



HAL
open science

Étude de couches dorées sur matières vitreuses : application aux tesselles à feuille d'or et aux céramiques glaçurées à décors de lustres dorés

Doriane Helary

► **To cite this version:**

Doriane Helary. Étude de couches dorées sur matières vitreuses : application aux tesselles à feuille d'or et aux céramiques glaçurées à décors de lustres dorés. Sciences de l'ingénieur [physics]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2003. Français. NNT : 2003ENMP1133 . pastel-00001345

HAL Id: pastel-00001345

<https://pastel.hal.science/pastel-00001345>

Submitted on 5 Sep 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée à

L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS

par

Doriane HELARY

pour obtenir le titre de

Docteur de l'Ecole des Mines de Paris

Spécialité Science et Génie des Matériaux

Sujet de thèse :

**Etude de couches dorées sur matières vitreuses
Application aux tesselles à feuille d'or
et aux céramiques glaçurées à décors de lustres dorés**

Directrice de thèse : Evelyne Darque-Ceretti

soutenue publiquement le 27 mai 2003, devant le jury composé de :

M. Marc Aucouturier
M. Marco Verità
Mme Agnès Smith
Mme Evelyne Darque-Ceretti
M. Eric Felder

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur

REMERCIEMENTS

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier le Directeur de l'École des Mines de Paris, pour m'avoir permis d'effectuer une thèse dans un de ses laboratoires. Ma gratitude va également à la direction du Centre de Mise en Forme des matériaux (CEMEF), ainsi qu'à celle du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF), pour la confiance qu'ils m'ont accordée.

Mes remerciements vont ensuite tout naturellement à ma directrice de thèse, Evelyne Darque-Ceretti, pour ses encouragements incessants et les nombreux conseils scientifiques qu'elle a su me prodiguer avec enthousiasme et dynamisme tout au long de ces trois années.

Je souhaite témoigner toute ma reconnaissance à Marc Aucouturier, pour m'avoir fait bénéficier régulièrement de sa grande compétence scientifique et m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je remercie Marco Verità, d'avoir consenti, malgré l'obstacle de la langue, à participer au jury de thèse en qualité de rapporteur. De même, je remercie Agnès Smith, qui a accepté d'être également rapporteur de ce travail. Je les remercie pour leur participation très active au moment de la soutenance.

Je remercie Eric Felder, d'avoir examiné ce travail. Je le remercie également pour l'intérêt constant qu'il a porté à mon étude sur la rhéologie des matériaux.

J'ai eu la chance, il y a presque quatre ans, de rencontrer Anne Bouquillon, sans qui cette thèse n'aurait pas lieu d'exister. Je la remercie du fond du cœur pour m'avoir initiée à cet extraordinaire matériau qu'est le verre. Je la remercie également d'avoir enrichi la deuxième partie de ce manuscrit, de nombreuses remarques et suggestions pertinentes.

Je remercie aussi sincèrement certaines personnes qui ont contribué à leur manière au développement et à la finalisation de ce travail : à Mady Elias (C2RMF) pour sa relecture et ses conseils éclairés dans l'interprétation des propriétés optiques - à Gilbert Fiorucci pour tout le temps qu'il m'a consacré et pour sa géniale ingéniosité - à Pierre Montmitonnet pour nos échanges très intéressants sur l'endommagement de la tesselle - à Monique Repoux pour ses compétences, sa disponibilité et sa sympathie - à Joseph Salomon (C2RMF) pour les analyses par faisceaux d'ions - à François Delamare pour tous ses conseils très constructifs - à Gabriel Monge pour son aide en DRX - à Olivier Tottereau (Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications, Sophia-Antipolis) pour les images en AFM - à François

Grillon (Centre des matériaux d'Evry, Ecole des Mines de Paris) pour les micrographies en MEB Haute Résolution - aux photographes Roland Hainault et Dominique Bagault (C2RMF) - à Suzanne Jacomet pour son savoir-faire et tout le temps qu'elle a su généreusement me consacrer - à Alex Kaczmarczyk et à l'artisan espagnol pour leur précieuse collaboration - à Anne Kreissler pour les mesures en optique - à Peggy Fredrickx pour les micrographies en MET - à Robert Combarieu pour son aide en ToF-SIMS - à Michel-Yves Perrin pour tous les services qu'il m'a rendus - à Emmanuel Levrat pour ses divers et variés dépannages en informatique - à Christiane Quesne (laboratoire de Physico-Chimie de l'état solide, Orsay) pour la préparation de l'étalon d'argent - à la "dream team" de l'atelier et à Alain Le Floc'h - à Matthieu Horgnies pour la relecture attentive du manuscrit.

Je tiens à remercier tout spécialement Sylvie Michel et Benjamin Picque, deux amis étonnants à qui je dois beaucoup... Doucette, je te remercie pour ton efficacité à dénicher les articles en un temps record mais surtout pour toute l'harmonie et la sérénité que tu as su m'apporter. Benzawi, je te remercie pour ton soutien quotidien sans faille, pour ta relecture impitoyable de la première partie de ce manuscrit et pour ton aide en simulation numérique. Merci pour TOUT ce que vous avez fait. Votre amitié restera indéfectible.

Pour tous les bons moments passés ensemble, depuis trois ans et parfois beaucoup plus, un grand merci particulièrement à Sophie, Cécile, Annaïg, Audrey, Manuella, Yann, Cécile R., Nicolas, J.C., Aurélie, Olivier, Esther, Aliza et Nadia. Merci aussi à Patrice, à Isa et à Nadège, en attendant impatiemment les prochains "instants présents"...

Ce manuscrit étant en quelque sorte l'aboutissement à de nombreuses années d'études, je remercie infiniment mes parents qui ont toujours été là pour moi et qui ont su m'encourager dans tous les chemins que j'ai choisis.

Un dernier clin d'œil pour mon frère pour son soutien et sa complicité même quand il est à l'autre bout de la Terre...

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE :	
LA TESSELLE A FEUILLE D'OR	4
1 ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE	6
1.1 Origine de la feuille d'or	6
1.2 Origine des tesselles dorées	6
1.3 Evolution des techniques d'élaboration	8
2 PRESENTATION DE LA TESSELLE DOREE ETUDIEE ET CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE	10
2.1 La tesselle et sa mise en forme	10
2.1.1 Description générale	10
2.1.2 Elaboration	11
2.2 Compositions structurales et chimiques des matériaux	13
2.2.1 Analyses structurales du verre supérieur et de la pâte de verre	13
2.2.2 Analyses chimiques EDX du verre supérieur, de la pâte de verre et de la feuille d'or	17
2.3 Description microscopique de la tesselle élaborée	19
2.3.1 Etats de surface	19
2.3.2 Interfaces	22
2.4 Conclusions	24
3 CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DES TROIS CONSTITUANTS A HAUTE TEMPERATURE	25
3.1 Détermination des températures de mise en forme	25
3.2 Détermination de la viscosité du verre supérieur et de la pâte de verre	27
3.2.1 Introduction	27
3.2.2 Description du dispositif expérimental et de la procédure d'essai	28
3.2.3 Calcul de la viscosité à partir des essais	29
3.2.4 Validation sur un verre de référence	31
3.2.5 Résultats obtenus sur le verre supérieur et la pâte de verre	34
3.2.6 Discussion des résultats	37
3.3 Détermination de la dureté de la feuille d'or	38
3.3.1 Introduction	38
3.3.2 Calcul théorique	38
3.4 Approche analytique de l'endommagement	42
4 MODELISATION NUMERIQUE	46
4.1 Conditions des simulations numériques	46
4.2 Réflexions sur la thermique	47

4.3	Approche numérique de l'endommagement	48
4.4	Conclusions	55
5	COMPOSITION CHIMIQUE DES ZONES INTERFACIALES	56
5.1	Profils de concentration en profondeur en RBSp	56
5.2	Discussion sur la tenue des interfaces	62
6	CONCLUSIONS	63

DEUXIEME PARTIE :

	LES LUSTRES DORES SUR CERAMIQUES GLAÇUREES	65
1	ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE	67
1.1	Définition et élaboration	67
1.2	Propriétés physico-chimiques	68
2	ETUDE DE LUSTRES ARCHEOLOGIQUES EGYPTIENS DU IX - XI ^{EME} SIECLE	71
2.1	Provenance et description des échantillons	71
2.2	Descriptions macroscopique et microscopique des états de surface	73
2.2.1	Description macroscopique	73
2.2.2	Description microscopique	74
2.2.3	Synthèse des observations	79
2.3	Composition chimique des glaçures et des couches lustrées	79
2.3.1	Analyse chimique EDX et PIXE des glaçures	79
2.3.2	Analyse chimique EDX et PIXE des couches lustrées	81
2.3.3	Profils de concentration en RBS α	84
2.4	Structure cristallographique des glaçures et des couches lustrées	88
2.5	Synthèse des observations et des analyses	90
3	ETUDE DE LUSTRES CONTEMPORAINS ESPAGNOLS	92
3.1	Provenance et description des échantillons	92
3.2	Description macroscopique et microscopique des états de surface	92
3.2.1	Description macroscopique	93
3.2.2	Description microscopique	93
3.2.3	Synthèse des observations	97
3.3	Composition chimique des glaçures et des couches lustrées	97
3.3.1	Analyse chimique EDX et PIXE des glaçures	97
3.3.2	Analyse chimique EDX et PIXE des couches lustrées	99
3.3.3	Profils de concentration en RBS α	99
3.3.4	Composition chimique de la surface de la glaçure et de la couche lustrée en ToF-SIMS et XPS	102
3.4	Structure cristallographique des glaçures et des couches lustrées	107
3.5	Synthèse des observations et des analyses	109
4	ETUDE COMPARATIVE	113

4.1	Comparaison des états de surface _____	113
4.2	Comparaison de la composition chimique _____	113
4.3	Comparaison de la structure cristallographique _____	116
4.4	Comparaison des propriétés optiques _____	117
4.4.1	Notion de couleur _____	117
4.4.2	Présentation du gonio-spectro-photo-colorimètre _____	119
4.4.3	Etude comparée des résultats _____	121
5	CONCLUSIONS _____	130
	CONCLUSION GENERALE - PERSPECTIVES _____	132
	BIBLIOGRAPHIE _____	136
	ANNEXES _____	144
	Annexe 1 : techniques expérimentales _____	144
	Annexe 2 : généralités sur le verre _____	157
	Annexe 3 : référence ASTM pour la diffraction des rayons X _____	160
	Annexe 4 : calculs des profondeurs explorées en diffraction des rayons X sous incidence rasante _____	162
	Annexe 5 : diagramme de diffraction X de l'étalon d'argent _____	165
	ABREVIATIONS, TABLE DES FIGURES, LISTE DES TABLEAUX _____	166

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'or en raison de sa beauté et de son éclat, est largement utilisé depuis des siècles dans la décoration d'objets en verre ou en céramique. L'application d'un film doré peut se faire par des procédés divers et variés. Le plus ancien repose sur l'emploi d'une feuille d'or insérée entre deux couches de verre. Au IV^{ème} siècle après J.C., cette technique était très utilisée pour décorer des médaillons en verre [Haisma, 2002] mais également pour fabriquer les tesselles dorées qui commencèrent à apparaître dans les fresques en mosaïque. Aux alentours du IX^{ème} siècle, les lustres à reflets métalliques « dorés » ont beaucoup surpris par leur originalité puisqu'ils donnent l'illusion du métal précieux bien qu'ils en soient pourtant totalement exempts. Leur aspect « doré » est lié à un traitement thermochimique du substrat vitreux qui génère l'existence de particules métalliques en extrême surface. Plus tardivement, au XIX^{ème} siècle, un autre procédé de dorure à « l'or liquide » basé sur la cuisson de préparations d'or pur et/ou autres métaux fut découvert.

Le présent travail concerne deux de ces matériaux. La première est d'un grand intérêt pour un fabricant (confidentiel) de tesselles à feuille d'or. L'existence d'un marché très important dans les pays d'Extrême-Orient, en particulier pour la décoration des mosquées, l'a poussé à développer ce type de produit. Souhaitant acquérir une meilleure maîtrise de sa fabrication, une connaissance approfondie de l'ensemble de ses propriétés est capitale. L'enjeu est d'autant plus important qu'il n'existe pas actuellement en France de matériaux équivalents, le marché européen de la tesselle dorée est en majeure partie détenu par deux manufactures italiennes. La seconde, portant sur les lustres, a été menée en collaboration avec le laboratoire mixte CNRS/Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF). Elle a pour objectif de fournir des données sur les techniques de productions anciennes qui restent peu connues. Ce sujet est également l'occasion de comparer les propriétés de deux séries chronologiques de lustres, archéologiques (Fustat, Egypte, IX-XI^{ème} siècle) et contemporains (Grenade, Espagne).

Dans les deux cas, les objectifs à atteindre sont quasiment identiques. Ils consistent à caractériser les principales propriétés physico-chimiques de la couche dorée déposée ainsi que celles du système film/substrat vitreux obtenu.

Plus précisément, les besoins en connaissances sur la tesselle dorée portent sur :

- l'analyse individuelle de chacun des trois matériaux constituant le produit final
- l'analyse des interactions entre ces trois intervenants
- l'analyse du procédé de mise en forme et plus spécifiquement de la découpe du produit.

Les données acquises doivent également permettre de mieux appréhender le vieillissement de la tesselle élaborée.

En ce qui concerne les lustres, des connaissances sont à développer sur :

- l'identification de leurs éléments constitutifs
- les interactions entre les divers constituants.

Les résultats accumulés doivent aboutir à une comparaison de plusieurs caractéristiques physico-chimiques de décors de lustres métalliques anciens authentiques et contemporains.

Par son essence même, ce travail fait appel à trois champs d'investigation très différents : la physico-chimie, la rhéologie et la simulation numérique.

Des techniques analytiques performantes, particulièrement adaptées à l'analyse de matériaux en couches minces (épaisseur de la feuille d'or et des décors de lustres inférieure à 1 μm) ont été employées. La collaboration avec le C2RMF nous a donné l'opportunité de réaliser des analyses des objets sans prélèvement par rétrodiffusion Rutherford d'ions He^+ et H^+ (RBS), complétée dans le cas des lustres, par de l'émission de rayons X induite par des particules chargées (PIXE). Plusieurs méthodes d'observations présentant une haute résolution spatiale, comme par exemple la microscopie à force atomique, la microscopie électronique en transmission, ... sont mises en œuvre pour explorer la microtexture spécifique des lustres. D'autres moyens de caractérisation plus classiques (diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie de rayons X dispersive en énergie) ont également été appliqués. Les principales caractéristiques des différentes techniques utilisées sont décrites dans l'annexe 1.

Nous avons de plus mis au point une nouvelle méthode expérimentale de caractérisation rhéologique du verre fondu à partir d'un essai d'indentation.

Nous nous sommes aussi attachés à résoudre d'autres problématiques relatives à l'endommagement à l'aide de la simulation numérique de la mise en forme.

∞

Ce mémoire est donc structuré en deux parties, articulées autour des deux sujets principaux.

La première partie concerne une tesselle dorée à la feuille mise en forme à partir d'un procédé de laminage à chaud. Une description historique de la dorure à la feuille, et plus spécifiquement de son utilisation dans la mosaïque, est développée. Nous décrivons en détail, la méthode d'élaboration de la tesselle étudiée. Toutes les données accumulées par les techniques de caractérisations sont exposées : composition chimique et structurale des trois matériaux, structure des interfaces, ... Les composantes rhéologiques des deux constituants

vitreux et de la feuille d'or sont identifiées aux températures de mise en forme. A partir de ces résultats, une simulation numérique simplifiée d'une étape-clé dans la découpe de la tesselle est effectuée. Les échanges liés à la diffusion aux interfaces « feuille d'or - matrice vitreuse » sont finalement analysés. Il s'ensuit une réflexion sur les mécanismes d'adhésion.

