

## LABORATOIRE D'ANALYSE SCIENTIFIQUE

Objets d'Art & Patrimoine Culturel



### **CIRAM Analysis - Objets d'art**

Analyse, authentification et datation  
des objets d'art et du patrimoine

### **CIRAM Analysis Monuments Historiques**

Analyse et datation des biens culturels



### **CIRAM Archaeology**

Analyse et datation  
des artefacts archéologiques

### **CIRAM Track**

Marquage sécuritaire et traçabilité  
d'objets d'art et du patrimoine



**AUTHENTIFICATION DES OBJETS EN MÉTAL :**  
**MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE ET RADIOGRAPHIE X**  
**Pourquoi développer une approche croisée**

16, Avenue Pey Berland – Chem'Innov – 33607 Pessac cedex – France  
Tél. : +33 0(5) 57 34 21 18 Fax : +33 (0)5 56 23 45 35

[www.ciram-art.com](http://www.ciram-art.com)

**Contacts : Drs Olivier Bobin et Emmanuel Vartanian**

Version 2.0 mise à jour le 11 décembre 2008

# Les étapes de l'analyse

## Radiographie de rayons X

- ✓ Techniques de fabrication
- ✓ Zones de corrosion
- ✓ Zones de restauration

## « Datation » / Test d'ancienneté

- ✓ Thermoluminescence sur le noyau de coulée résiduel (matériau minéral chauffé)
- ✓ Préférentiellement sur les objets à forme fermée (hommes, animaux...)

## Analyse de surface

- ✓ Traces d'outils : brunissage, polissage, ..
- ✓ Dépôts superficiels : terre d'enfouissement, produits de corrosion, ...
- ✓ Traitements de surface : mise en couleur de l'or, nettoyage, attaque acide, ...

## Analyse du matériau

- ✓ Composition du métal, de l'alliage
- ✓ Degré et type de la corrosion
- ✓ Origine de la corrosion

## De la nécessité d'avoir une approche croisée

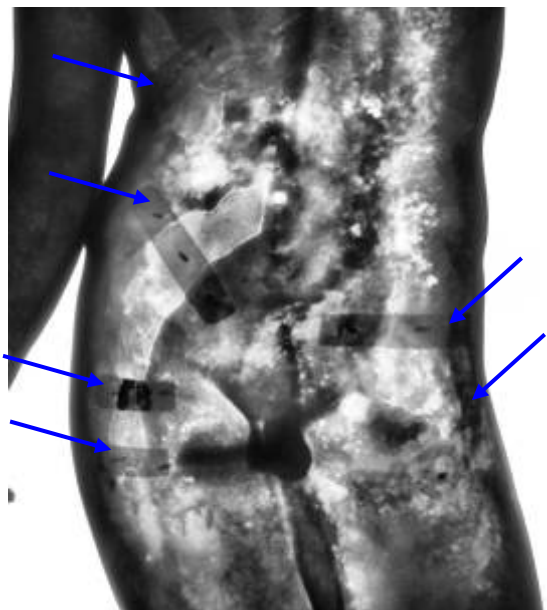
- ✓ Radiographie de rayons X
- ✓ Thermoluminescence, si possible
- ✓ Microscopie électronique à balayage



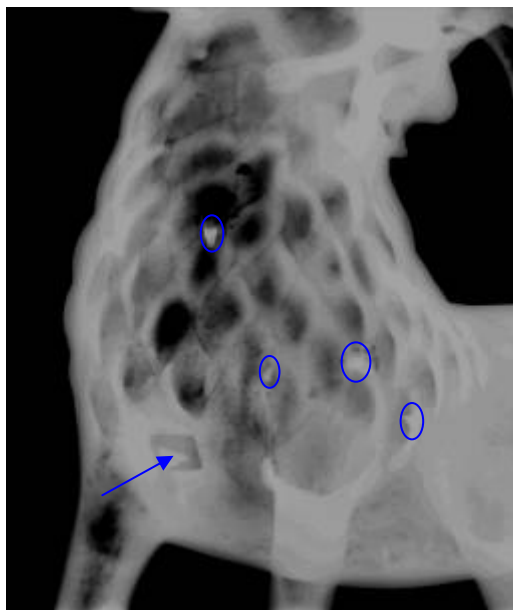
## La radiographie de rayons X

Elle permet d'évaluer l'homogénéité structurelle de la pièce et elle révèle :

- ✓ les zones de restauration
- ✓ les zones de corrosion
- ✓ des indices technologiques



