cuivre sont différentes.



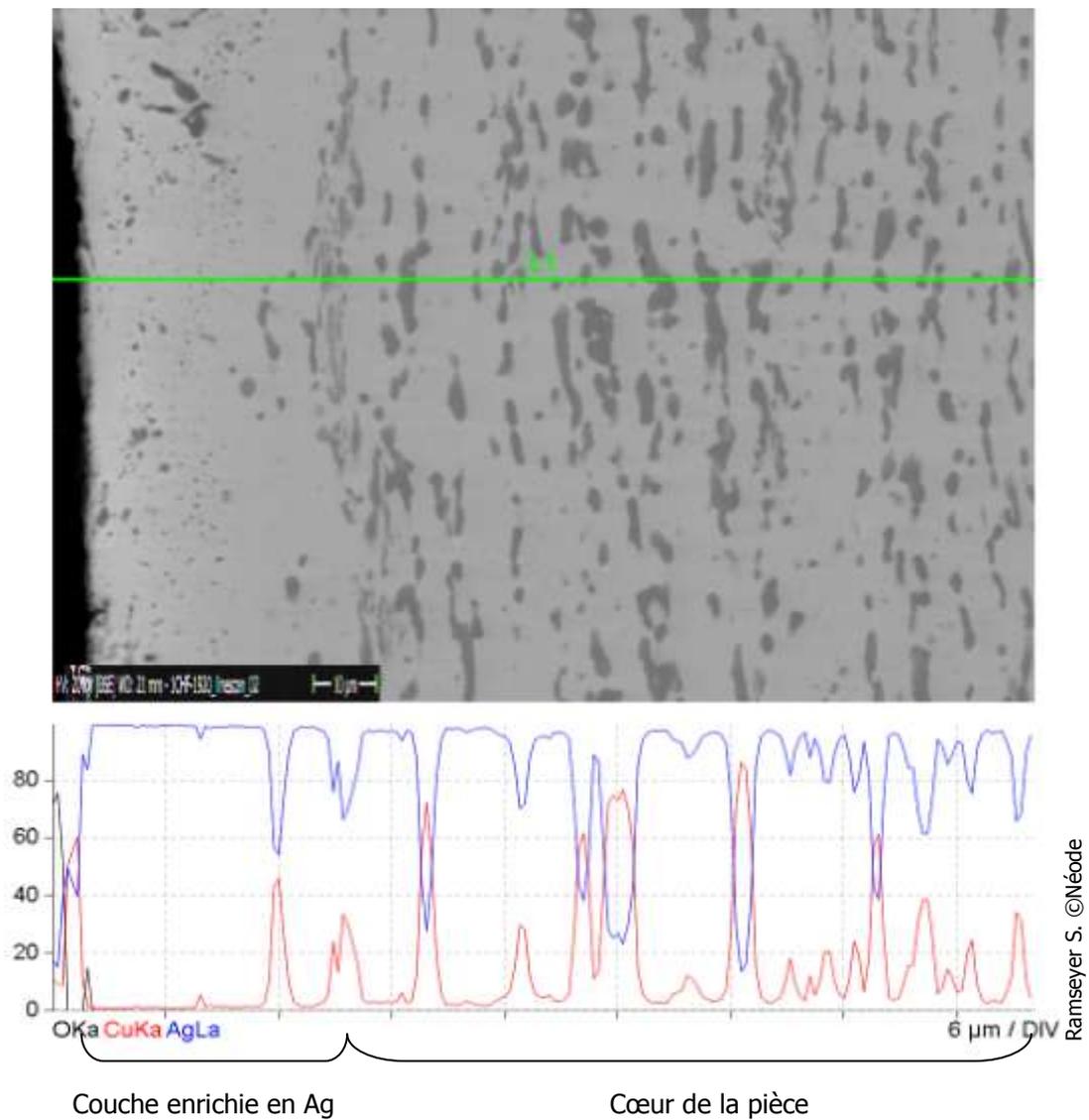


Figure 5 : Ligne de composition de la pièce 1 Fr CHF 1920. La photo du haut montre la zone analysée. Le graphique en dessous donne, en suivant la ligne L1, le pourcentage d'argent, de cuivre et d'oxygène

ANNEXE 17 SPECTRES D'ANALYSES PAR SPECTROMETRIE EN DISPERSION D'ENERGIE COUPLEE AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE DE L'OBJET DW