La seconde partie porte sur l'étude de lustres à reflets métalliques dorés. Nous proposons une définition détaillée de leur processus de formation, puis nous présentons l'état des connaissances actuelles sur le plan de leurs caractéristiques physico-chimiques. Les propriétés associées à deux catégories de lustres d'époques différentes (archéologiques et contemporains) sont mises en relief. Sur la base d'une étude comparative, nous mettons en évidence les principales différences de texture, de composition chimique et structurale des deux séries de couches lustrées. Nous analysons également leur réponse optique, à partir d'un dispositif de spectrophotométrie original mis en place au C2RMF, afin de mieux comprendre les phénomènes à l'origine de la coloration.

Le mémoire se termine par la présentation des principales conclusions tirées de ces deux études. De nombreuses perspectives à la fois pertinentes et ambitieuses pour la poursuite de ces travaux sont avancées.

PARTIE 1

Table des matières

1	ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE	6
1.1	Origine de la feuille d'or	6
1.2	Origine des tesselles dorées	6
1.3	Evolution des techniques d'élaboration	8
2	PRESENTATION DE LA TESSELLE DOREE ETUDIEE ET CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE	10
2.1	La tesselle et sa mise en forme	10
2.1.1	Description générale	10
2.1.2	Elaboration	11
2.2	Compositions structurales et chimiques des matériaux	14
2.2.1	Analyses structurales du verre supérieur et de la pâte de verre	14
2.2.2	Analyses chimiques EDX du verre supérieur, de la pâte de verre et de la feuille d'or	17
2.3	Description microscopique de la tesselle élaborée	20
2.3.1	Etats de surface	20
2.3.2	Interfaces	23
2.4	Conclusions	25
3	CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DES TROIS CONSTITUANTS A HAUTE TEMPERATURE	26
3.1	Détermination des températures de mise en forme	26
3.2	Détermination de la viscosité du verre supérieur et de la pâte de verre	28
3.2.1	Introduction	28
3.2.2	Description du dispositif expérimental et de la procédure d'essai	29
3.2.3	Calcul de la viscosité à partir des essais	31
3.2.4	Validation sur un verre de référence	32
3.2.5	Résultats obtenus sur le verre supérieur et la pâte de verre	36
3.2.6	Discussion des résultats	39
3.3	Détermination de la dureté de la feuille d'or	40
3.3.1	Introduction	41
3.3.2	Calcul théorique	41
3.4	Approche analytique de l'endommagement	45
4	MODELISATION NUMERIQUE	48
4.1	Conditions des simulations numériques	48
4.2	Réflexions sur la thermique	49
4.3	Approche numérique de l'endommagement	51
4.4	Conclusions	58
5	COMPOSITION CHIMIQUE DES ZONES INTERFACIALES	59
5.1	Profils de concentration en profondeur en RBSp	59
5.2	Discussion sur la tenue des interfaces	65

6 CONCLUSIONS _____ 66



PARTIE 1

TESSELLE A FEUILLE D'OR

Cette partie s'attache à l'étude d'une tesselle dorée à la feuille, « tessella » en latin signifiant carreau de mosaïque. La méthode de dorure employée consiste à insérer une feuille d'or, souvent alliée avec d'autres métaux, entre deux couches de verre. L'une d'entre elles joue le rôle de support et l'autre, appelée très souvent en italien « cartellina », sert de film protecteur.

Le premier but est d'étudier les caractéristiques physico-chimiques du multicouche élaboré (cristallinité, composition chimique, état de surface, microstructure et composition chimique des interfaces, ...). Le second, est d'identifier certaines de ses caractéristiques rhéologiques à haute température (viscosité des verres, dureté de la feuille métallique) afin d'aborder la simulation numérique par éléments finis de la pré-découpe de la tesselle.

Nous dressons, tout d'abord, une analyse bibliographique sur l'origine et sur l'évolution des techniques d'élaboration des tesselles dorées à la feuille.

Nous développons ensuite, le procédé de mise en forme employé dans le cadre de notre étude qui se distingue profondément des méthodes classiquement utilisées. Les caractéristiques chimiques et microstructurales des matériaux initiaux ainsi que celles de la tesselle dorée élaborée sont également développées.

Puis, nous déterminons les propriétés rhéologiques des trois matériaux dans les gammes de températures correspondant au procédé de mise en forme.

Sur la base de ces données, une analyse par simulation numérique de l'opération de pré-découpe de la tesselle est alors effectuée. Ces apports sont très intéressants puisque très peu d'informations sont connues sur le procédé de mise en forme.

Cette partie se termine par une étude de la composition chimique des régions à proximité des interfaces. Le phénomène de diffusion des éléments constitutifs de la feuille d'or dans les substances vitreuses est expliqué. Nous discutons enfin, de la plus ou moins bonne tenue des différentes interfaces.

1 ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Origine de la feuille d'or

L'or est un métal précieux, malléable et ductile. Ces trois qualités le prédisposaient au traitement en feuille dès que l'homme l'eût découvert. Il est problématique de dater l'apparition de cette technique étant donné la rareté des premières pièces et l'incertitude sur leur datation. Il semble que les premières feuilles d'or travaillées remonteraient à la première moitié du troisième millénaire avant J.C. [Oddy, 1981]. Elles furent utilisées au départ dans la bijouterie pour recouvrir la surface d'un métal moins noble et ainsi donner l'illusion de l'or massif.

Les sources bibliographiques antiques faisant allusion à la mise en forme des feuilles d'or sont essentiellement constituées de trois textes datant du I^{er} siècle et dont certains passages figurent dans l'ouvrage de Nicolini [Nicolini, 1990]. Le premier est de Martial (livre XII, chapitre 57, p. 9-10) dans lequel il décrit le battage d'or natif sur un tas de pierre à l'aide d'un maillet de bois. Les deux autres textes sont des passages de Pline (livre XXXIII, paragraphes n°61 et 62). La malléabilité de l'or n'étant surpassée par celle d'aucun métal, cet auteur explique qu'il est donc possible de façonner l'extension de la feuille par le battage. Selon ses calculs, l'épaisseur de chaque feuille pouvait atteindre 0,40 µm par cette technique. D'autres textes ultérieurs décrivent également la manière de battre la feuille d'or. On peut citer le manuscrit *De diversis artibus* du moine artisan Théophile, écrit aux alentours de 1125. Une copie traduite en français par de l'Escalopier en 1863, a été récemment rééditée [Paleo, 2000]. Dans son chapitre *De petula auri* (livre 1, chapitre XXIII), l'auteur explique que la feuille d'or était battue avec un marteau d'aurichalque (synonyme de laiton), entre « deux parchemins grecs » faits de laine de bois, le tout étant placé dans une bourse de vélin déposée sur une pierre.

Ces textes témoignent de la pérennité de la technique du battage de l'or puisque celle-ci se pratique toujours à notre époque. Aujourd'hui, les feuilles d'or ont pour origine des lingots, ceux-ci sont fondus et alliés à d'autres métaux (argent, cuivre, platine...) en vue d'obtenir des nuances de couleur. L'alliage en fusion est coulé dans une lingotière. Le lingot obtenu est ensuite laminé et martelé sur une enclume jusqu'à obtention de l'épaisseur souhaitée pouvant atteindre aujourd'hui 0,01 µm [McGraw-Hill, 1987].

1.2 Origine des tesselles dorées

L'apparition des premières mosaïques dorées remonterait à l'Empire romain [Verità, 1996]. Une des œuvres les plus anciennes connues à ce jour est la « mosaïque des colombes » trouvée dans la villa Adriana de Tivoli et actuellement exposée aux Musées Capitolins à

Rome. La coupe dans laquelle boivent les colombes, semble être réalisée en mosaïques dorées ultra-fines (d'épaisseur 1 mm). Deux hypothèses sous-tendent l'origine exacte de cette mosaïque. Il pourrait s'agir de l'original de la célèbre mosaïque réalisée par Sosos, mosaïste de Pergame cité par Pline (livre XXXVI, paragraphe 84). Elle daterait alors de 133 avant J.C. et aurait été récupérée pour être placée à Tivoli. La seconde hypothèse, la plus probable selon Lavagne [Lavagne, 1976], consiste à penser que c'est une copie datée de 125-133 après J.C.

Il est intéressant de noter que la feuille d'or aurait déjà été employée à partir du III^{ème} siècle avant J.C., pour la décoration d'objets en verre [Newman, 1987]. Un exemple bien connu est le bol de Canosa découvert en Italie et datant de la période hellénistique (III^{ème}-I^{er} siècle avant J.C.) (Figure 1-1). Un autre bel exemple est illustré Figure 1-2. Elle représente une bouteille en verre polychrome avec des bandes dorées constituées par des feuilles d'or intercalées entre deux couches de verre incolore. Cette pièce serait datée du I^{er} siècle après J.C. [Sotheby's, 1987].



Figure 1-1 : Bol de Canosa. Feuille d'or gravée et placée entre deux couches de verre. III^{ème} siècle avant J.C. [Goldreoverre, 2002].

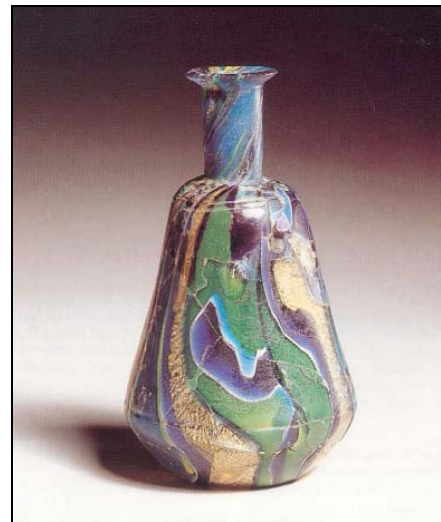


Figure 1-2 : Bouteille en verre polychrome avec des bandes de feuilles d'or. Datée aux environs du I^{er} siècle après J.C. [Sotheby's, 1987].

C'est surtout à partir du IV^{ème} siècle après J.C., lorsque Constantin décide de transférer la capitale de l'Empire romain dans la ville de Byzance (renommée alors Constantinople), que l'utilisation de mosaïques dorées connaît un développement prépondérant [Bustacchini, 1973]. Elles apparaissent essentiellement dans les églises, sur des frises murales entre les colonnes et au fond des voûtes. On retrouve ce type de décoration dans les églises de Ravenne comme celle de Saint Vital, mais aussi dans des églises d'autres régions de l'Empire où elles ont aujourd'hui presque entièrement disparus [Cutler, 1985].

Après une période de troubles intérieurs et d'attaques extérieures (VII^{ème}-VIII^{ème} siècle), les mosaïques dorées réapparaissent à Constantinople au IX^{ème} siècle, dans de nombreux édifices anciens restaurés tels que la basilique Sainte Sophie et le palais impérial.

Les mosaïques dorées n'étaient cependant pas uniquement une spécificité byzantine. Elles ont également été retrouvées dans plusieurs édifices religieux carolingiens. Dans l'église de Germiny des Prés construite en 806, le plafond de l'abside orientale est recouvert d'une mosaïque composée de tesselles dorées [Vieillard-Troiekourov, 1978]. D'autres ont aussi été découvertes dans l'église Saint Martial de Limoges et à Sainte Croix de Poitiers ... Plus tard, au XIII^{ème} siècle, avec la chute de Constantinople sous l'occupation latine, Venise a attiré de nombreux artisans verriers byzantins et grecs. C'est à cette époque que fut construite la basilique Saint Marc, particulièrement célèbre pour ses nombreuses mosaïques dorées.



Figure 1-3 : Mosaïque byzantine représentant l'Impératrice Theodora, épouse de Justinien (Ravenna, église Saint Vital, aux environs de 540 après J.C.) [Callisto, 2002].

Jusqu'à aujourd'hui, l'emploi des mosaïques dorées, pour des pavements ou pour des revêtements muraux, a subsisté. Les procédés d'élaboration ont beaucoup varié au cours des siècles, c'est ce que nous développons dans la partie suivante.

1.3 Evolution des techniques d'élaboration

A notre connaissance, la description la plus ancienne de la technique d'élaboration de tesselles dorées, est celle donnée par le moine Théophile au XII^{ème} siècle (Livre II, chapitre XV) [Paleo, 2000]. Il explique que les artisans verriers de l'époque fabriquaient des feuilles de verre transparent, de l'épaisseur d'un doigt, de la même manière que le verre à vitre (Livre II, chapitre XVII). Ils les coupaient ensuite avec un fer chaud en petits fragments carrés et les recouvraient d'une feuille d'or puis d'une couche de verre clair broyé qu'ils composaient eux-mêmes. Ils apportaient alors l'ensemble des fragments sur une table de fer, couverte de

chaux ou de cendres, puis ils les réchauffaient dans le four ayant servi à fabriquer les feuilles de verre. Verità [Verità, 1996] estime que les petits fragments n'étaient pas préparés un par un avant l'étape de réchauffage final mais plutôt sous la forme d'une plaque qui après l'ultime recuit, était découpée en petits fragments carrés.

Il faut ensuite attendre le XV^{ème}-XVI^{ème} siècle, pour que des recettes, jusque là tenues secrètes par des maîtres verriers vénitiens, soient dévoilées dans plusieurs manuscrits. Verità fait référence dans l'article précédemment cité, à celui de Florence (la date exacte n'est pas précisée) dans lequel la description suivante est donnée : « prendre un verre fin comme un verre à lunettes, couper la feuille d'or aux mêmes dimensions que le verre et appliquer du jaune d'œuf sur la feuille de métal avant de la déposer sur le verre (le jaune d'œuf jouait le rôle de colle naturelle). Ensuite, placer le verre supérieur sur l'or et mettre l'ensemble au four jusqu'à ce qu'il devienne « rouge ». Appliquer alors un fer de manière à provoquer une bonne adhésion entre les trois couches. Laisser refroidir lentement par plusieurs recuits dans un petit four. »

La technique d'élaboration de tesselle dorée la plus couramment utilisée aujourd'hui, est inspirée de la méthode ancienne et reste très artisanale [Orsoni, 2002]. Elle consiste à accoler une feuille d'or (d'épaisseur proche de 0,15 µm et de dimensions 8×8 cm généralement) sur une feuille de verre soufflé (d'épaisseur variant entre 0,1 à 1 mm et de dimensions de l'ordre de 10×10 cm) appelée « cartellina » [Farneti, 1993]. Ces deux couches sont alors recouvertes de verre fondu (bleu) d'épaisseur 5 à 10 mm. L'ensemble, supporté par une structure métallique, est chauffé à une température inférieure à la température de fusion de la feuille métallique (dans le cas de l'or pur, la T_{fusion} est égale à 1063°C). La « galette » est ensuite récupérée et écrasée afin de conférer une bonne cohésion au tricouche (Figure 1-4). La découpe en petits carreaux se fait à froid au diamant.

Une vue de dessus d'un exemple de tesselle dorée réalisée de nos jours, avec une feuille d'or de 24 carats, est représentée Figure 1-5.

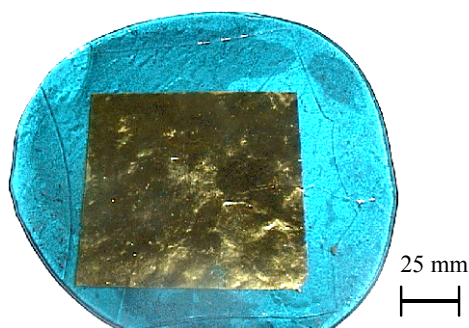


Figure 1-4 : Représentation de la « galette » écrasée utilisée actuellement pour la mise en forme de tesselles dorées. Manufacture vénitienne Orsoni.

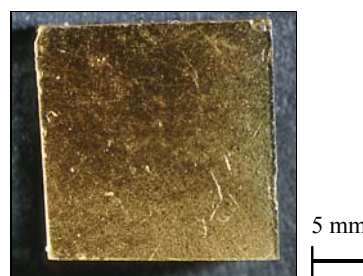


Figure 1-5 : Tesselle dorée fabriquée actuellement par la manufacture vénitienne Orsoni.