**Le métal est très corrodé. On observe des empêchements maintenus par des "pansements" métalliques.**



**On observe les traces des trous d'évent et du tire-cire, entre les pattes avant.**



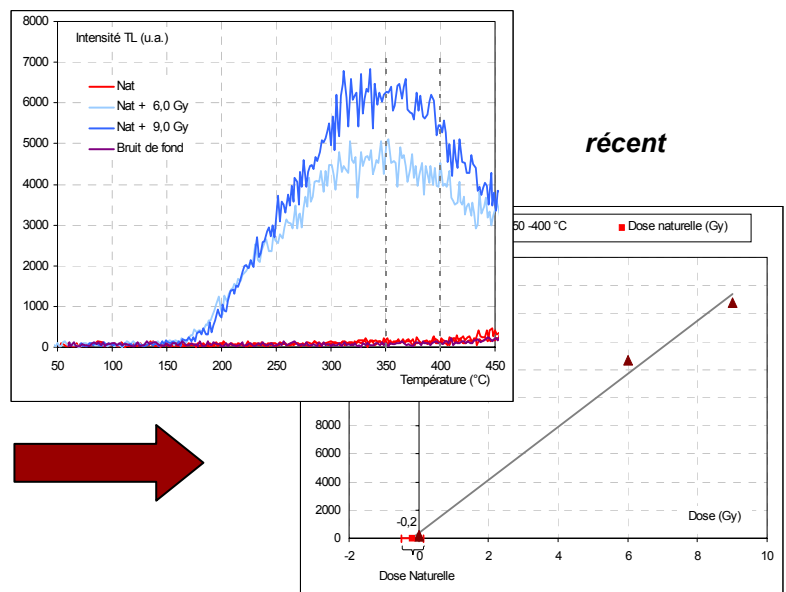
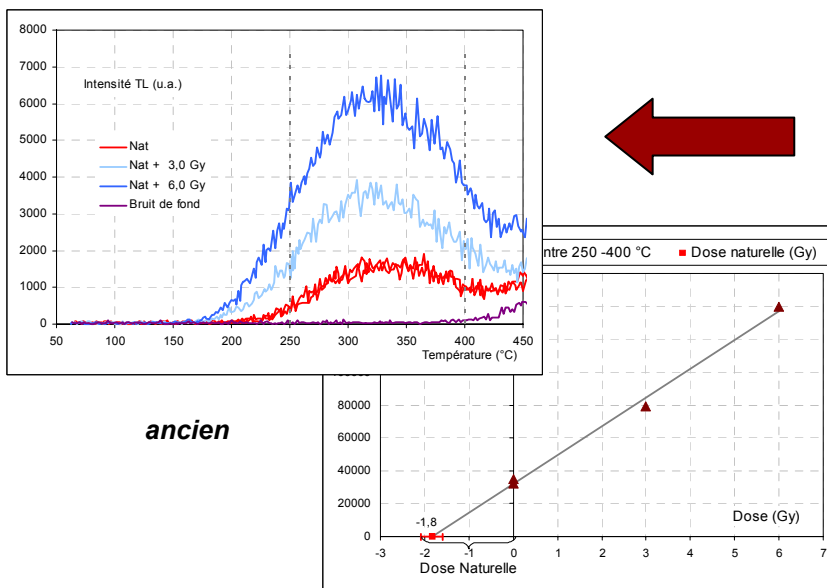
**On observe des défauts de coulée et/ou des rebouchages.**

# La « datation »

## LA THERMOLUMINESCENCE

Cette technique permet d'obtenir la datation approchée de la dernière cuisson de l'objet.  
L'analyse est effectuée sur la matière minérale chauffée : le noyau.

**Cette approche est performante uniquement sur les objets issus de fonte.**



### Les limites

Le noyau ne doit pas avoir été insolé ou pollué et son origine est parfois incertaine.



# Les caractéristiques d'un métal

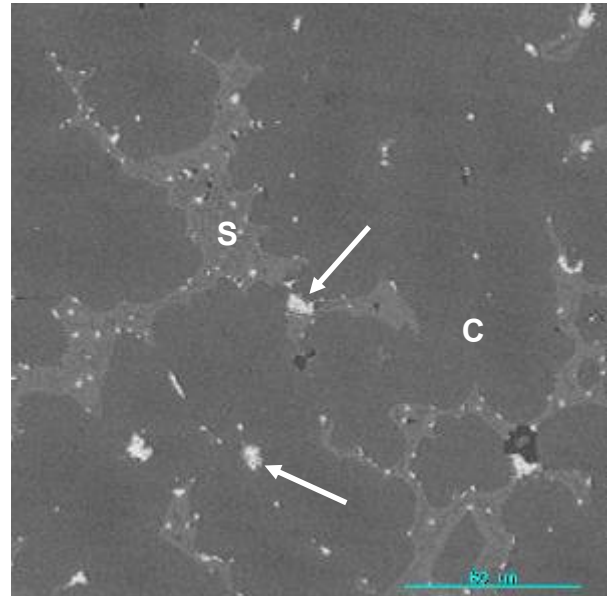
## LE MATÉRIAU

Il s'agit généralement d'un alliage. L'utilisation de métaux purs est relativement rare.

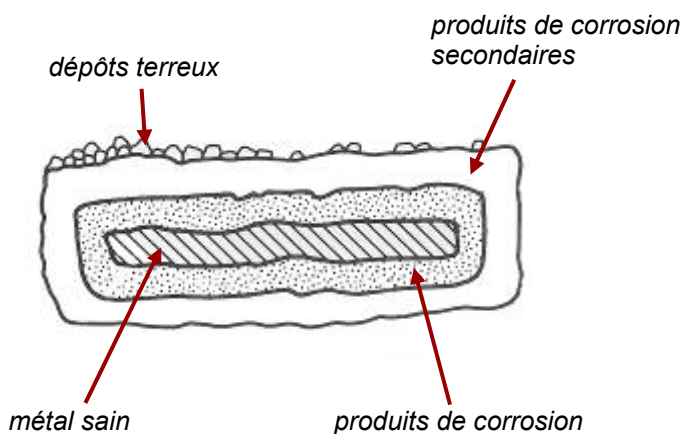
- ✓ Le bronze : cuivre, étain, plomb ...
- ✓ Le laiton : cuivre, zinc, étain, plomb...
- ✓ L'or : souvent allié au cuivre et à l'argent.
- ✓ L'argent : souvent allié au cuivre, au plomb...