Figure 1 : Spectre d'analyse du cœur de l'objet dans son ensemble

MEB – EDS / HT = 20kV. Semi-quantification [w%]: Ag 85% - Cu 15%

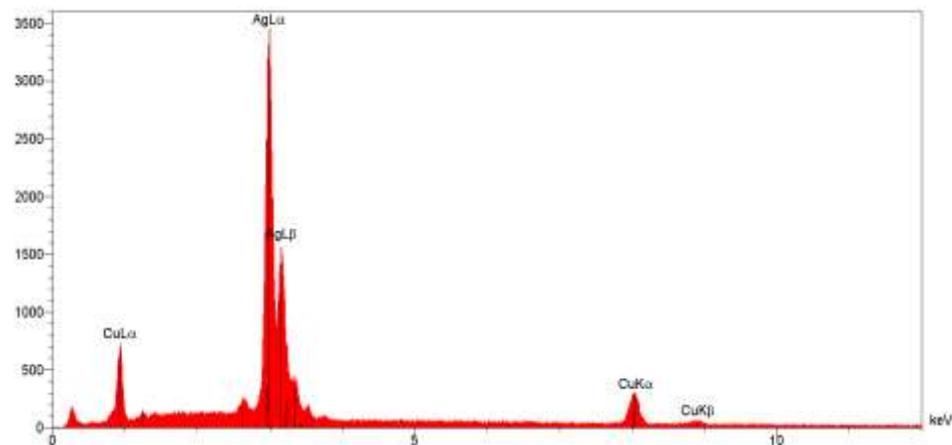


Figure 2 : Spectre d'analyse de la couche de surface enrichie en argent

MEB – EDS / HT = 20kV. Semi-quantification [w%]: Ag 97% - Cu 3%

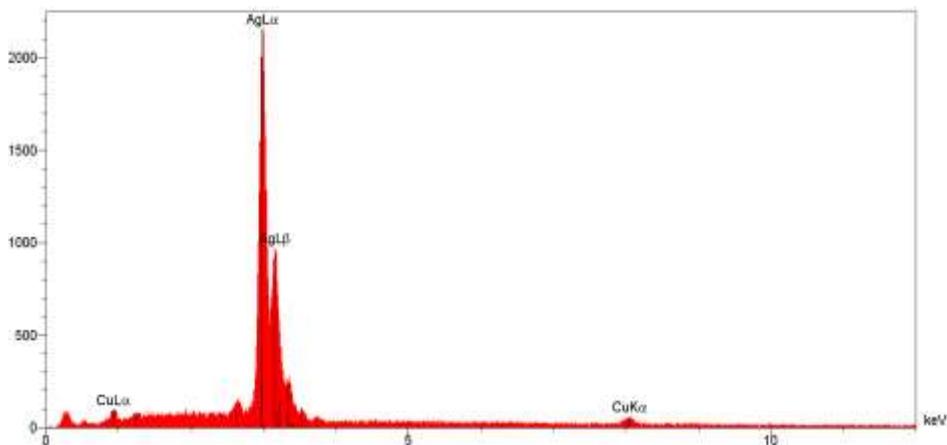


Figure 3 : Spectre d'analyse de la phase riche en argent

MEB – EDS / HT = 20kV. Semi-quantification [w%]: Ag 94% - Cu 6%

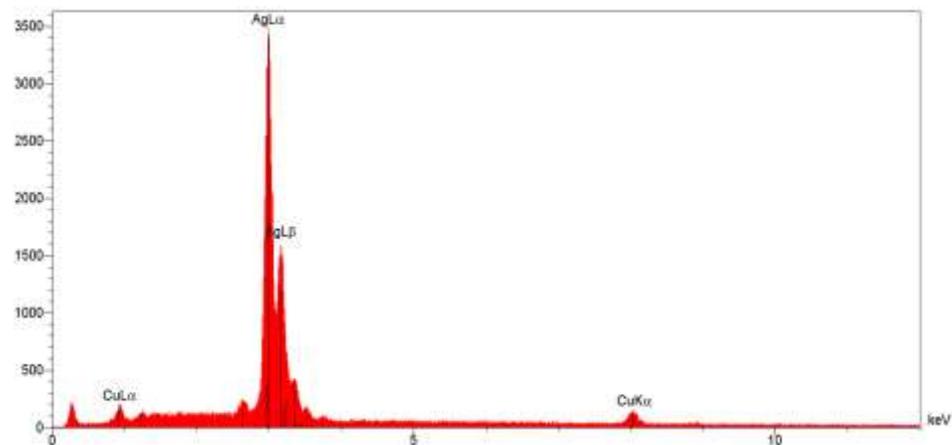
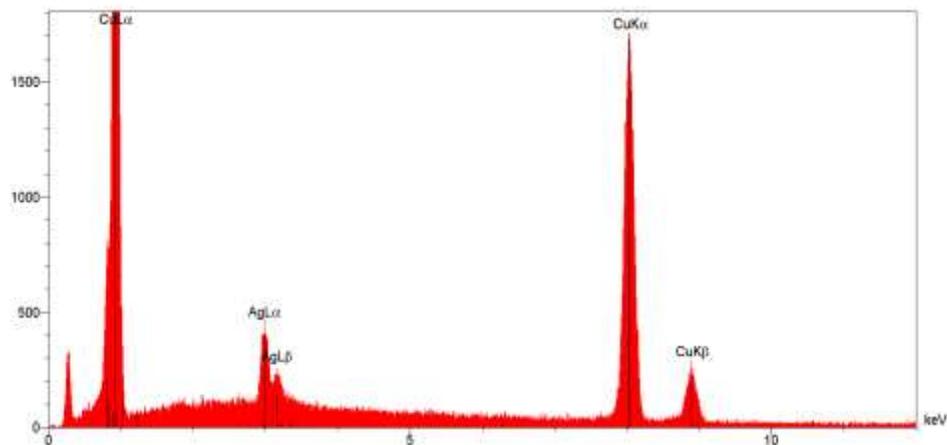