Il est intéressant de noter qu'un brevet sur une nouvelle méthode d'élaboration de tesselles dorées, a été déposé en 1999 par Bulgarelli [Bulgarelli, 1999]. Cette invention diffère du procédé traditionnellement utilisé puisqu'elle consiste à utiliser de l'« or liquide » ou de l'« or pâteux », c'est à dire une solution complexe de composés organiques et d'or pur dispersés dans un solvant organique [Groh, 1995]. Outre le fait que la feuille d'or soit remplacée par cette substance organométallique, le procédé de mise en forme lui, reste très proche de la méthode traditionnelle précédemment décrite. La solution contenant l'or métallique, fluide ou semi-fluide, est appliquée par divers moyens (pinceau, sérigraphie etc.) sur une feuille de verre qui est ensuite chauffée puis recouverte de verre en fusion. Le tricouche est à nouveau chauffé et refroidi graduellement jusqu'à la température ambiante. Aucun autre détail n'est stipulé.

L'avantage par rapport à l'emploi de la feuille d'or est essentiellement d'ordre économique puisque d'une part, le prix de revient de la dorure utilisée est moins élevé et que d'autre part, la pose du décor peut facilement être industrialisée à grande échelle.

2 PRESENTATION DE LA TESSELLE DOREE ETUDIEE ET CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE

2.1 La tesselle et sa mise en forme

2.1.1 Description générale

La tesselle dorée étudiée (Figure 1-6) provient d'une société française spécialisée dans la fabrication de mosaïque en pâte de verre. Il ne s'agit pas ici de la vraie pâte de verre, celle qui s'obtient à partir de poudres de verre placées à froid dans un moule avant d'être portées au four pour l'agglomération à chaud, donnant ainsi un objet souvent coloré et d'apparence translucide [Daum, 1984]. Le procédé d'élaboration de la matière est différent mais l'effet final produit est très proche de l'authentique pâte de verre (Figure 1-6(b)).

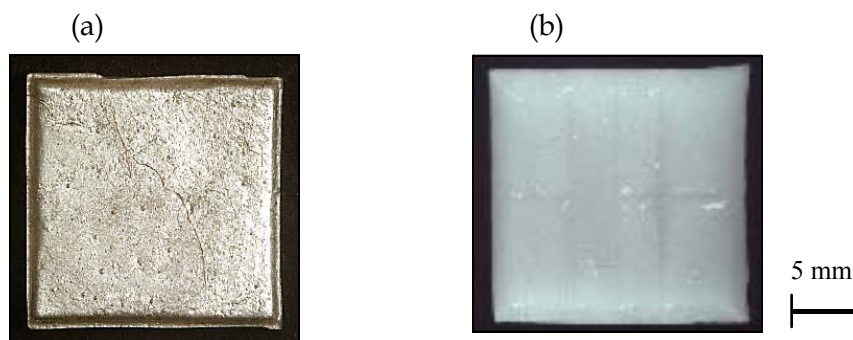


Figure 1-6 : Vue du dessus en (a) et du dessous en (b) de la tesselle dorée.

La tesselle dorée se présente sous la forme d'un tricouche (Figure 1-7). Le substrat, d'épaisseur 3,5 mm, est constitué par de la pâte de verre blanche à l'aspect translucide. Sur ce substrat repose une feuille d'or extrêmement fine (épaisseur inférieure à 1 μm) surmontée d'une pellicule de verre transparent d'épaisseur 0,3 mm. Les carreaux ont une dimension de 20x20 mm et une épaisseur de 3,8 mm.



Figure 1-7 : Représentation schématique d'un profil de la tesselle dorée.

Ce type de tesselles à « forte valeur ajoutée artistique » peut être utilisé pour diverses décorations murales en intérieur ou en extérieur : ornement de piscines, de salles de bains de luxe... Elle a beaucoup de succès en Moyen et Extrême-Orient, particulièrement pour embellir les mosquées.

2.1.2 Elaboration

Nous allons détailler les différentes étapes nécessaires à la mise en forme de la tesselle à feuille d'or. Le procédé est original, il se distingue de celui habituellement utilisé de nos jours (cf. section 1.3) mais reste également très artisanal.

Les deux substances vitreuses qui se situent de part et d'autre de la feuille métallique ont été élaborées sur le site industriel (son nom n'est pas révélé par souci de confidentialité). Les feuilles d'or, achetées en Italie, sont conditionnées en carnet de 25 feuilles carrées de 80 mm de côté et d'épaisseur exacte inconnue mais qui sera déterminée dans la suite de l'étude (cf. section 2.2.2).

La première étape consiste à fabriquer la feuille de verre transparente. Son élaboration nécessite plusieurs phases (Figure 1-8) :

- le mélange des matières premières composées par de la silice (SiO_2), du feldspath (6SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O), du carbonate et nitrate de sodium (Na_2CO_3 et NaNO_3) et du spathfluor (CaF_2).
- la fusion de ces matières premières dans un four pendant une douzaine d'heures à 1200°C.
- au terme de la fusion, la matière vitreuse en sortie de coulée est laminée au moyen de cylindres gravés de préformes (Figure 1-8 et Figure 1-9) ce qui donne naissance à des carreaux de verre transparent.

- Tesselle à feuille d'or -

- ces carreaux, après 24 heures de refroidissement, sont récupérés puis réchauffés à 1300°C dans un four particulier appelé « feeder » incliné de 10° par rapport à l'horizontal (Figure 1-10).
- le verre en fusion est ensuite versé dans le laminoir (déplacé vers le « feeder ») dont il ressort sous forme d'une feuille de verre plate de 0,3 mm d'épaisseur.

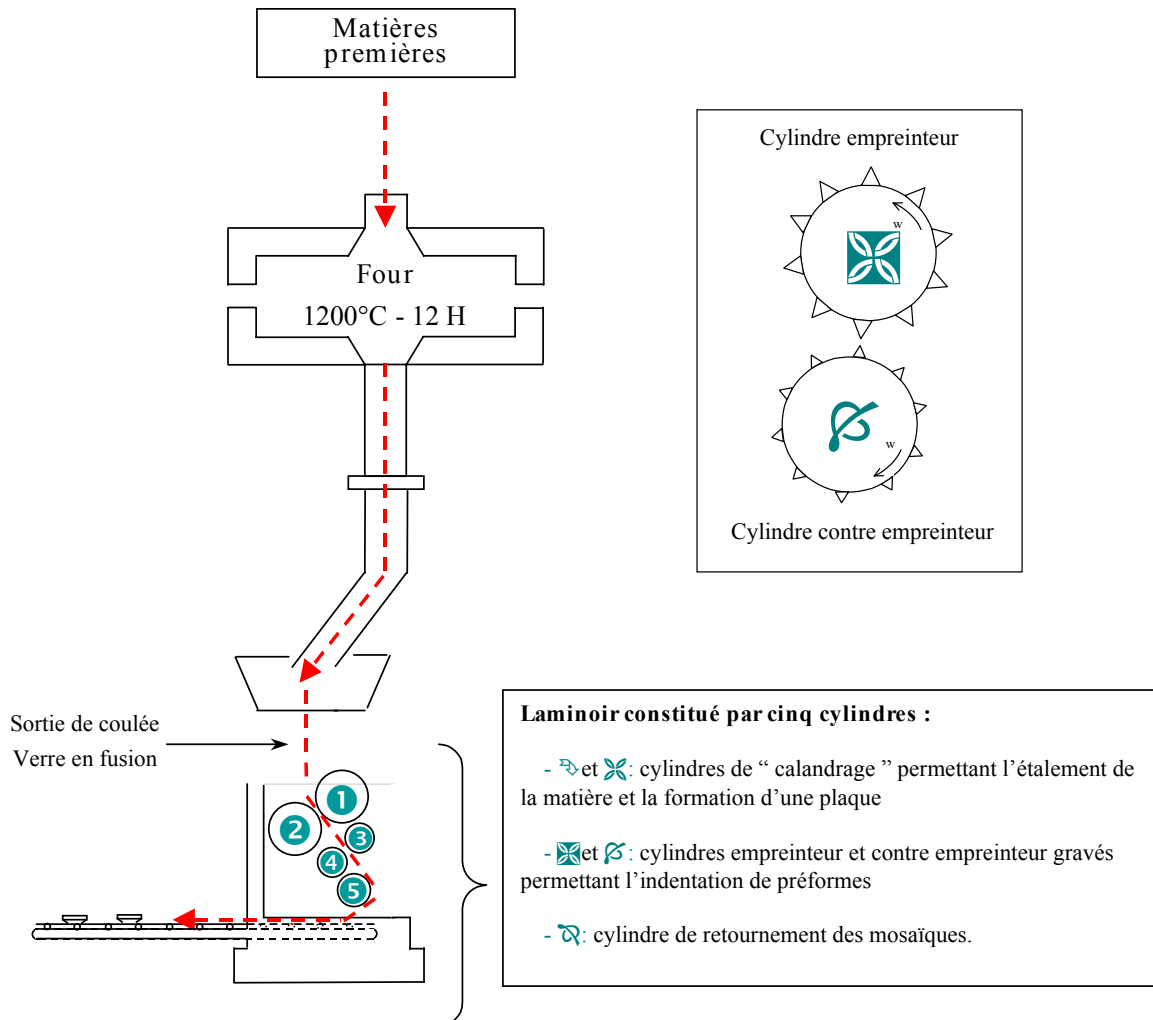


Figure 1-8 : Description schématique du procédé de fabrication de la tesselle.

- Tesselle à feuille d'or -

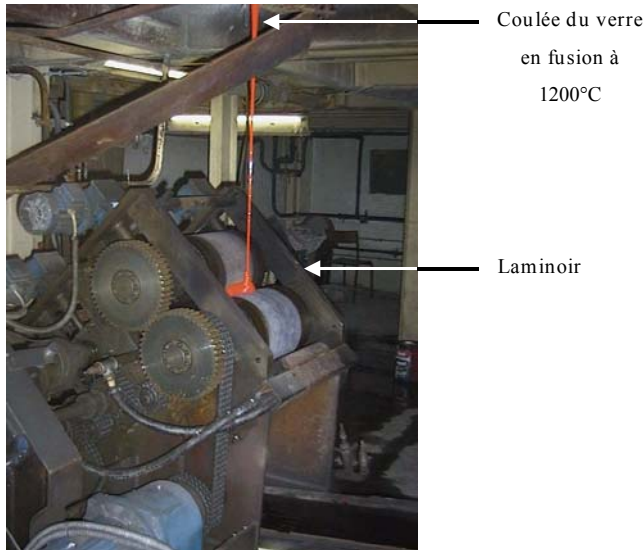


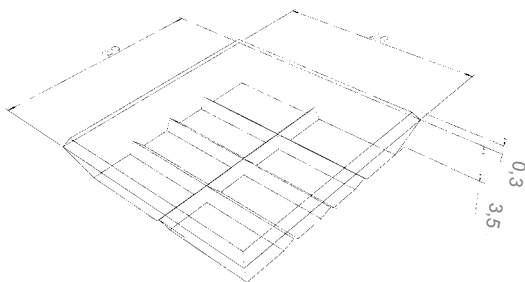
Figure 1-9 : Vue de la sortie de coulée et du laminoir.



Figure 1-10 : Vue du « feeder » servant à fabriquer la feuille de verre transparente.

Refroidie, la feuille de verre est ensuite fragmentée aléatoirement. La feuille métallique est déposée manuellement à froid sur la feuille de verre. L'ensemble bicouche feuille métallique - feuille de verre est réchauffé au chalumeau à une température voisine de 800°C et transporté à l'aide d'une pince au niveau des deux premiers cylindres du laminoir (Figure 1-9) où il est recouvert par la coulée continue de la pâte de verre blanche (substrat). Celle-ci est préparée à partir des mêmes matières premières que la feuille de verre mais en proportions différentes (nous reviendrons sur ce point au moment de la caractérisation structurale et chimique des matériaux). Le tricouche feuille de verre - feuille métallique - substrat est laminé et indenté de préformes via des gravures sur deux des cylindres (Figure 1-8). Celles qui se trouvent en dessous de la pâte de verre permettent de faciliter l'adhérence de la colle de pose des carreaux (Figure 1-11(a)). Celles observées sur les faces latérales (Figure 1-11(b)) ont permis d'amorcer la découpe du tricouche dont la séparation définitive se fait par passage sur un « tapis vibreur ». Le refroidissement de la tesselle est progressif pendant 24 heures afin de limiter les contraintes résiduelles.

(a)



(b)

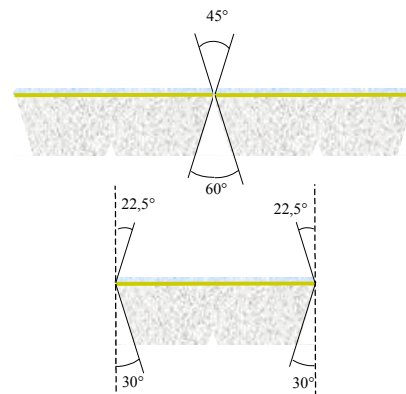


Figure 1-11 : Représentation schématique de la tesselle dorée (a) en trois dimensions et (b) en coupe. Mise en évidence des empreintes générées au cours du laminage .

2.2 Compositions structurales et chimiques des matériaux

Afin de caractériser la composition structurale du verre supérieur et de la pâte de verre, deux des trois constituants de la tesselle dorée, des analyses en DRX en géométrie Bragg Brentano ($\theta/2\theta$) ont été effectuées sur ces deux matériaux vitreux avant leur mise en forme. Des analyses en EDX couplée à des observations au MEB ont également été réalisées pour déterminer leur composition chimique ainsi que celle de la feuille métallique.

2.2.1 Analyses structurales du verre supérieur et de la pâte de verre

Une analyse par DRX a été effectuée sur la surface du verre supérieur ainsi que sur celle de la pâte de verre afin d'identifier la présence éventuelle de phases minéralogiques. Sur le diagramme de diffraction X correspondant à la pâte de verre (Figure 1-12), outre la présence d'un large « dôme » caractéristique d'un solide non cristallin, on distingue une série de pics traduisant l'existence de phases cristallisées. Tous ces pics sont attribués au fluorure de calcium ou fluorite (CaF_2) de structure cristallographique cubique à faces centrées (paramètre de maille $a=5,45 \text{ \AA}$). Aucune phase cristalline n'est par contre identifiée dans le verre supérieur (Figure 1-12).

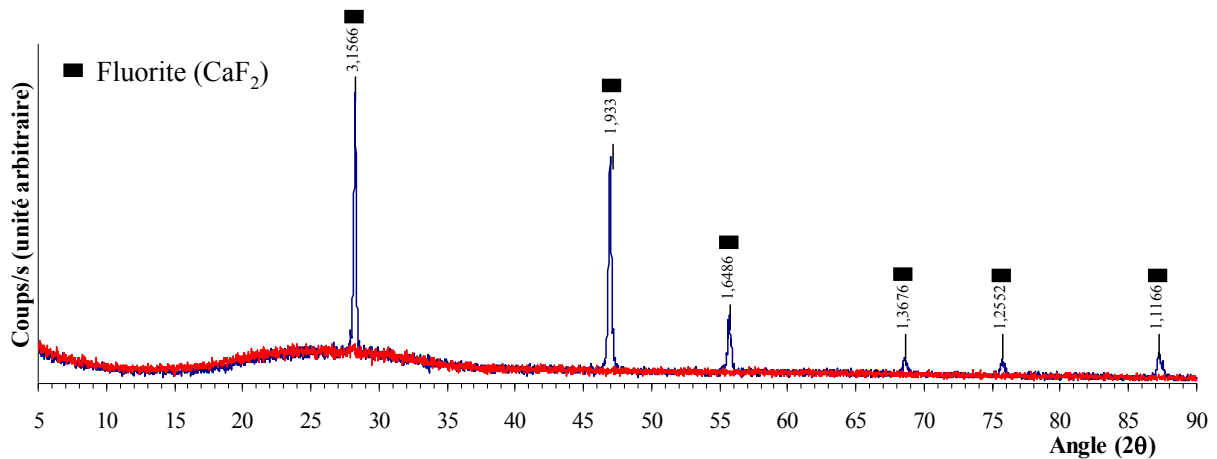


Figure 1-12 : Diagrammes de diffraction X enregistrés sur le verre supérieur (rouge) et sur le substrat en pâte de verre (bleu) de la tesselle dorée. Mise en évidence de cristaux de CaF_2 dans la pâte de verre.