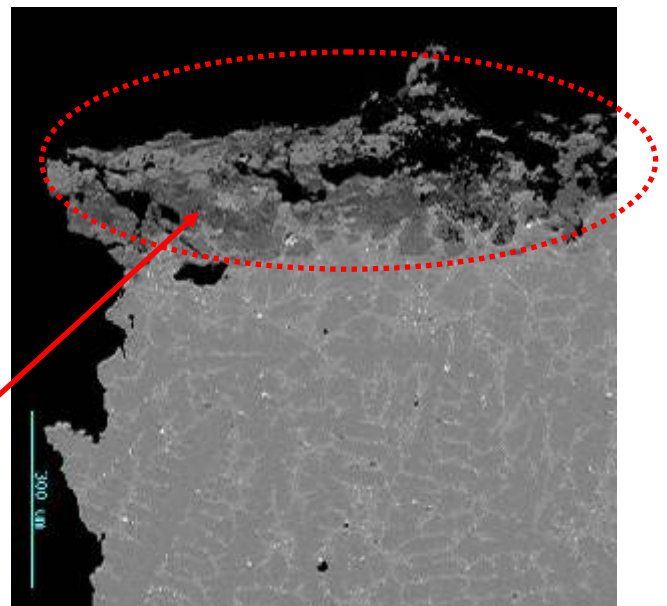
**Matériau hétérogène qui associe des phases de natures différentes**



## SON ALTÉRATION



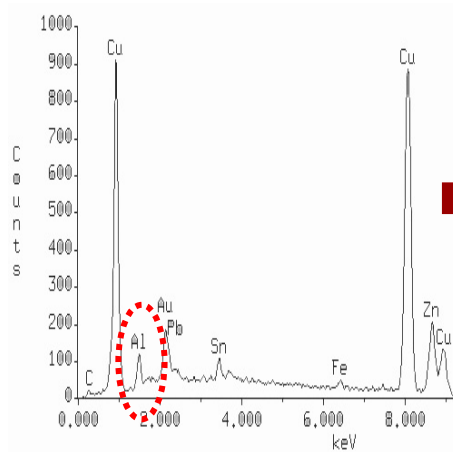
**Corrosion en surface**



# Les caractéristiques d'un métal

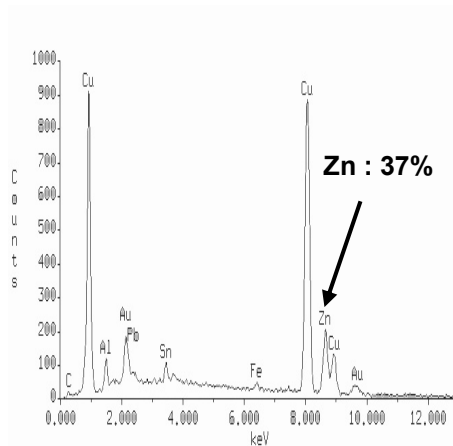
## Pourquoi la composition du métal constitue-t-elle la 1ère étape de l'étude ?

- ⇒ certains éléments sont des indicateurs de modernité.
- ⇒ les processus de corrosion dépendent de la nature du métal (argent, or, ...) ou de l'alliage (bronze, laiton, ...).



Le procédé chimique d'extraction de l'aluminium a été mis au point en 1827 par Friedrich Wöhler !

Mais la seule composition du métal ne suffit pas pour authentifier un objet, l'interprétation pouvant dépendre de l'état de la recherche ...



avant 2003



La technique ancienne à la calamine ne permet pas d'obtenir des teneurs en zinc supérieures à 33% : procédé moderne développé vers 1820 et généralisé après 1850.

après 2003



Article de J.M. Welter dans *Techné* (n°18, p.27-36) :  
Laitons anciens avec 35 à 40% de Zn  
Recréations de laitons à 40% de Zn avec procédé à la calamine

# Les analyses de surface

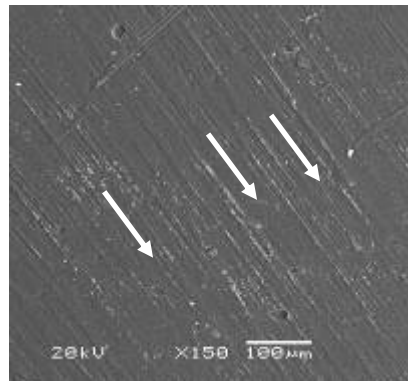
## LES TRACES D'OUTILS

- ✓ traces de martelage, brunissage, polissage...
- ✓ décor par incisions
- ✓ ...

Incisions manuelles



Traces de brunissage mécanique



Brunissage manuel



travail moderne avec des  
outils modernes

⇒ travail ancien  
ou

⇒ utilisation récente  
d'une technique ancienne

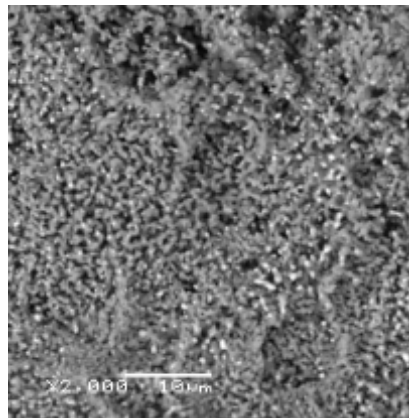
## LES DÉPÔTS SUPERFICIELS

Ils contiennent des éléments qui sont autant d'indices des traitements de surface effectués (traditionnels ou modernes).



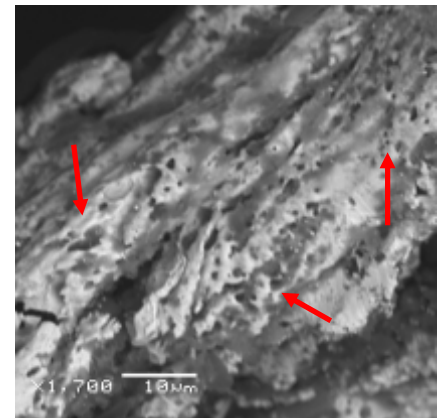
Attaque acide par le chlorure ferrique pour simuler la corrosion du cuivre et les dépôts d'enfouissement.