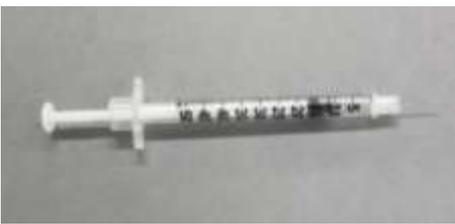
Figure 4 : Spectre d'analyse de la phase riche en cuivre

MEB – EDS / HT = 20kV. Semi-quantification [w%]: Ag 9% - Cu 91%



ANNEXE 18 LISTE DES FOURNISSEURS

Appareil et outillage	Fournisseurs	Photo
<p>Abrasifs DP-Suspension-P Struers® grains : 9, 3 et 0.25 µm 9 µm Réf : 40600359 3 µm Réf : 40600361 0.25 µm Réf : 40600363</p>	<p>Struers GmbH Zweigniederlassung Schweiz Weissenbrunnstrasse 41 Polstfosch 428 8903 Birmensdorf Suisse Tél : +41 (0)4 47 77 63 07 Fax : +41 (0)4 47 77 63 09 Site : www.struers.com</p>	
<p>Papier à polir Struers® SiC granulométrie : 120, 500, 1000 et 4000 #120 Réf : 40400057 #500 Réf : 40400009 #1200 Réf : 40400011 #4000 Réf : 40400014</p>	<p>Struers GmbH Zweigniederlassung Schweiz Weissenbrunnstrasse 41 Polstfosch 428 8903 Birmensdorf Suisse Tél : +41 (0)4 47 77 63 07 Fax : +41 (0)4 47 77 63 09 Site : www.struers.com</p>	
<p>Support MD-Dur et MD-Mol Struers® MD-Dur Réf : 40500074 MD-Mol Réf : 40500077</p>	<p>Struers GmbH Zweigniederlassung Schweiz Weissenbrunnstrasse 41 Polstfosch 428 8903 Birmensdorf Suisse Tél : +41 (0)4 47 77 63 07 Fax : +41 (0)4 47 77 63 09 Site : www.struers.com</p>	
<p>Conductimètre Hanna Instruments® Modèle : HI 8733</p>	<p>C.T.S. S.R.L. Via Piave, 20/22 36 077 Altavilla Vicentina Italie Tél: +39 (0)4 44 34 90 08 Fax : +39 (0)4 44 34 90 09 Site : www.ctseurope.com</p>	

Appareil et outillage	Fournisseurs	Photo
<p>pH mètre Hanna Instruments® Modèle : PICCOLO HI98111</p>	<p>C.T.S. S.R.L. Via Piave, 20/22 36 077 Altavilla Vicentina Italie Tél: +39 (0)4 44 34 90 08 Fax : +39 (0)4 44 34 90 09 Site : www.ctseurope.com</p>	
<p>Electrode Ag-AgCl Metrohm® Réf : 6.0733.100</p>	<p>Metrohm Schweiz AG Bleiche west 4800 Zolingen Suisse Tél: +41 (0)6 27 45 28 28 Fax: +41 (0)6 27 45 28 00 Site : www.metrohm.com</p>	
<p>Multimètre Métrix® mtx 3282</p>	<p>Chauvin Arnoux 190, Rue Champoinnet 75 018 Paris 18 France Tél : +33 (0)1 44 85 44 85 Fax : +33 (0)1 44 27 73 89 Site : www.chauvin-arnoux.com</p>	
<p>Seringue à insuline 0.5ml</p>	<p>Pharmacie de la gare Place de la Gare 1 2000 Neuchâtel Suisse Tél : +41 (0)3 27 24 63 65</p>	