Des observations au MEB en mode BSE du verre supérieur et de la pâte de verre sur des coupes transversales polies et métallisées, ont confirmé la présence de cristaux dispersés de façon hétérogène uniquement dans la pâte de verre (Figure 1-13(a)). Deux types de cristaux se distinguent très nettement (Figure 1-13(b)) : ceux qui apparaissent en blanc ont un numéro atomique moyen plus élevé que ceux en gris foncé. Les premiers ont des formes très

disparates et des tailles très diverses puisqu'elles oscillent entre quelques microns et une centaine de microns. Les seconds sont constitués par des grains dont l'extrémité est composée par des figures de croissance en forme de « bâtonnets ». Ils sont très souvent traversés par des microfissures transgranulaires.

Les compositions de ces hétérogénéités cristallines sont illustrées par la cartographie chimique d'émission X de la Figure 1-14. Les cristaux présentant un contraste très blanc sont enrichis en fluor et en calcium. Une microanalyse ponctuelle en EDX sur l'un de ces cristaux tend à prouver qu'il s'agit de CaF_2 puisqu'ils contiennent près de 67,5% de F ; 31% de Ca ; 1% de Na et 0,5% de Si (% atomique). Les autres cristaux sont très enrichis en silicium ce qui suggère qu'ils correspondent à des grains de quartz. Ceux-ci n'ont pas été mis en évidence en DRX, probablement parce qu'ils ne sont pas présents en surface (dans notre cas, la profondeur d'analyse de la DRX est de l'ordre de quelques micromètres).

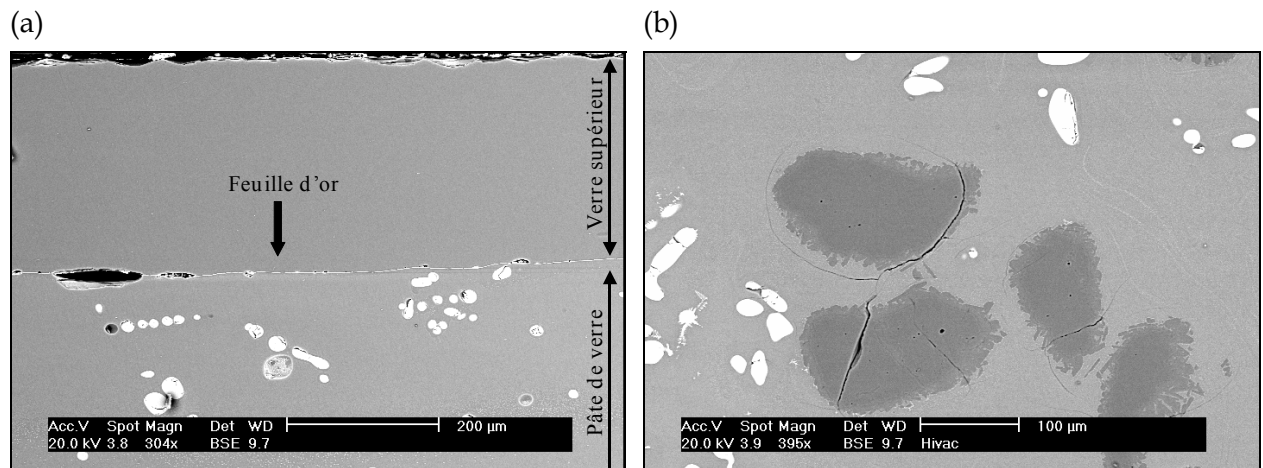
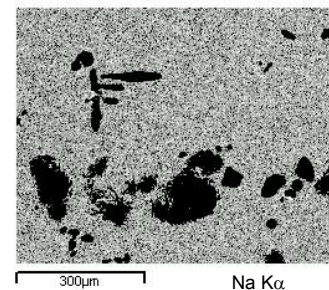


Figure 1-13 : Micrographies au MEB en mode BSE de la tesselle dorée en coupe transversale (a) présence de phases cristallisées dans la pâte de verre uniquement et (b) mise en évidence d'un endommagement par microfissuration liée au comportement thermique.



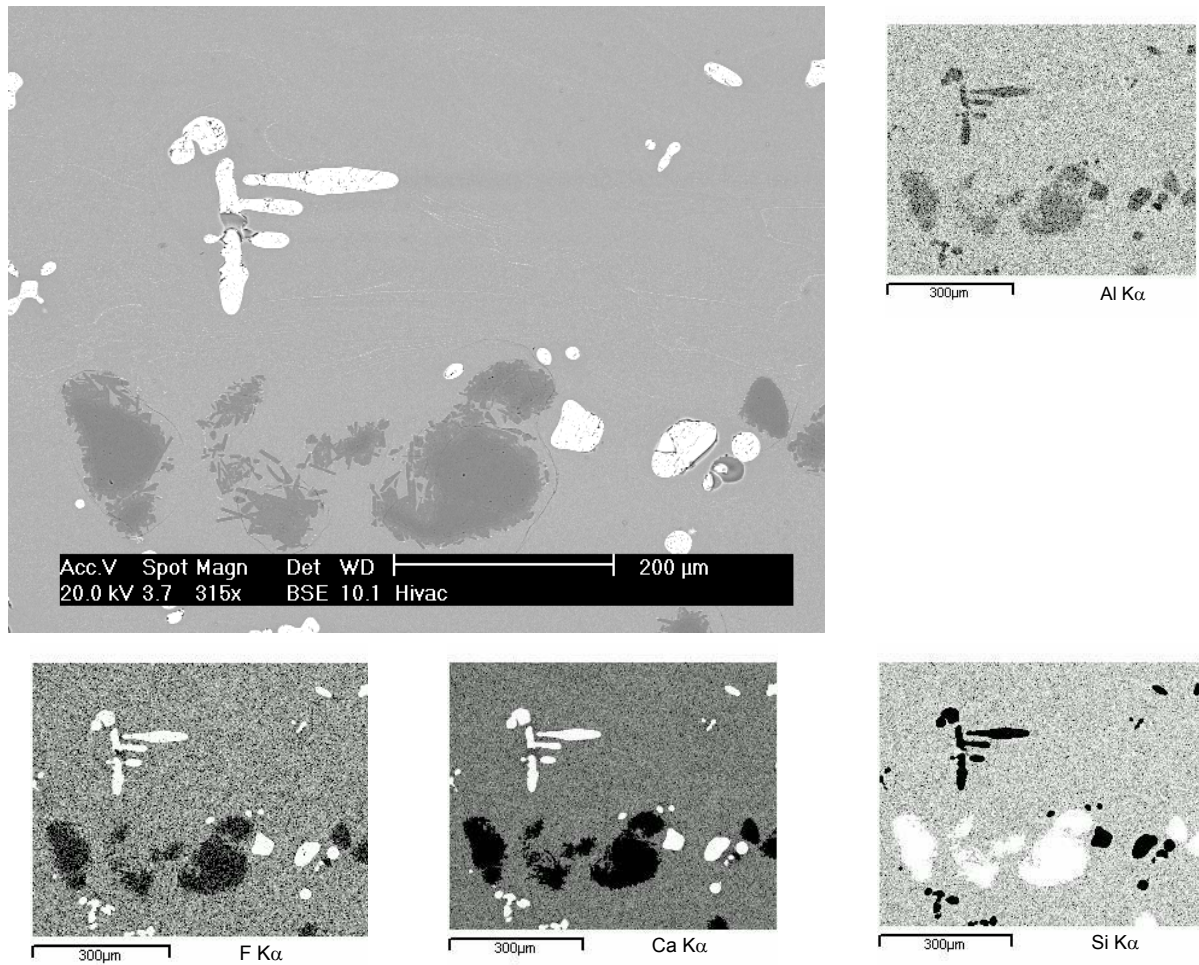


Figure 1-14 : Cartographie chimique sur une coupe transversale de la pâte de verre. Mise en évidence de grains de quartz et de CaF_2 . Analyses EDX.

Les grains de quartz sont en partie recristallisés en tridymite (une des phases cristallines de la silice dont la stabilité se situe entre 857°C et 1470°C , Figure 1-15). Les franges de microfissures observées en microscopie entre ces grains et la phase vitreuse environnante (Figure 1-13(b)) sont dues au fait qu'à 573°C , le quartz α passe à l'état de quartz β . Cette transition s'accompagne d'une augmentation du volume du quartz et la réversibilité de la réaction impose une rétraction au moment du refroidissement.

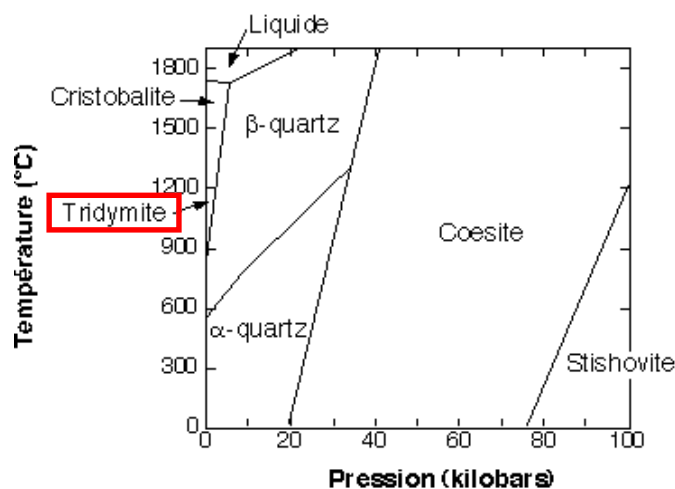


Figure 1-15 : Stabilité des polymorphes de la silice, SiO₂ [Klein, 1993].

Les microcristaux de CaF₂ qui ont précipité au moment du refroidissement [Barton, 2000], donnent un aspect opalescent à la pâte de verre. Cette opalescence est due à la diffusion de la lumière aux interfaces entre les microcristaux et la phase vitreuse environnante. La diffusion se produit à cause de la différence d'indice de réfraction entre les cristaux de CaF₂ (n=1,43) et la phase vitreuse (n=1,5).

Le pourcentage de phases cristallisées au sein de la pâte de verre a été quantifié par analyse d'images (annexe 1 - techniques expérimentales) à partir d'observations de coupes transverses en microscopie optique. L'échelle choisie est celle présentée à la Figure 1-16. Les résultats prouvent que la proportion surfacique en cristaux est faible, elle est de l'ordre de 4%.

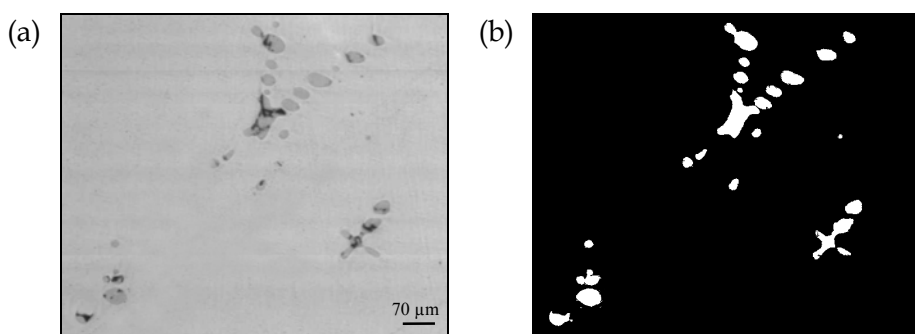


Figure 1-16 : Quantification de la proportion de phases cristallisées dans la pâte de verre par analyse d'images. (a) Image en niveaux de gris et (b) seuillage des cristaux.

2.2.2 Analyses chimiques EDX du verre supérieur, de la pâte de verre et de la feuille d'or

Les mesures en EDX de la composition chimique du verre supérieur et de la pâte de verre ont été effectuées sur des coupes transversales préalablement enrobées, polies et métallisées au carbone. Dans le cas de la feuille d'or, les mesures en EDX ont été réalisées

directement sur la surface. Les résultats correspondent à une moyenne de cinq mesures réalisées sur des zones de 500×500 µm².

□ Verre supérieur et pâte de verre

Les tableaux suivant (Tableau 1-1 et Tableau 1-2) résument les compositions chimiques des deux matériaux vitreux.

Dans le premier tableau, les concentrations sont données en pourcentage atomique élémentaire. La présence de composés d'éléments légers (oxydes, carbonates, nitrates, hydrates...) n'est pas prise en compte c'est pourquoi le bouclage (somme des concentrations des éléments analysés) est inférieur à 100%.

Concentrations en % atomique

	F	Na	Al	Si	K	Ca
Verre supérieur	4,5	9,2	1,5	26,8	0,4	3,5
Ecart-type	0,3	0,8	0,2	3,0	0,0	0,4
Pâte de verre	7,7	7,5	1,4	24,6	0,4	7,0
Ecart-type	1,0	0,8	0,2	2,9	0,1	1,0

Tableau 1-1 : Composition chimique en pourcentage élémentaire atomique du verre supérieur et de la pâte de verre. Analyses effectuées par EDX.

Dans le second tableau (Tableau 1-2), nous avons exprimé les concentrations obtenues dans le tableau précédent en pourcentage massique d'oxydes et de fluorure, en supposant que le fluor est présent uniquement sous la forme de CaF₂. Cette hypothèse est peu probable dans le cas du verre supérieur, puisque les données de microscopie et de DRX n'ont pas montré de cristallisation de CaF₂.

Concentrations en % massique

	CaF ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO
Verre supérieur	« 7,9 »	12,8	3,4	72,0	0,8	3,1
Pâte de verre	13,2	10,2	3,1	64,9	0,8	7,8

Tableau 1-2 : Composition chimique en pourcentage massique d'oxydes et de fluorure du verre supérieur et de la pâte de verre. Analyses effectuées par EDX.

Le verre supérieur et la pâte de verre sont de type fluoro-sodo-calcique. Les mêmes éléments sont détectés dans les deux matériaux vitreux : F, Na, Al, Si, K et Ca. Ils contiennent entre 10,2 et 12,8% de Na₂O ; 3,1 et 3,4% de Al₂O₃ ; 64,9 et 72% de SiO₂ et 0,8% de K₂O.

Mais les teneurs sont différentes en ce qui concerne le fluor et le calcium. Les teneurs en CaF_2 et CaO sont plus réduites dans le verre supérieur (7,9% de CaF_2 et 3,1% de CaO dans le verre supérieur contre 13,2% de CaF_2 et 7,8% de CaO dans la pâte de verre).

Le fait que les deux matériaux vitreux aient des compositions chimiques différentes en fluor et en calcium permet de justifier la présence de cristaux de CaF_2 au sein de la pâte de verre et leur absence dans le verre supérieur. En effet, la nucléation et la croissance de cette phase cristallisée est corrélée au dépassement du seuil de solubilité de CaF_2 dans la phase vitreuse.

Très peu d'études existent dans la littérature sur les processus de cristallisation de CaF_2 au sein d'une phase vitreuse silicatée. Des auteurs tels que McMillan ou encore Lyng *et al.* [McMillan, 1964 ; Lyng, 1970] suggèrent que la cristallisation se produit pour une teneur en fluor comprise entre 2,5 et 4% massique. Ce seuil peut varier d'une phase vitreuse à une autre selon sa composition chimique globale. Dans notre cas, la quantité de fluor dans le verre supérieur avoisine les 4% massique. On se situe donc en extrême limite du seuil de cristallisation avancé par Mc Millan et Lyng *et al.*, ce qui tend à confirmer le fait qu'il n'y ait pas de précipités de cristaux.