⇒ **Application moderne sur un objet moderne**



Matériau amorphe constitué d'argent et de cuivre qui ne correspond pas à des produits de corrosion.

⇒ **Attaque acide moderne pour simuler l'altération**



Attaque acide par l'eau régale : surface du métal émaillée et microporosités.

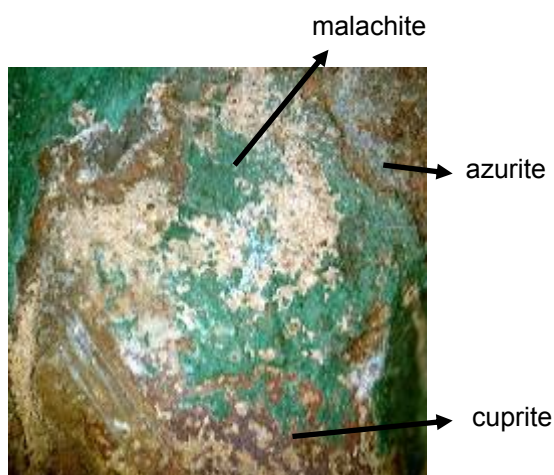
⇒ **Mise en couleur de l'or (traditionnel) ou**

⇒ **Attaque acide moderne**

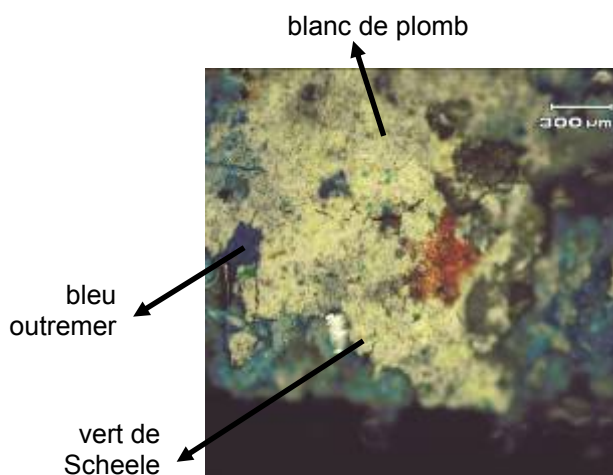
# Les analyses de surface

## LES PRODUITS DE CORROSION

Ils sont issus de l'interaction entre le matériau et son environnement.  
Ils proviennent soit d'un processus lent et naturel, soit d'une attaque acide...



⇒ Produits naturels d'une corrosion naturelle ou artificielle



⇒ Application de pigments, afin de simuler les produits de corrosion

## LES ANALYSES DE SURFACE, en résumé :

- Étude préliminaire qui permet d'écartier les faux flagrants : façonnage moderne, chlorure ferrique, attaques acides, pigments...
- Étude complémentaire à celle de la microsection, afin de caractériser certains décors et d'observer l'objet dans son ensemble.
- Étude nécessaire, mais pas suffisante pour établir l'ancienneté d'un objet.

En complément, **les analyses par PIXE en faisceau extrait** (identique à AGLAE, C2RMF) permettent une étude **non destructive** de l'objet et donnent une quantification des éléments majeurs, mineurs et des traces (*centaine de ppm ; 0,01% = 100 ppm*).



### Exclusivité CIRAM



Cette technique permet l'authentification, car les alliages anciens contiennent un cortège d'éléments traces (Pb, Pt, Sn, Sb, Fe, As, Bi...), alors que les métaux modernes sont quasiment purs.

**Applicable principalement aux alliages d'or ou d'argent.**

# La corrosion des métaux

- **Quelles sont les caractéristiques de la corrosion en fonction du métal ?**
  - **Qu'appelle-t-on la "patine" ?**
  - **La corrosion du métal est-elle naturelle ou artificielle ?**



Les résultats obtenus vont former un faisceau d'indices qui nous permettra de nous prononcer sur leur compatibilité ou non avec l'époque présumée de l'objet.

## Conclusions type :

**Ces résultats indiquent que l'objet n'a pas subi d'altérations liées à un vieillissement naturel de longue durée, postérieures à sa fabrication.**

**Ces résultats sont incompatibles avec l'ancienneté présumée de l'objet.**

**Ces résultats indiquent que l'objet a subi une altération liée à un vieillissement naturel de longue durée, postérieure à sa fabrication.**

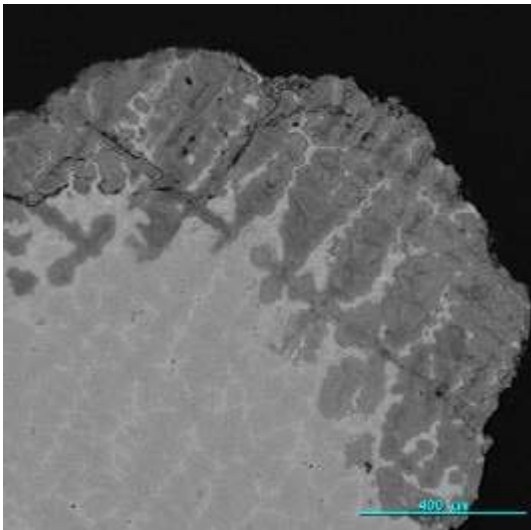
**Ces résultats sont compatibles avec l'ancienneté présumée de l'objet.**