Produit	Fournisseurs	Photo
<p>Carbonate de sodium décahydraté $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Carl Roth Art.-Nr. 8566.1</p>	<p>Carl Roth GmbH Schoemperlenstr 3-5 76185 Karlsruhe Allemagne Tél : 0800/5699-000 Fax : 0721/5606-149 Site : www.carlroth.com</p>	
<p>Eau Henniez® naturelle</p>	<p>COOP, Aperto</p>	
<p>Hydrocarbonate de sodium NaHCO_3 Acros Organics® code : 123360010</p>	<p>Chemie Brunschwig AG Auf dem Wolf 10 Postfach 4023 Basel Suisse Tel: +41 61 308 9116 Fax: +41 61 308 9119 Site : www.brunschwig-ch.com</p>	

Produit	Fournisseurs	Photo
<p>Nitrate de potassium KNO₃ Merck® Code : 1.05063.0500</p>	<p>Merck kGaA Frankfurter Str.250 62 271 Damstadt Allemagne Tél : 061 51/72-0 Fax : 061 51/72-2000 Site : www.merck.de</p>	
<p>VariDur® 20 poudre Réf : 111028 / 111032 remplacé par Varidur® 200 poudre réf : 111030 / 111034</p>	<p>Buehler GmbH In der Steele 2 40 599 Düsseldorf Allemagne Tél : 08 00 88 73 71 Fax : 08 00 88 05 27 Site : www.buehler.fr</p>	
<p>VariDur® liquide Réf : 111029 / 111033</p>	<p>Buehler GmbH In der Steele 2 40 599 Düsseldorf Allemagne Tél : 08 00 88 73 71 Fax : 08 00 88 05 27 Site : www.buehler.fr</p>	

ANNEXE 19 DONNEES SUR LES PRODUITS UTILISES

Les informations indiquées ici sont tirées des fiches de données de sécurité dont l'accès est donné par les références mentionnées au niveau de chaque produit.

Nitrate de sodium KNO₃

Favorise l'inflammation des matières combustibles

Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles. Ne pas fumer. En cas d'incendie et/ou d'explosion, ne pas respirer les fumées

Ne contient pas de substances avec des valeurs limites d'exposition professionnelle

Fiche de données de sécurité : Merck Millipore [en ligne]

http://www.merckmillipore.com/france/chemicals/nitrate-de-potassium/MDA_CHEM-105063/p_tbSb.s1L7zYAAAWEeEfVhTI;sid=A-C_0864u-GI056xSmvThGZ4hG0tI6QfO86hhX0VrqBqI0A2LwDceciGFLsybmPLskKvz81h_tIW1EdxoWSH2zEAIhSmlwJoMH0H8nahMyNBKa0SBd42Gmw8?attachments=MSDS

Hydrogénocarbonate de sodium NaHCO₃

Cette substance n'est pas classée comme dangereuse

Ne contient pas de substances avec des valeurs limites d'exposition professionnelle

Fiche de données de sécurité : Merck Millipore [en ligne]

http://www.merckmillipore.com/france/chemicals/hydrogenocarbonate-de-sodium/MDA_CHEM-106329/p_tbSb.s1L7zYAAAWEeEfVhTI?attachments=MSDS

Carbonate de sodium décahydraté Na₂CO₃, 10H₂O

Irritant pour les yeux.

Ne pas respirer les poussières. En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste

Ne contient pas de substances avec des valeurs limites d'exposition professionnelle

Fiche de données de sécurité : Merck Millipore [en ligne]

http://www.merckmillipore.com/france/chemicals/carbonate-de-sodium-decahydrate/MDA_CHEM-106391/p_tbSb.s1L7zYAAAWEeEfVhTI?attachments=MSDS

Varidur poudre et liquide

Ces substances ne sont pas classées comme dangereuse

Ne contiennent pas de substances avec des valeurs limites d'exposition professionnelle

Fiche de données de sécurité : Buehler [en ligne]

<http://www.buehler.fr/telechargements/fiches-de-securite/enrobage-a-froid.html>

Rapport-Gratuit.com