Il est intéressant de considérer comment le fluor prend part à la structure du réseau vitreux. L'ion fluor F^- a un rayon de 1,36 Å très proche en taille de celui de l'ion oxygène O^{2-} (1,40 Å). L'ion fluor peut donc se placer en substitution d'un ion oxygène ce qui a pour conséquence le remplacement de liaisons $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ par des liaisons $\equiv\text{Si-F}$ [McMillan, 1964].

L'absence de grains de quartz au sein du verre supérieur vient du fait, que pour garantir sa transparence, cette couche vitreuse ait été élaborée à partir d'un produit préalablement fritté c'est à dire ayant déjà subi une première fusion (*cf.* section 2.1.2). Nous pensons, sans que cette hypothèse ait été confirmée par l'industriel, qu'un apport volontaire de grains de quartz a également été effectué au mélange vitreux composant la pâte de verre, afin de rendre cette base encore plus opalescente.

□ Feuille d'or

La composition chimique de la feuille métallique est donnée dans le Tableau 1-3. La feuille d'or contient 48,1% d'or et 51,9% d'argent (pourcentages massiques). C'est donc approximativement, à 2% massique près, une feuille d'or de 12 carats (100% d'or fin correspondant à 24 carats) ce qui explique qu'elle ait une couleur jaune pâle.

Concentrations en % atomique

Au	Ag
----	----

Concentrations en % massique

Au	Ag
----	----

Feuille d'or	33,6	66,4
Ecart-type	0,5	0,5

Feuille d'or	48,1	51,9
Ecart-type	0,5	0,5

Tableau 1-3 : Composition chimique de la feuille métallique. Analyses effectuées par EDX.

L'épaisseur exacte de la feuille métallique n'étant pas déterminée, nous avons décidé connaissant désormais sa composition chimique, de l'estimer par pesée. La balance utilisée est de type Sartorius, sa précision est de l'ordre du microgramme.

Plusieurs mesures effectuées sur les feuilles d'or originales de dimensions 80×80 mm montrent qu'en moyenne une feuille pèse 0,025 g. En utilisant une loi des mélanges classique pour estimer la densité de l'alliage or - argent égale à $14,7 \text{ g.cm}^{-3}$ ($48,1\% \times 19,3 \text{ g.cm}^{-3} + 51,9\% \times 10,5 \text{ g.cm}^{-3}$), il en a été déduit une épaisseur de la feuille métallique de $0,26 \mu\text{m}$.

2.3 Description microscopique de la tesselle élaborée

2.3.1 Etats de surface

Des observations en microscopie optique en lumière réfléchie et transmise ont été effectuées sur les surfaces des carreaux. Les observations en lumière transmise nécessitent une préparation de la tesselle afin que la lumière puisse la traverser. Nous avons éliminé plus de 2,5 mm de pâte de verre par polissage à l'aide d'un disque d'oxyde de zirconium.

Les micrographies réalisées révèlent l'occurrence de nombreux plis particulièrement visibles en lumière réfléchie (Figure 1-17) ainsi qu'une fissuration importante de la feuille métallique (zones brillantes de la Figure 1-18). La largeur des fissures est très variable, elle s'échelonne entre quelques microns et une centaine de microns. Les zones légèrement floues observées sur la Figure 1-17 correspondent à des petites bulles emprisonnées dans le verre supérieur. Elles se sont formées au cours de la fusion, où normalement l'air incorporé dans le mélange visqueux est éliminé (phénomène de dégazage).

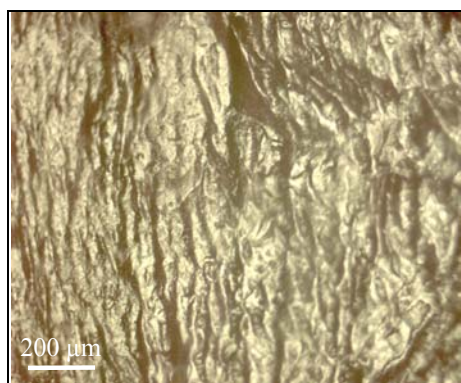


Figure 1-17 : Micrographie optique en lumière directe réfléchie de la surface de la tesselle dorée.

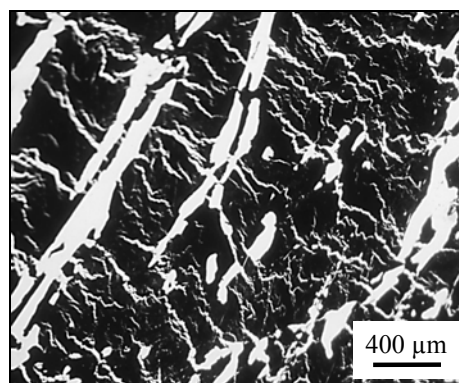


Figure 1-18 : Micrographie optique en lumière directe transmise de la surface de la tesselle dorée.

Dans un cas particulier, un changement de couleur de la feuille métallique a été décelé sur une tesselle : des traces de corrosion orangées ont été relevées le long de certains bords, aux endroits où une partie de la feuille de verre a disparu (Figure 1-19). Cet endommagement a probablement pour origine une décohésion de la feuille de verre au moment de la découpe sur le « tapis vibreur » (cassure aléatoire liée au comportement fragile du verre).

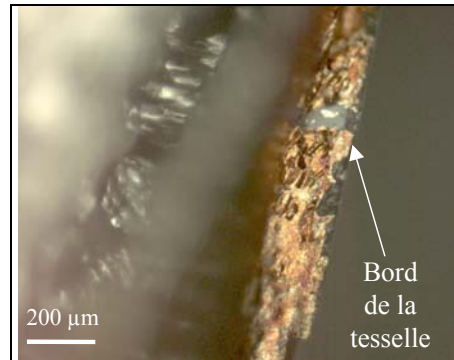


Figure 1-19 : Micrographie optique en lumière directe réfléchiée révélant des traces de corrosion de la feuille métallique sur les bords des carreaux.

Afin d'identifier l'origine de cette corrosion, des analyses ont été menées en ToF-SIMS (annexe 1 - techniques expérimentales). Etant donné que les bordures du carreau ne représentent pas une surface suffisante pour être analysée ($120 \times 120 \mu\text{m}^2$ au minimum sont nécessaires), nous avons travaillé sur une autre zone située en surface d'une tesselle présentant le même type de défaut de recouvrement en verre transparent.

Comme le montre la Figure 1-20(a), une partie de la feuille métallique se retrouve sans verre protecteur, à l'air libre. Dans ce cas, l'origine de ce défaut est liée d'une part à un décalage de la feuille métallique, au moment de son dépôt sur la feuille de verre transparente et d'autre part, au fait que l'apport, à l'entrée du laminoir, du bicouche feuille métallique - feuille de verre est réalisé manuellement. Il est donc presque impossible de réussir à faire coïncider les bords du bicouche avec les préformes permettant d'amorcer la découpe. En conséquence, il manque très souvent aux extrémités, une partie du décor doré sur les tesselles laminées.

Ce type de carreau constitue un très bon exemple pour caractériser la nature de la corrosion de la feuille métallique. L'altération se matérialise par un voile de couleur variant entre le violet, le noir (Figure 1-20(b)) ou l'orangé (Figure 1-20(c)).

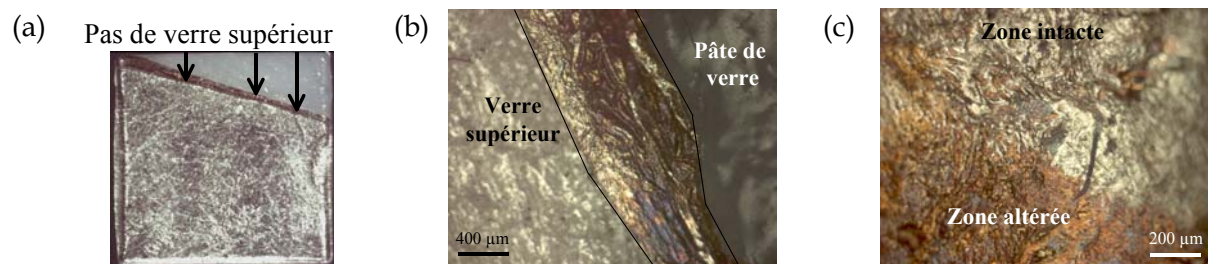


Figure 1-20 : (a) macrographie du carreau ayant servi à l'analyse en ToF-SIMS de la feuille métallique

corrodée, (b) et (c) micrographies optiques en lumière directe réfléchie de la surface présentée en (a).

Les résultats des analyses en ToF-SIMS révèlent incontestablement la présence plus importante de soufre et de SO_3^- et SO_4H^- sur la zone altérée orangée que sur la zone intacte (Figure 1-21). Afin de mieux illustrer cette particularité, les proportions relatives en S^- , O_2^- et divers composés du soufre (SO^- , SO_2^- , SO_3^- et SO_4H^-) ont été tracés sur ces deux zones sous la forme d'un histogramme (Figure 1-22). Les intensités ont été normalisées de la même façon pour chaque zone par rapport à la somme des divers constituants pris en compte.

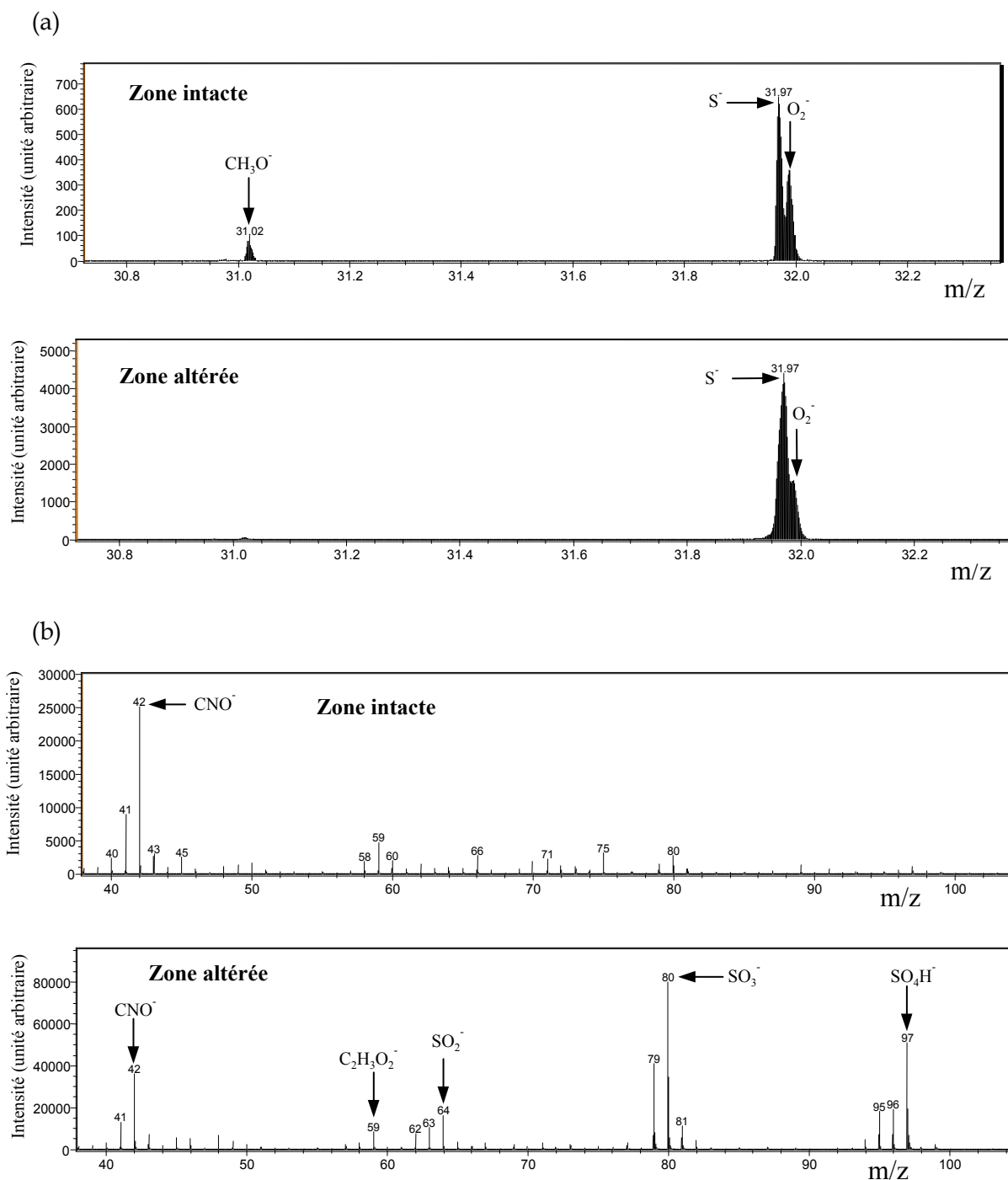


Figure 1-21 : Spectres ToF-SIMS de la feuille métallique en ions négatifs sur une zone intacte et sur une zone présentant un voile de corrosion orangé. (a) m/z compris entre 30,75 et 32,35 Da et (b) m/z

compris entre 38 et 104 Da.

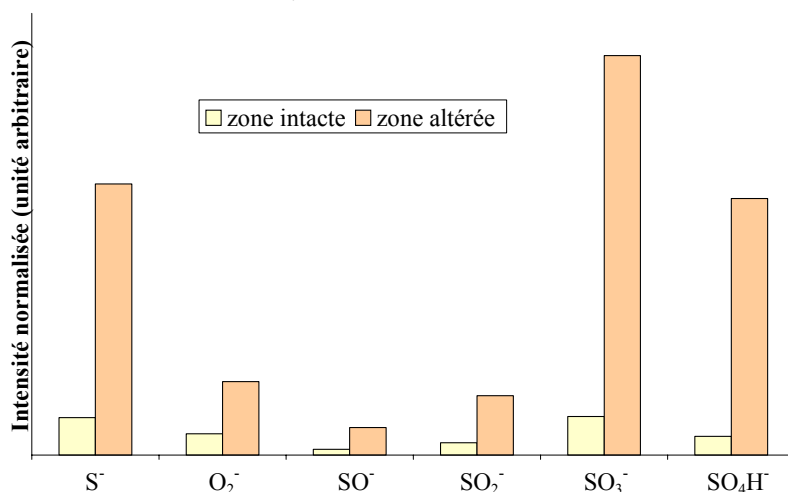


Figure 1-22 : Comparaison des proportions relatives en S⁻, O₂⁻, SO⁻, SO₂⁻, SO₃⁻ et SO₄H⁻ en extrême surface d'une feuille métallique sur une zone corrodée et intacte. Analyses effectuées par ToF-SIMS.

La présence plus importante de composés azotés (CNO⁻, NH₄⁺) sur la zone corrodée que sur la zone intacte, peut également être signalée.

Nous en déduisons que la corrosion provient essentiellement du soufre présent dans l'atmosphère à l'état gazeux (SO₂ et SO₄). Il est bien connu que l'argent à la différence de l'or, se combine facilement avec cet élément même à froid [Pascal, 1963 ; Hackspill, 1968]. Néanmoins, il n'a pas été possible d'identifier la présence de sulfure d'argent bien que des analyses en DRX aient aussi été entreprises.

La couleur fluctuante du voile de corrosion, passant de l'orangé au noir, s'explique par une différence d'épaisseur de couche altérée.