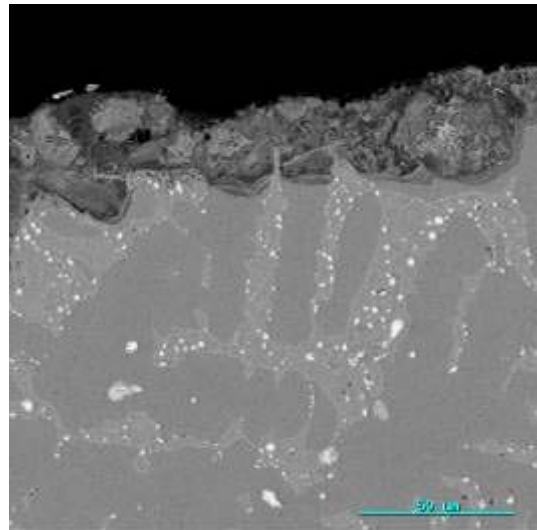
# La corrosion des alliages cuivreux

## LES CARACTÉRISTIQUES DE L'ALTÉRATION – La corrosion dendritique

La corrosion dendritique correspond à l'altération préférentielle de la phase riche en cuivre, par rapport à la phase riche en étain qui est plus résistante. Elle se développe le long des dendrites et pénètre donc vers l'intérieur du matériau.



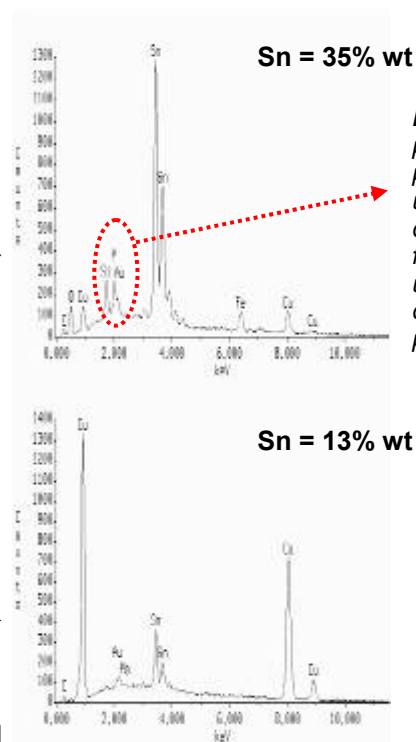
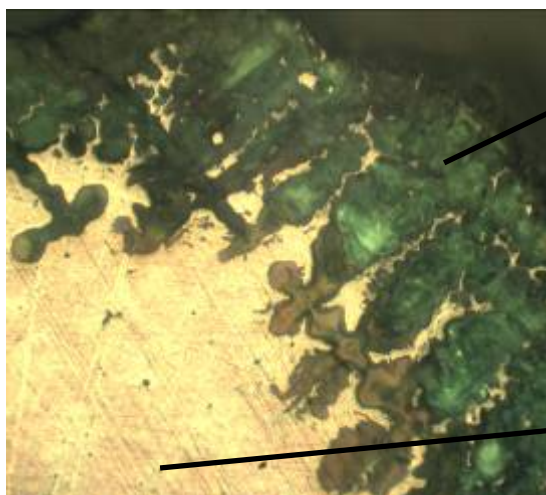
La phase riche en cuivre est profondément corrodée



La phase riche en cuivre est superficiellement corrodée

## LES CARACTÉRISTIQUES DE L'ALTÉRATION – L'enrichissement en étain

L'altération préférentielle de la phase riche en cuivre entraîne un enrichissement superficiel en étain et la formation d'oxydes d'étain verts à bleus.



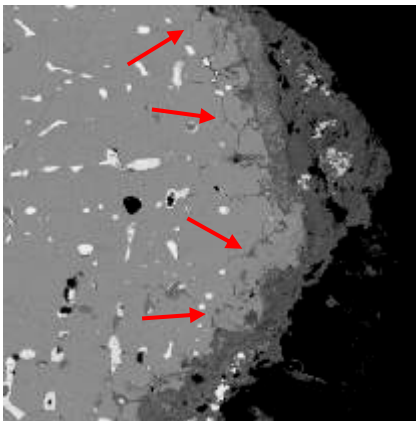
**NB :** dans ce cas la présence de phosphore indique un enfouissement dans un contexte funéraire et non une attaque à l'aide d'acide phosphorique

# La corrosion des alliages cuivreux

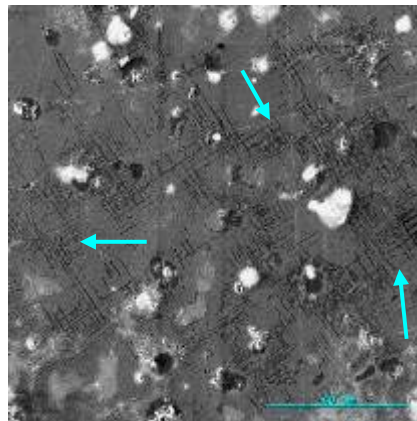
## LES CARACTÉRISTIQUES DE L'ALTÉRATION – La corrosion inter- et trans-granulaire

La corrosion **inter-granulaire** correspond à l'altération préférentielle des joints de grains et entraîne une décohésion superficielle.

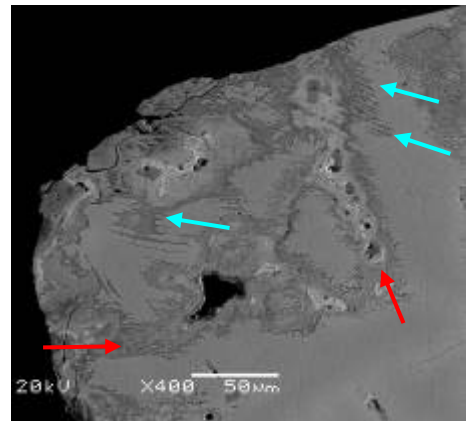
La corrosion **trans-granulaire** se développe par-delà les différences de composition des phases.