2.3.2 Interfaces

Les observations des interfaces ont été effectuées au MEB sur des coupes transverses de tesselles préalablement enrobées, découpées à la scie à fil diamantée, polies et métallisées au carbone. Il convient de préciser que le découpage à la scie à fil induit certainement une légère décohésion de l'interface. Un autre artefact lié à cette méthode de préparation des échantillons est également à prendre en compte, il s'agit du polissage qui génère un étalement de la feuille métallique sur les deux substances vitreuses adjacentes. La feuille métallique observée sous la forme d'un liseré très fin brillant sur les micrographies en mode BSE de la Figure 1-23, est donc sensiblement plus épaisse qu'elle ne l'est réellement.

Les interfaces « feuille métallique - feuille de verre » et « feuille métallique - substrat » se révèlent très poreuses, de nombreuses microbulles apparaissent principalement du côté « feuille métallique - feuille de verre » (Figure 1-23 (a)). Le procédé de mise en forme de la

tesselle génère des interfaces assez rugueuses, cette rugosité pouvant être accentuée par la proximité des cristaux de CaF_2 (Figure 1-23 (b)). Une microfissuration de la feuille métallique apparaît, comme nous l'avons observée précédemment sur les surfaces (Figure 1-18).

Il est remarquable de souligner sur la Figure 1-23(a), la présence d'une grosse bulle de diamètre $50\ \mu\text{m}$ au sein de la pâte de verre. Il est possible également que celle-ci corresponde à l'arrachement d'un cristal puisque nous avons très rarement observé une hétérogénéité structurale d'une telle forme.

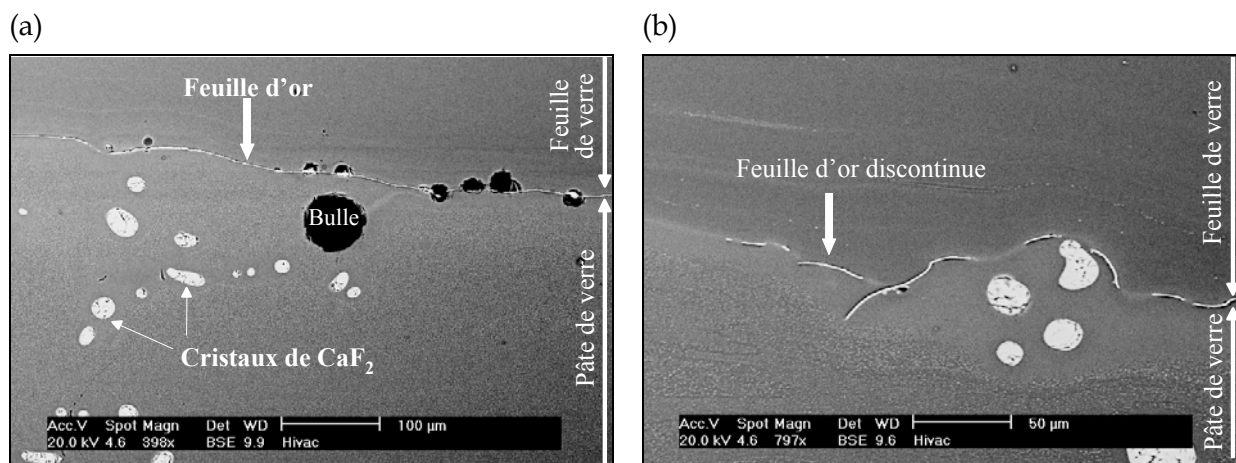


Figure 1-23 : Micrographies au MEB en mode BSE de tesselles en coupe transversale. Mise en évidence de la rugosité et de la porosité des interfaces.

L'observation à l'échelle microscopique des interfaces a dévoilé que la feuille métallique affleure à l'air libre sur les extrémités de la tesselle (Figure 1-24). La micrographie MEB en mode BSE de la Figure 1-25, réalisée directement sur la face latérale brute d'une tesselle, révèle également très nettement le contact de la feuille métallique avec le milieu extérieur.

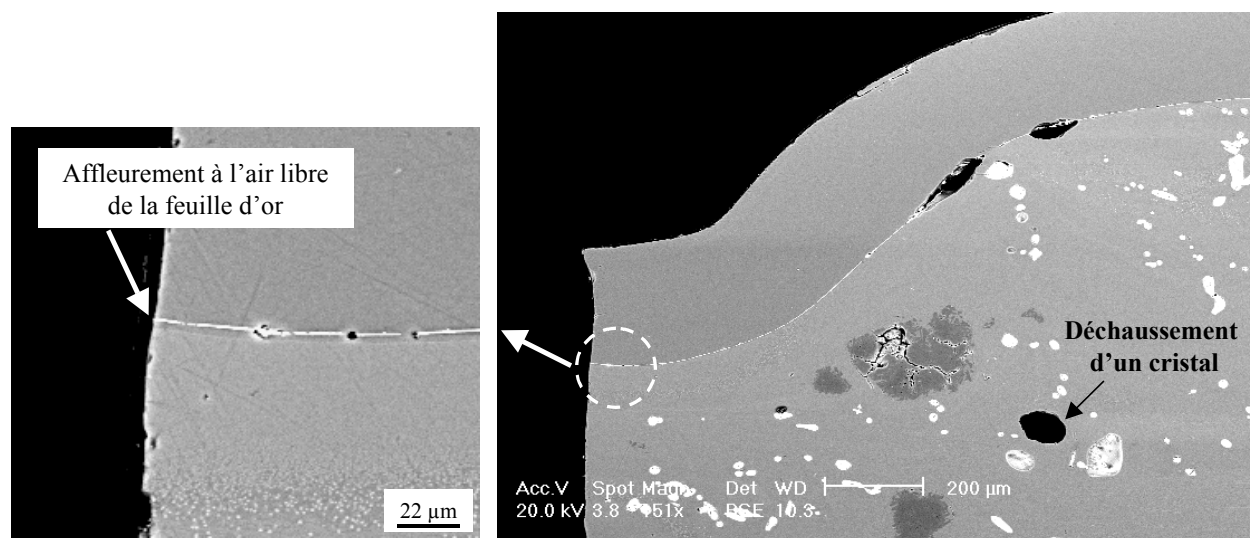


Figure 1-24 : Micrographies au MEB en mode BSE sur des coupes transversales de tesselles.

Affleurement à l'air libre de la feuille métallique.

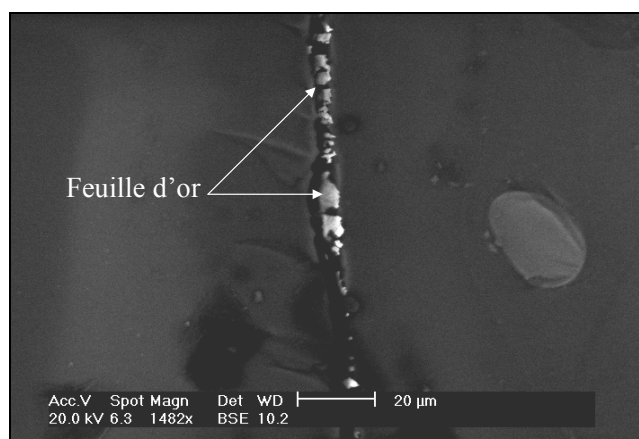


Figure 1-25 : Micrographie au MEB en mode BSE sur une face latérale brute d'une tesselle. Affleurement de la feuille métallique aux extrémités de la tesselle.

L'affleurement de la feuille métallique aux extrémités des tesselles est un constat important puisque intuitivement nous aurions pu penser que la bi-indentation effectuée au cours du passage entre les cylindres empreinteur et contre empreinteur (*cf.* Figure 1-11(b)) provoquerait, en bordure des tesselles, un amincissement total de la feuille métallique ou sa fragmentation. Dans les deux cas, elle aurait ainsi été recouverte par les deux substances vitreuses. Ceci aurait nécessairement impliqué que la consistance de la feuille métallique soit inférieure à la viscosité des matériaux vitreux. Nous étudierons ce point en détail à la section 3.3.2.

Signalons une expérience simple qui a été effectuée afin de confirmer par un critère « chimique », l'affleurement de la feuille métallique sur les bords : quelques tesselles ont été plongées dans un bain d'eau régale. L'eau régale composée d'un mélange d'acide chlorhydrique (30 ml) et d'acide nitrique (10 ml) est une solution à fort pouvoir oxydant qui convient particulièrement à l'oxydation de l'or et de l'argent. Elle combine l'action oxydante de l'acide nitrique à l'action complexante du chlore. L'eau régale attaque également le verre mais la cinétique de réaction, dans ce cas, est plus lente.

Les résultats ont montré que la feuille métallique avait complètement disparu en 24 heures.

2.4 Conclusions

Les données de la DRX et de la microscopie ont montré que la pâte de verre est non homogène puisqu'elle contient deux phases cristallines : des cristaux de quartz non fondus en cours de recristallisation en tridymite ainsi que des cristaux de bi-fluorure de calcium qui se sont formés au moment du refroidissement. Ces hétérogénéités ne sont, par contre, pas observées dans le verre supérieur.

La mesure des compositions chimiques en EDX a permis de mettre en évidence que les éléments Na, Al, Si et K sont présents dans des proportions sensiblement identiques dans les deux matériaux vitreux constituant la tesselle dorée. Ces derniers se distinguent par contre par leurs teneurs en fluor et en calcium : ces deux éléments sont moins importants dans le verre supérieur que dans la pâte de verre. Cette différence permet de justifier l'absence de précipités de CaF₂ dans le verre supérieur et par suite sa transparence.

L'analyse en EDX de la feuille métallique a montré qu'elle est en fait constituée d'un alliage d'or et d'argent contenant en masse 48,1% d'or et 51,9% d'argent.

La surface de la tesselle laisse apparaître d'une part de multiples plis de la feuille métallique et d'autre part de nombreuses fissures liées à son extrême finesse (0,26 µm d'épaisseur). Nous avons constaté localement des traces de corrosion de la feuille métallique en bordure d'une tesselle présentant un défaut de recouvrement en verre supérieur. L'analyse en ToF-SIMS de cette altération a révélé qu'elle était principalement liée à la présence de soufre.

Les observations des interfaces ont révélé qu'elles étaient rugueuses. De nombreux microvides entraînant des défauts d'adhésion apparaissent essentiellement dans le plan de l'interface « feuille métallique - feuille de verre ». L'affleurement de la feuille métallique à l'air libre aux extrémités des tesselles est également mis en évidence, ce qui ne semblait pas forcément évident au départ compte tenu du procédé de mise en forme.

3 CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DES TROIS CONSTITUANTS A HAUTE TEMPERATURE

3.1 Détermination des températures de mise en forme

Plusieurs mesures de températures ont été réalisées à l'aide d'un pyromètre infra-rouge sur le site de production. Ce type d'instrument est couramment employé pour déterminer sans contact avec la matière la température de surface d'un verre au cours de sa mise en forme [Lappe, 1997]. Le principe de la pyrométrie optique est brièvement développé en annexe 1 - techniques expérimentales.

Les températures mesurées à diverses étapes de la mise en forme (Figure 1-26) sont résumées dans le Tableau 1-4. Les points n°①, n°②, n°③, n°④ et n°⑤ correspondent à des mesures effectuées sur la pâte de verre. Les températures de la feuille de verre n'ont pu être déterminées puisqu'elle se trouve du côté des trois cylindres inférieurs (n°②, n°④ et n°⑤ - cf.

Figure 1-8), non accessible depuis l'extérieur du laminoir. La température au point n°⑥ est par contre obtenue par une visée sur le dessus de la tesselle, autrement dit sur la feuille de verre.

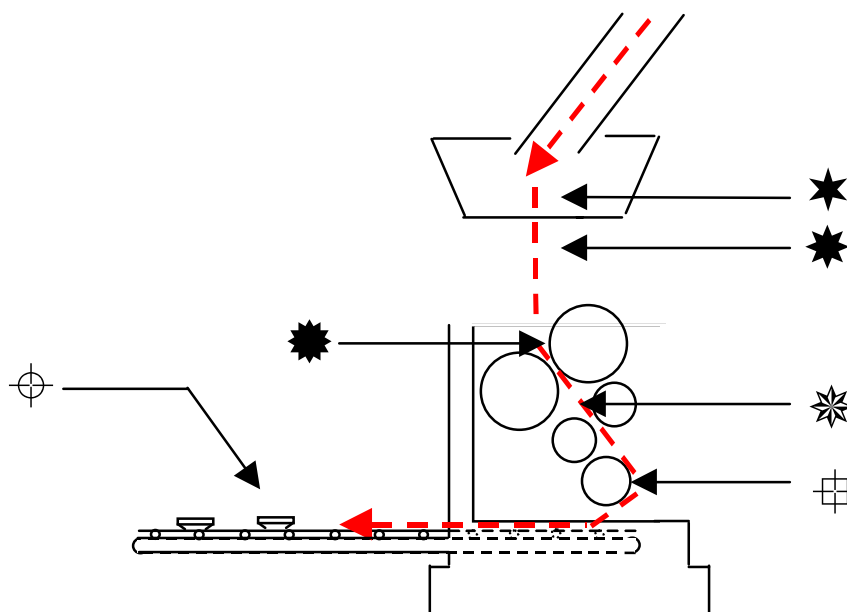


Figure 1-26 : Localisation des points de mesures de températures réalisés au cours de la mise en forme.

	Températures mesurées (°C)
Sortie du four ①	1045°C
Coulée ②	970°C
Entrée des cylindres de calandrage ③	1000°C
Entrée des cylindres empreinteur - contre empreinteur ④	840°C
Entrée sur le cylindre de retournement ⑤	750°C
Tapis d'acheminement des tesselles vers les zones de refroidissement contrôlé ⑥	285°C

Tableau 1-4 : Tableau récapitulatif des mesures de températures réalisées sur le site de production au cours de la mise en forme de la tesselle. Mesures effectuées par pyrométrie optique.

Ces résultats démontrent que la pré-découpe de la tesselle s'effectue à une température de la pâte de verre comprise entre 750°C et 840°C. C'est donc autour de cette gamme de températures que les essais d'indentation permettant de déterminer la viscosité vont être appliqués.

Il est intéressant de remarquer que la température en sortie de coulée est inférieure de 30°C à celle existant à l'entrée des deux premiers cylindres. Ce phénomène peut être lié au refroidissement rapide de la surface de la matière au contact de l'air lorsque celle-ci sort du

four. Lorsqu'elle arrive ensuite à l'entrée d'emprise des deux premiers cylindres, un bourrelet se forme ce qui explique le léger réchauffement (Figure 1-27).

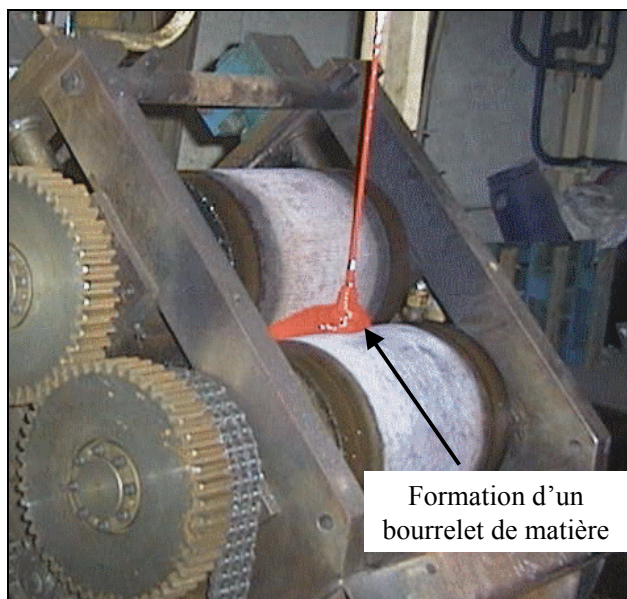


Figure 1-27 : Mise en évidence du bourrelet de matière à l'entrée des deux premiers cylindres.

3.2 Détermination de la viscosité du verre supérieur et de la pâte de verre

3.2.1 Introduction

Nous avons développé au laboratoire un essai d'indentation à haute température afin de déterminer les viscosités du verre transparent et de la pâte de verre. Ce type d'étude a déjà été entrepris depuis les années 60 [Heynes, 1961 ; Douglas, 1965 ; Cseh, 1997 ; Cseh, 1998]. Ces travaux ont tous été effectués à force d'indentation constante. La régulation en force de l'indenteur étant impossible sur la presse permettant de piloter les essais, nous proposons une nouvelle approche qui consiste à appliquer une vitesse de pénétration constante. La méthode consiste à mesurer l'évolution de courbes d'indentation Force-Déplacement et à partir d'une interprétation théorique, à remonter à une valeur de la viscosité.

Il existe diverses autres méthodes pour mesurer la viscosité d'un matériau vitreux. Etant donné qu'elle dépend très fortement de la température, plusieurs moyens expérimentaux radicalement différents, sont utilisés [Scholze, 1980 ; Zarzycki, 1982]. Nous allons citer ceux qui sont les plus fréquemment appliqués. Pour les viscosités élevées (comprises entre 10^6 et 10^{14} Pa.s), le viscosimètre à allongement de fibre est utilisé. Pour les viscosités intermédiaires (comprises entre 10^5 et 10^8 Pa.s), il est possible d'effectuer des mesures de déformation d'un petit cylindre en verre, en fonction d'une contrainte imposée entre deux plateaux parallèles [Fontana, 1969]. Enfin, pour les viscosités plus faibles (comprises entre 10^2 et 10^6 Pa.s), le

viscosimètre à cylindres tournants peut être employé. Le principe consiste à mesurer le couple qui s'exerce sur un cylindre plongé dans du verre fondu contenu dans un creuset animé d'un mouvement de rotation.

3.2.2 Description du dispositif expérimental et de la procédure d'essai

La Figure 1-28 représente le dispositif expérimental mis en place au laboratoire. Il est composé par :

- un moule en acier inoxydable, de diamètre intérieur 56 mm et de hauteur 70 mm. Les déperditions thermiques par conduction et par rayonnement sont minimisées par utilisation d'un tube en alumine et d'une rondelle isolante placée sous le moule.
- un four de diamètre intérieur 100 mm et de hauteur 270 mm. La fusion de la matière vitreuse s'effectue par les enroulements chauffants (puissance de 5600 kW). La régulation du four est faite à l'aide d'un thermocouple chromel - alumel situé sur le fond extérieur du moule.
- une aiguille en acier inoxydable, de longueur 200 mm et de diamètre 6 mm (cette géométrie a été adoptée pour résister au flambage). Elle se termine par l'indenteur de forme hémisphérique et de rayon 3 mm. Sa position est excentrée de 10 mm par rapport à l'axe de la machine ce qui présente l'intérêt, par rotations successives de l'aiguille, d'effectuer plusieurs mesures à la même température et à différents endroits non perturbés par les essais précédents (Figure 1-29). Un thermocouple type chromel - alumel est introduit à l'intérieur de l'aiguille jusqu'à son extrémité. A la fin de chaque essai, la surface de l'indenteur est nettoyée afin que la géométrie du contact soit toujours identique. Le nettoyage se fait par trempe du verre « collé » sur les parois de l'aiguille et parfois également par polissage de l'aiguille.
- une machine de traction - compression hydraulique Instron 1341. La force d'indentation est mesurée à l'aide d'une cellule de forces de 100 N ou de 2,5 kN.

(a)

(b)

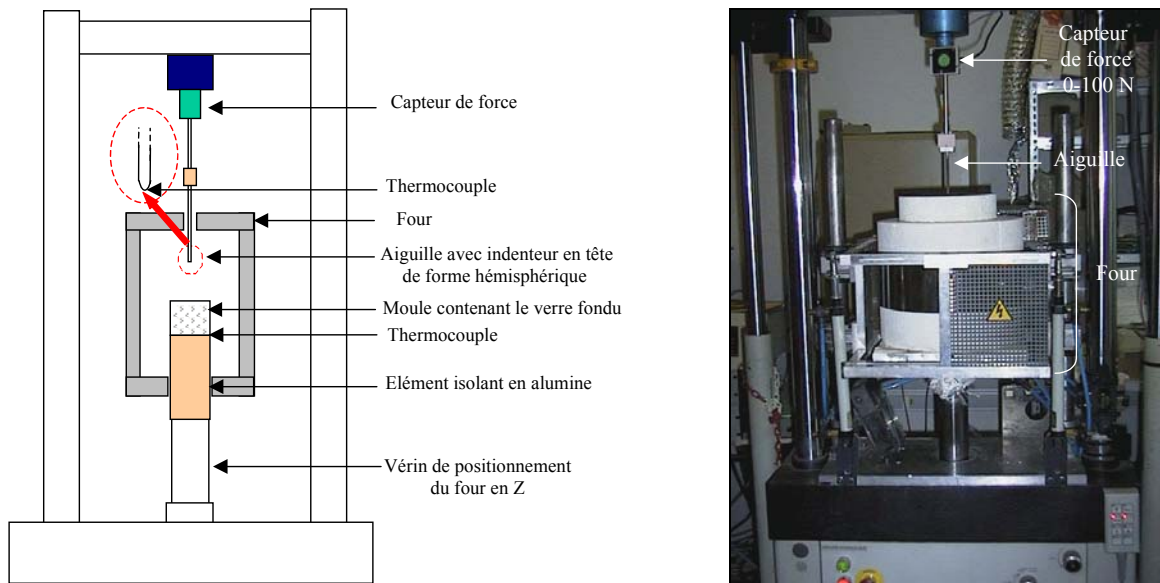


Figure 1-28 : Montage expérimental de l'essai d'indentation à haute température (a) représentation schématique et (b) photographie du montage sur la presse.

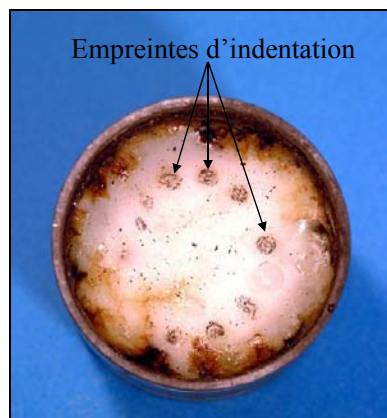


Figure 1-29 : Vue de dessus d'un moule effectuée après une série d'indentations sur la pâte de verre à 900°C. Les colorations sur les bords sont liées à la migration lors du traitement thermique d'éléments colorants (fer, chrome ...) venant du moule dans la pâte de verre.

Au préalable, les moules sont remplis en sortie de coulée sur le site industriel et refroidis à température ambiante.

Au moment de l'essai, le verre solide est amené à la température souhaitée et maintenu à cette température pendant au moins 30 min afin d'homogénéiser la température dans le moule. Néanmoins, l'existence d'un gradient thermique dans le moule a été constaté, il est de l'ordre de $1^{\circ}\text{C}.\text{mm}^{-1}$ (calculé à partir de la différence de température entre le haut et le bas du moule) et est dû à un mouvement de convection à l'intérieur du four qui provoque une élévation de température dans la partie supérieure. Ce gradient thermique n'est pas gênant puisque pour des raisons qui sont développées à la section suivante (3.2.3), l'aiguille n'est enfoncée que sur le premier millimètre de matière. La température sur ce premier millimètre de profondeur est donc la température effective de l'essai. Elle est contrôlée avant chaque

essai à l'aide d'un thermocouple chromel - alumel (précision $\pm 2,5^{\circ}\text{C}$) qui est plongé en surface du bain à travers un orifice très petit sans ouverture du four. La variation de température acceptée par rapport à la température fixée est de $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

L'aiguille est ensuite descendue dans le four et approchée de la surface du bain. L'essai d'indentation est réalisé lorsque la température en tête de l'indenteur, mesurée grâce au thermocouple placé dans l'aiguille, est identique à celle de la surface du bain. La vitesse de pénétration de l'aiguille est égale à $6 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

3.2.3 Calcul de la viscosité à partir des essais

Il est généralement admis que le verre fondu a un comportement newtonien, autrement dit, dans le cas où le milieu est sollicité longitudinalement, la viscosité η du verre peut être décrite par la relation suivante [Zarzycki, 1982] :

$$\eta = \frac{\sigma}{3\dot{\varepsilon}}$$

où σ est la contrainte uniaxiale et $\dot{\varepsilon}$ la vitesse de déformation.

Pour un fluide newtonien, la relation entre la contrainte et la vitesse de déformation est donc linéaire.

Quelques auteurs ont étudié l'influence sur la viscosité, d'inclusions présentes dans une matrice vitreuse [Boccaccini, 1998]. Il s'avère que pour des proportions volumiques faibles (de l'ordre de 10%), le comportement du verre ne s'éloigne pas d'un comportement newtonien.

La pâte de verre contient des inclusions de CaF_2 et de quartz mais en faible proportion surfacique (égale à 4%, cf. section 2.2.1). Dans l'hypothèse où la répartition en volume de ces inclusions est aléatoire mais que leur proportion reste constante, nous déduisons que leur fraction volumique est égale à leur fraction surfacique [Hilliard, 1968].

En conséquence, même si ces cristaux restent infondus au moment de l'essai d'indentation (températures de fusion de CaF_2 égale à 1360°C [Pascal, 1963] et du quartz de l'ordre de 1720°C), nous faisons l'approximation que la pâte de verre présente, au même titre que le verre supérieur de la tesselle, un comportement de type newtonien.

Il est alors possible d'utiliser la relation théorique développée par Johnson [Johnson, 1985] pour interpréter les mesures.

Dans le cas d'un contact circulaire (indenteur hémisphérique), la relation de Johnson est définie comme suit :

$$a = \sqrt{hR} = \frac{3F}{16\eta} \times \frac{1}{\dot{h}}$$

où a est le rayon du cercle de contact, R le rayon de l'indenteur, h la profondeur de pénétration, F la force d'indentation et $\dot{h} = \frac{dh}{dt}$ la vitesse de pénétration de l'indenteur.

Cette relation n'est vérifiée que si $h \ll R$.

La force d'indentation s'exprime alors :

$$F = \frac{16}{3} \eta \dot{h} \sqrt{hR} \quad (\text{équation 1})$$

Ainsi, la viscosité peut être calculée à partir du coefficient directeur de la droite F^2 en fonction de h , puisque les autres paramètres sont connus.

3.2.4 Validation sur un verre de référence

Afin de tester la validité de cet essai d'indentation à haute température, des mesures ont tout d'abord été appliquées sur un verre commercial fourni par Saint Gobain dont la viscosité est connue à une température donnée. Il s'agit d'un verre sodocalcique de composition chimique : 72% de SiO_2 , 13% de Na_2O et 9% de CaO . La viscosité de ce verre est égale à $10^{6.6}$ Pa.s à $730^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$, cette donnée correspondant au point de ramollissement ou « point de Littleton ». Elle a été obtenue à partir de la méthode normalisée qui consiste à utiliser l'allongement d'une fibre sous son propre poids [Zarzycki, 1982].

Ce verre a été disposé dans le moule sous la forme de petits fragments de verres pilés. L'ensemble est recuit à 1100°C afin de bien homogénéiser le mélange et d'éviter la présence de bulles d'air. Le moule est ensuite refroidi progressivement jusqu'à la température ambiante.

Plusieurs essais d'indentation ont ensuite été réalisés suivant le protocole précédemment décrit à la section 3.2.2.

Un exemple de courbe Force-Déplacement enregistré sur ce verre de référence est présenté à la Figure 1-30. Sur cette figure, nous avons également tracé l'évolution de la force en fonction de la pénétration de l'indenteur selon la relation théorique de Johnson (équation 1).

Nous constatons qu'il existe trois domaines correspondant respectivement à trois gammes de profondeur de pénétration : $[0 - 0,1 \text{ mm}]$, $[0,1 - 0,4 \text{ mm}]$ et $[0,4 - 1 \text{ mm}]$. Dans le premier domaine, la force expérimentale est sous estimée par rapport à la force calculée par la

formule théorique. Cet écart est lié à un paramètre expérimental : la pointe de l'indenteur est légèrement plus chaude que la surface du bain (de $\pm 2^\circ\text{C}$), ce qui provoque un ramollissement superficiel de la matière. Dans le second domaine, la corrélation entre la courbe expérimentale et théorique est quasi parfaite (écart de 13,8% à 0,1 mm et 3,2% à 0,4 mm). Dans le troisième domaine, la superposition entre les deux courbes est de moins en moins respectée au fur et à mesure que la profondeur de pénétration augmente. L'écart est cette fois corrélé en partie au fait que la condition géométrique $h \ll R$ imposée pour appliquer la formule de Johnson n'est plus satisfaite.

La détermination de la viscosité à partir du coefficient directeur de la droite F^2 en fonction de h s'effectue donc pour une gamme de profondeur de pénétration [0,1 – 0,4 mm] (Figure 1-31).

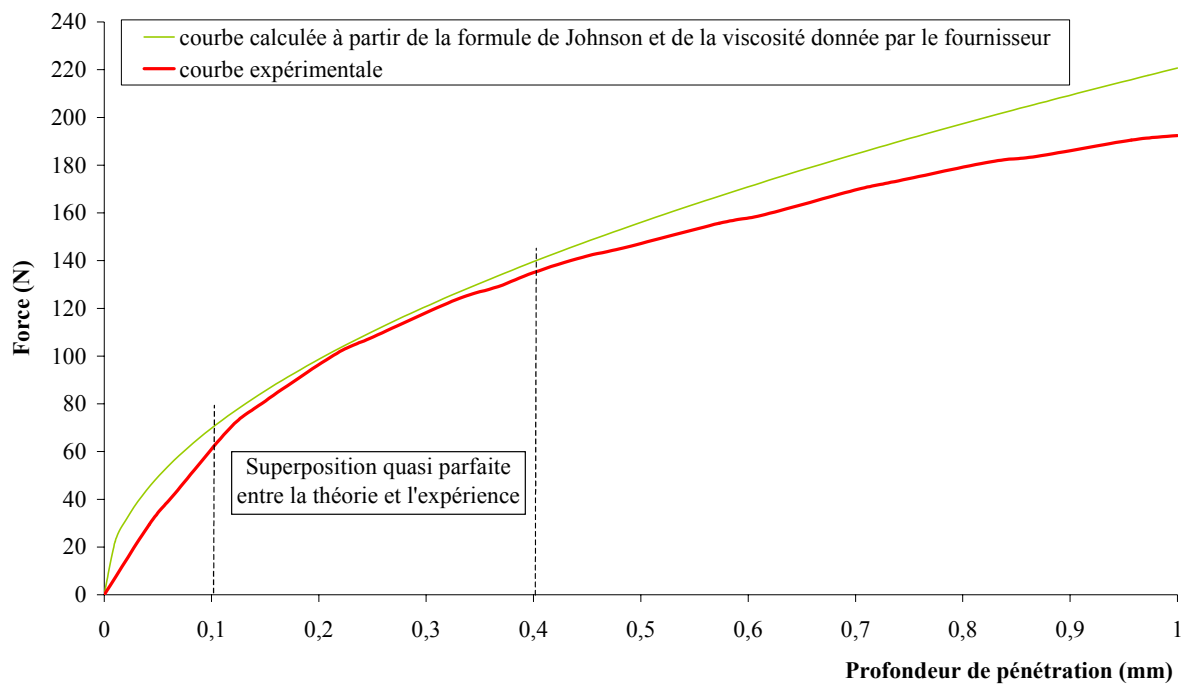


Figure 1-30 : Exemple de courbe Force-Déplacement expérimentale enregistrée sur le verre de référence à 730°C . Comparaison avec le calcul théorique de Johnson. Vitesse d'indentation : $6 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