Corrosion inter-granulaire



Corrosion trans-granulaire

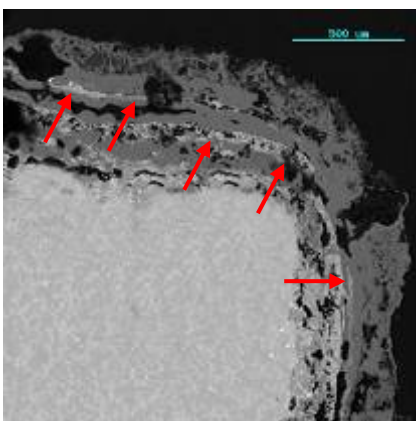


Corrosion inter-granulaire et trans-granulaire

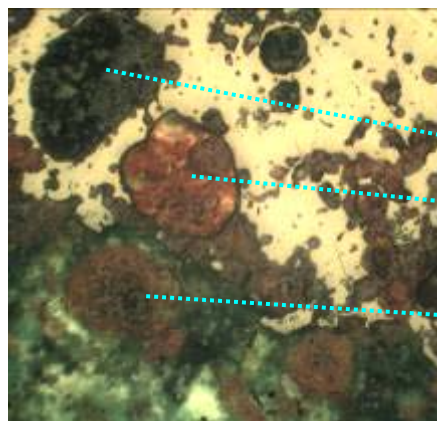
## LES CARACTÉRISTIQUES DE L'ALTÉRATION – La corrosion des globules de plomb

Les phénomènes de corrosion entraînent le drainage du plomb vers l'extérieur.

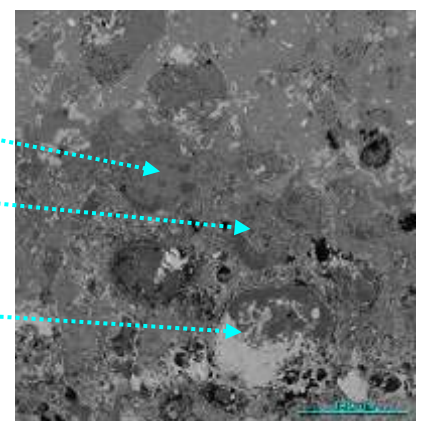
On observe parallèlement l'altération des globules de plomb et leur remplacement par des oxydes de cuivre rouges (cuprite).



Drainage du plomb vers l'extérieur



Altération des globules de plomb et remplacement par des oxydes de cuivre rouges

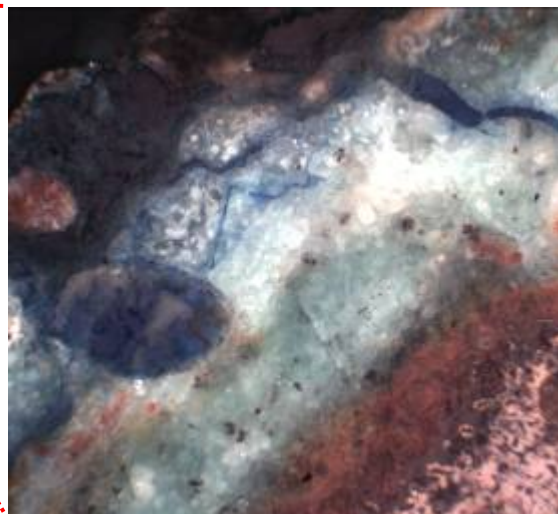
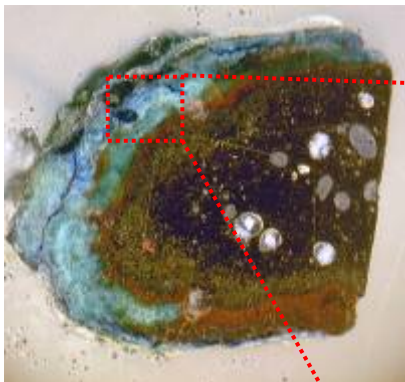


# La corrosion des alliages cuivreux

## LES CARACTÉRISTIQUES DE L'ALTÉRATION – La "patine"

La "patine" correspond aux produits de corrosion créés par l'altération de l'alliage :

- ✓ On retrouve des sels de cuivre : cuprite (oxyde rouge), malachite (carbonate vert), (par)atacamite (chlorures verts), azurite (carbonate bleu), sulfates bleus à verts.
- ✓ On retrouve des oxydes d'étain bleus à verts.
- ✓ On détecte également des sédiments silicatés associés aux produits de corrosion.



azurite

malachite et  
oxydes d'étain verts

cuprite rouge

"métal sain"



**"Patine noble"**

## LES CARACTÉRISTIQUES DE L'ALTÉRATION, en résumé :

- La corrosion dendritique
- L'enrichissement en étain
- La corrosion inter- et trans-granulaire
- La corrosion des globules de plomb
- La "patine"
- La profondeur de pénétration de la corrosion

**Est-il nécessaire d'observer tous ces critères,  
pour établir qu'un objet en métal est naturellement altéré ?**

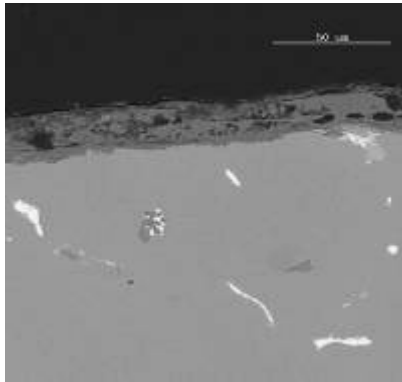
**Est-il possible de reproduire artificiellement ces processus ?**

# La corrosion des alliages cuivreux

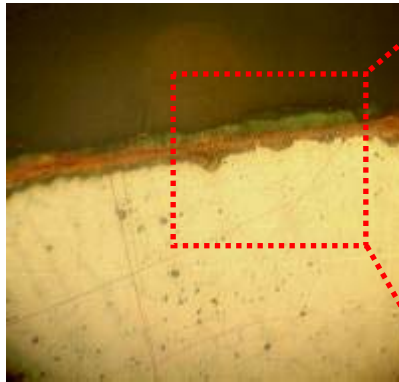
## L'ALTÉRATION ARTIFICIELLE OU LA FAUSSE PATINE

Pour accélérer ou simuler la corrosion, on doit faire subir un traitement de surface à l'aide d'acides forts (acide chlorhydrique, sulfurique, phosphorique...). On peut également enfouir l'objet pendant quelques mois ou quelques années.

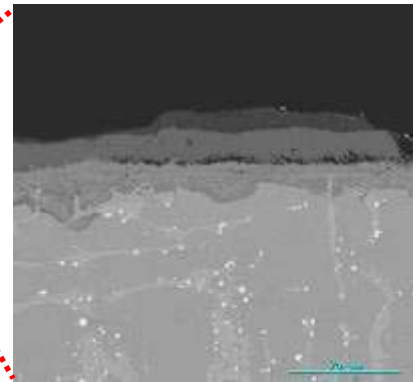
- ⇒ Front d'attaque linéaire et "mou". La corrosion ne pénètre pas à l'intérieur du matériau.
- ⇒ Éléments marqueurs de l'attaque Cl, S, P. On détecte uniquement des chlorures de cuivre comme produits de corrosion.
- ⇒ Il n'y a pas d'interpénétration entre les différentes couches de corrosion, ni avec les dépôts terreux.



➔ **Faux flagrant :**  
l'alliage n'est pas altéré



➔ **Faux "intelligent" :** l'alliage est altéré, les produits de corrosion sont naturels et leur couleur rappelle la "patine noble"

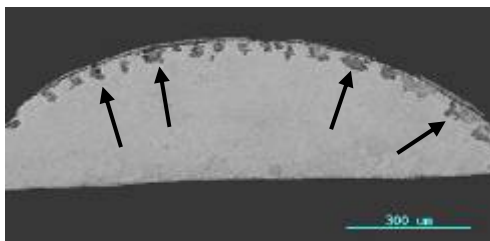


# La corrosion des autres types d'alliage

## LES ALLIAGES D'ARGENT

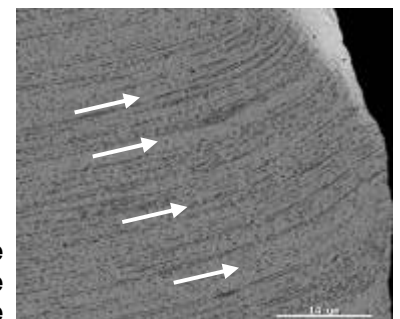
Les phénomènes de corrosion observés sur des alliages d'argent sont équivalents à ceux des alliages cuivreux :

- ✓ Altération préférentielle de la phase riche en cuivre et corrosion intergranulaire.
- ✓ Développement de microfissures et microporosités superficielles, *embrittlement*.
- ✓ Formation de sels d'argent.
- ✓ Indices sur les techniques de fabrication (martelage, laminage...).



**Porosité et  
embrittlement  
superficiels**

**La micromorphologie  
feuilletée indique une  
phase de laminage**



## LES ALLIAGES D'OR

L'or est très résistant à la corrosion (il ne s'oxyde pas). Seules les fractions de cuivre et d'argent peuvent s'altérer. La recherche d'authenticité s'appuiera principalement sur des études de surface et sur les éléments traces.



## En résumé...

**La recherche d'authentification utilise un faisceau d'indices qui permet de définir :**

- La nature de l'alliage
- Le degré de corrosion
- L'origine de la corrosion

**L'étude de surface permet d'obtenir des informations complémentaires :**

- Les traces d'outils
- Les dépôts superficiels
- Les décors

**Ces techniques d'analyse connaissent néanmoins des limitations :**

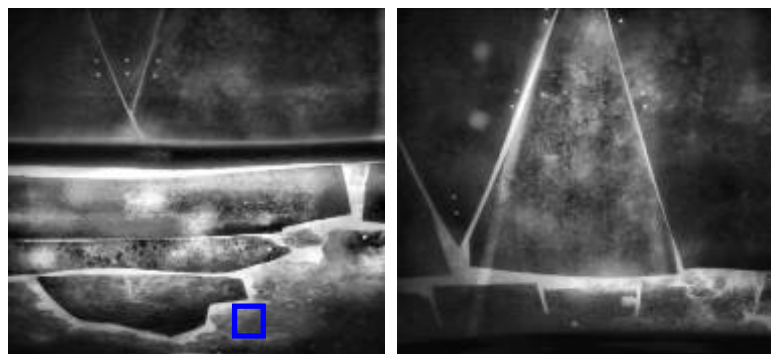
- Ce ne sont pas des techniques de datation.
- Elles étudient des processus lents : performantes pour des objets d'au moins 300 ans.
- Les prélèvements sont réduits par rapport aux dimensions de l'objet. Il faudrait définir, en complément, le degré d'homogénéité du matériau et de son altération, par radiographie X.

**De nouveaux faux sont fabriqués aujourd'hui et la seule microanalyse n'est plus suffisante, car elle peut conclure à l'ancienneté d'un objet alors qu'il ne l'est pas.**

## Le degré d'homogénéité de l'objet

### Cas n°1

La microanalyse montre des résultats qui indiquent que l'alliage est naturellement et largement corrodé.

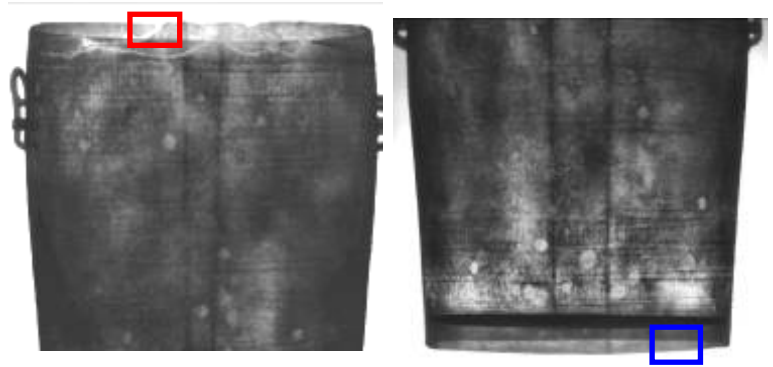
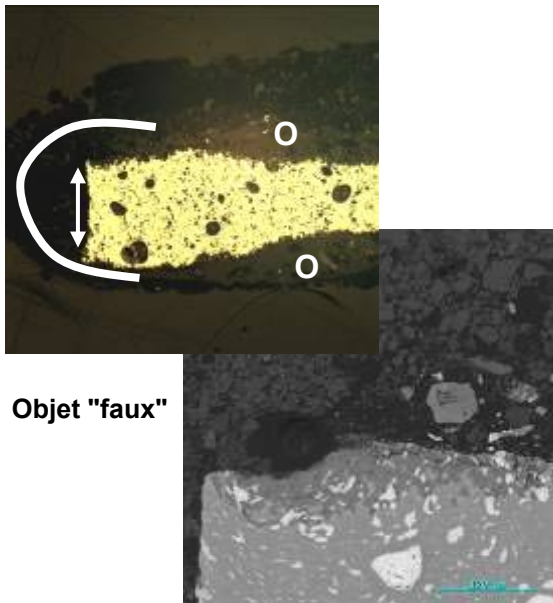


**Montage moderne qui associe métal récent et métal ancien. Le métal ancien est situé au niveau de la base de l'objet où l'on fait généralement les prélèvements.**

# Le degré d'homogénéité de l'objet

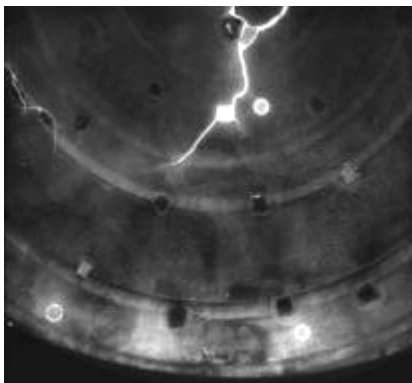
## Cas n°2

La microanalyse montre des résultats qui indiquent que l'alliage n'est pas corrodé et que la patine est artificielle.

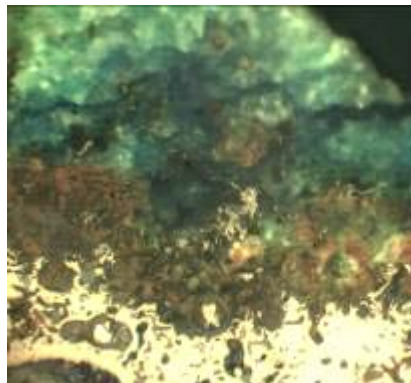


Le prélèvement a été effectué au niveau d'une zone de restauration. Un second prélèvement (à la base de l'objet) a montré des résultats compatibles avec l'ancienneté présumée.

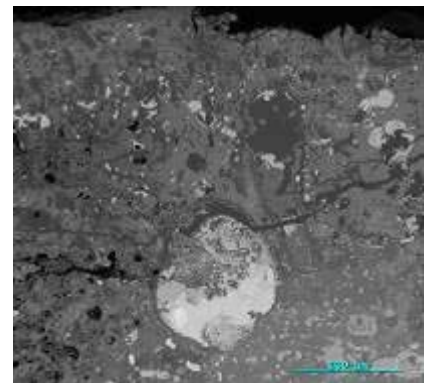
## Cas n°3



On observe des éléments techniques, des fissures et des zones de restauration (bouchage).



La microanalyse indique que l'alliage est naturellement et profondément corrodé. On observe une patine noble.






Tous ces résultats sont **compatibles** avec l'ancienneté présumée de l'objet.

**La radio a été réalisée en premier lieu ; le prélèvement a été effectué dans une zone choisie. L'analyse MEB confirme que l'objet est ancien.**

## En résumé...

### **La recherche d'authentification passe par la complémentarité des approches et des méthodes d'analyse :**

-  Visualisation de la structure interne et de l'homogénéité de l'objet
-  Analyse du matériau constitutif de l'objet
-  Analyse du degré et de la nature de la corrosion

**CIRAM propose une large gamme d'analyses permettant d'apporter  
les informations nécessaires  
à une recherche d'authentification rigoureuse.**