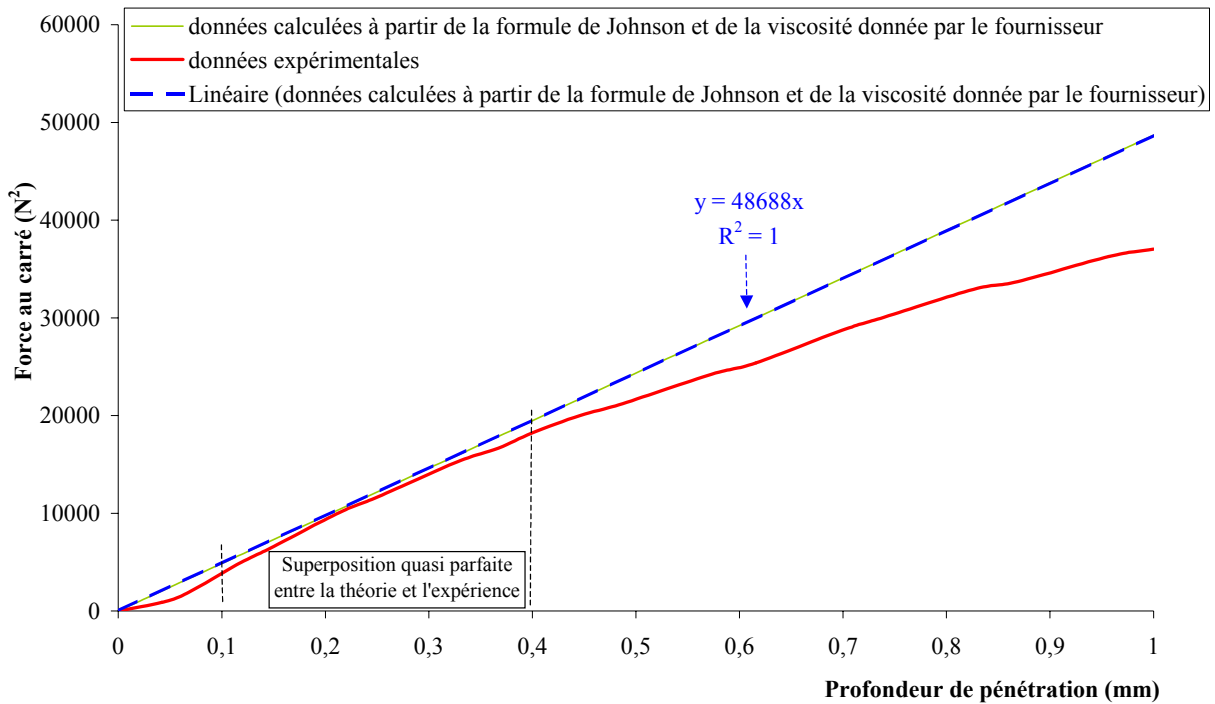


Figure 1-31 : Exemple de courbe Force au carré-Déplacement obtenue sur le verre de référence à 730°C. Comparaison des données expérimentales et calculées à partir de la formule de Johnson. Vitesse d'indentation : 6 mm.s⁻¹.

Nous avons ensuite simulé numériquement l'essai d'indentation (Figure 1-32). Le code de calcul éléments finis bidimensionnel Forge2® développé conjointement par le Cemef et Transvalor [Chenot, 2001] a été utilisé. Les éléments du maillage sont des triangles à trois nœuds de type P1+/P1 c'est à dire que les équations de la mécanique (Principe des puissances virtuelles) sont résolues à l'aide d'interpolations linéaires en vitesse et en pression.

Nous avons introduit une loi de comportement newtonienne écrite sous forme tensorielle de la manière suivante :

$$s = 2\eta(T) \dot{\epsilon} \quad (\text{équation 2})$$

Cette relation relie le tenseur déviateur des contraintes s à celui des vitesses de déformation $\dot{\epsilon}$ au travers de la viscosité qui dépend de la température T .

Nous avons choisi de modéliser le frottement entre l'indenteur et le matériau par une loi de Coulomb :

$$\tau = \mu p$$

La cisssion de frottement τ est proportionnelle à la pression de contact p par l'intermédiaire du coefficient de frottement de Coulomb μ que nous supposons égal à 0,3 (frottement fort).

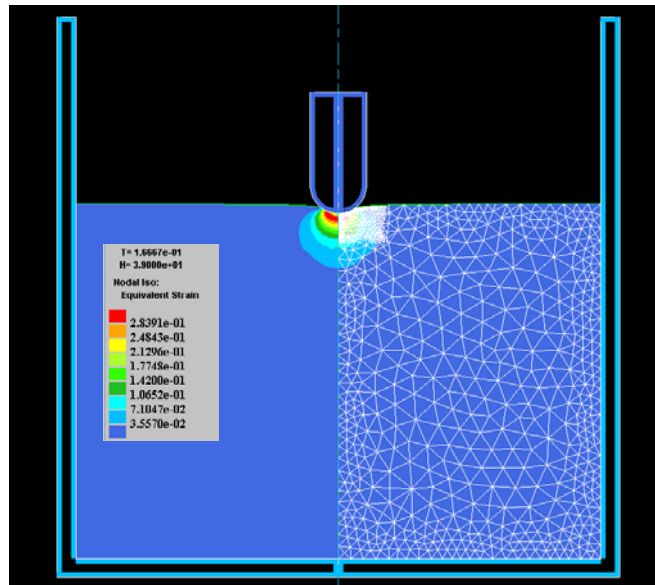


Figure 1-32 : Simulation numérique de l'essai d'indentation. Verre de référence à 730°C. Vitesse d'indentation : 6 mm.s⁻¹.

Nous avons comparé la courbe Force-Déplacement obtenue numériquement à celle calculée à partir de la formule de Johnson (Figure 1-33). La superposition entre les résultats est très satisfaisante entre 0,1 et 0,4 mm (écart de 11,9% à 0,1 mm et 2,2% à 0,4 mm). Au delà de 0,4 mm, la simulation numérique donne des valeurs supérieures à celles calculées par la théorie de Johnson. Ce résultat confirme la non validité de cette théorie lorsque la condition géométrique $h \ll R$ n'est pas respectée.

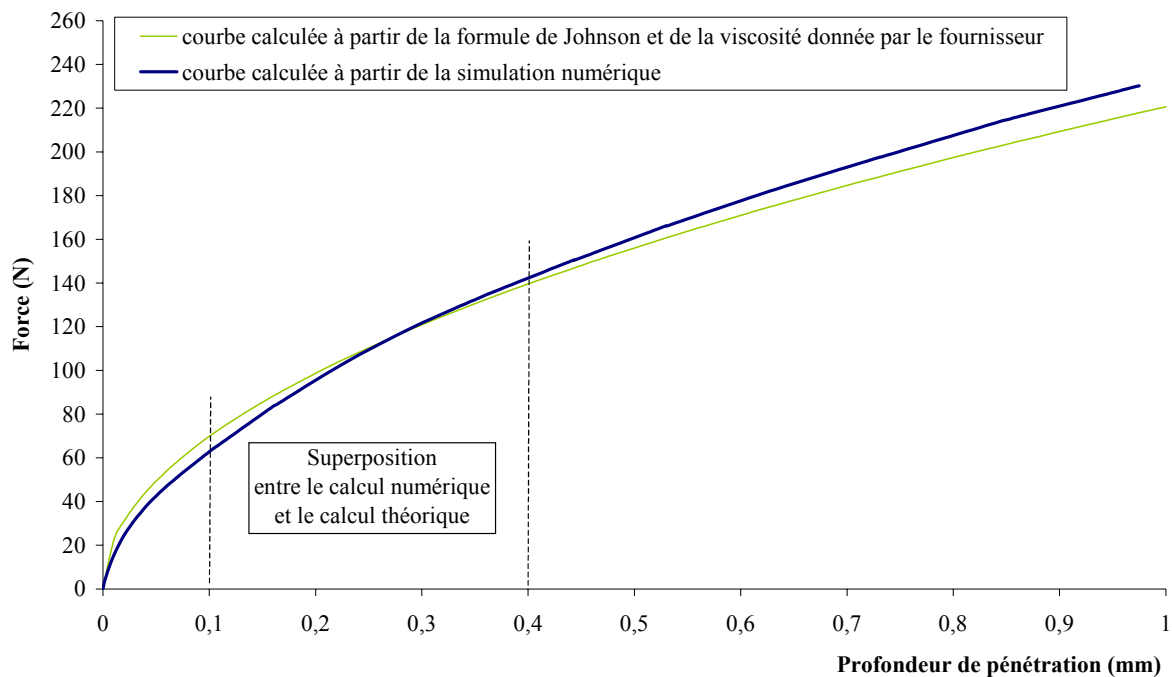


Figure 1-33 : Evolution de la courbe Force-Déplacement calculée numériquement. Comparaison avec la courbe obtenue à partir de la formule de Johnson. Verre de référence à 730°C. Vitesse d'indentation : 6 mm.s⁻¹.

En résumé, l'essai d'indentation développé est validé par le calcul à partir de la formule de Johnson, pour une gamme de profondeur de pénétration égale à [0,1 - 0,4 mm]. Nous avons ensuite retrouvé numériquement les valeurs obtenues à partir de cette relation théorique entre 0,1 et 0,4 mm, ce qui valide la loi de comportement implémentée dans le code de calcul pour les simulations futures.

3.2.5 Résultats obtenus sur le verre supérieur et la pâte de verre

Nous présentons respectivement pour le verre supérieur et pour la pâte de verre, les courbes Force au carré-Déplacement de l'indenteur, ainsi que les calculs de viscosité. La gamme de températures explorées est [700 - 900°C], correspondant au domaine de températures de pré-découpe de la tesselle.

□ Verre supérieur

Les mesures ont été effectuées pour cinq températures : 700°C, 750°C, 800°C, 850°C et 900°C. Deux moules ont été testés afin de vérifier la reproductibilité des mesures.

Un exemple de courbe Force élevée au carré-Déplacement est représenté Figure 1-34 pour chacune des températures testées.

Les courbes Force au carré-Déplacement font apparaître des instabilités en début d'indentation (généralement entre 0 et 0,05 mm de profondeur de pénétration et parfois entre 0 et 0,1 mm). Elles sont liées soit à un ramollissement superficiel de la matière (Figure 1-34 (a) et (d)) soit au contraire à son durcissement (Figure 1-34 (b), (c) et (e)). Le ramollissement a déjà été commenté dans la section 3.2.4. Le durcissement en surface a pour origine une ouverture rapide du four (petite ouverture située en partie supérieure), parfois nécessaire pour s'assurer que l'indentation se fait à un endroit non perturbé par d'autres essais.

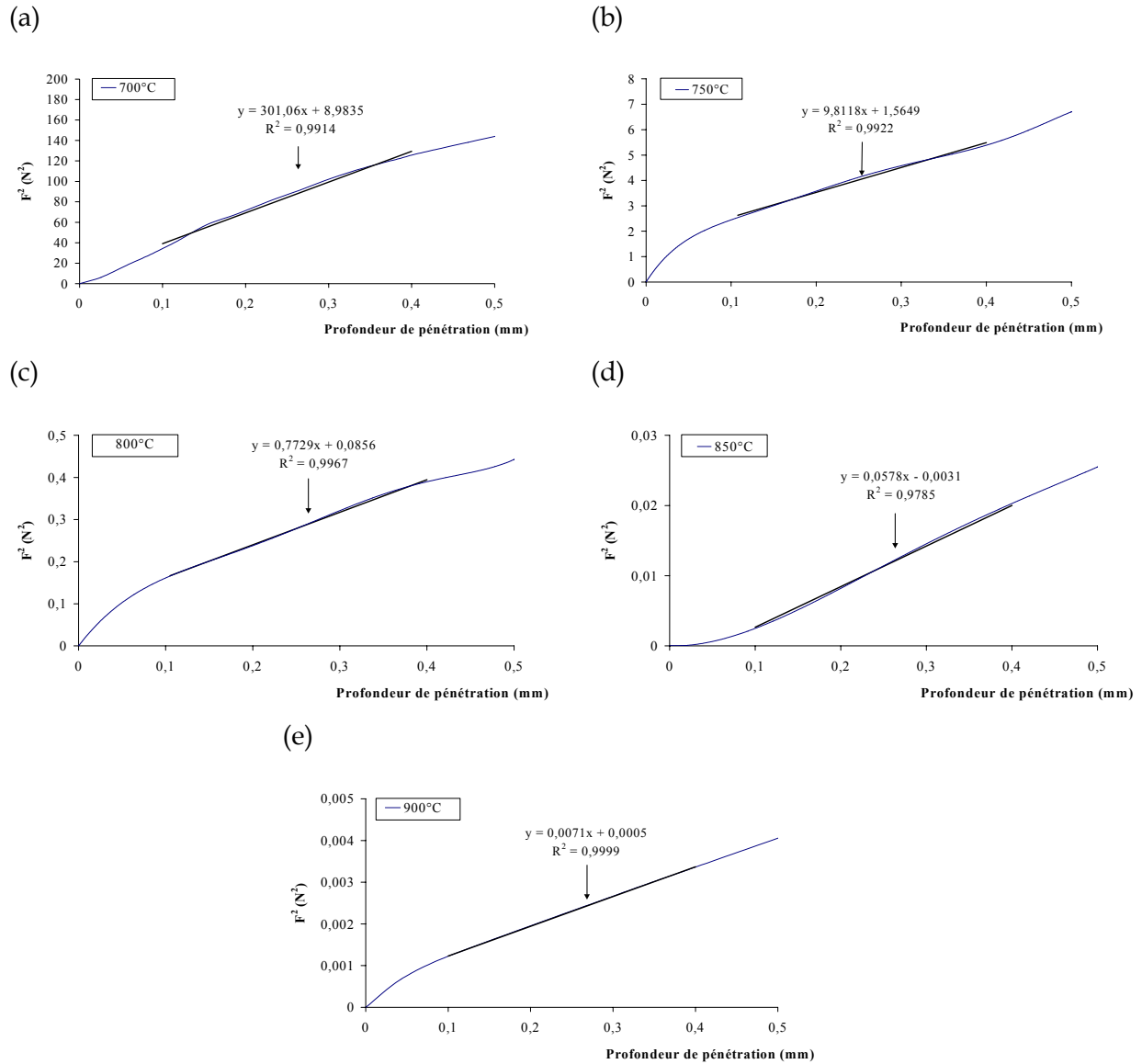


Figure 1-34 : Exemples de courbes Force au carré-Déplacement obtenues sur le verre supérieur (a) à 700°C, (b) à 750°C, (c) à 800°C, (d) à 850°C et (e) à 900°C. Vitesse d'indentation : 6 mm.s⁻¹.

Les valeurs de viscosité sont déterminées à partir du coefficient directeur de ces courbes entre 0,1 et 0,4 mm de pénétration (Tableau 1-5). La précision est obtenue à partir d'une moyenne calculée sur une série de trois mesures pour chaque température. Pour une

température de 900°C (Figure 1-34 (e)), la valeur de viscosité peut être erronée car la limite de résolution du capteur 0 – 100 N est atteinte.

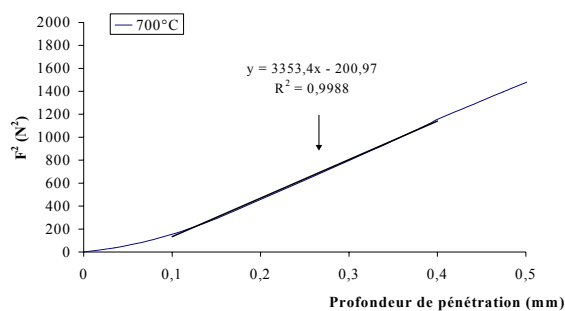
	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C
Viscosité (Pa.s)	$105,61 \pm 0,04$	$104,85 \pm 0,02$	$104,28 \pm 0,05$	$103,69 \pm 0,03$	$103,30 \pm 0,04$

Tableau 1-5 : Résultats des calculs de viscosité sur le verre supérieur.

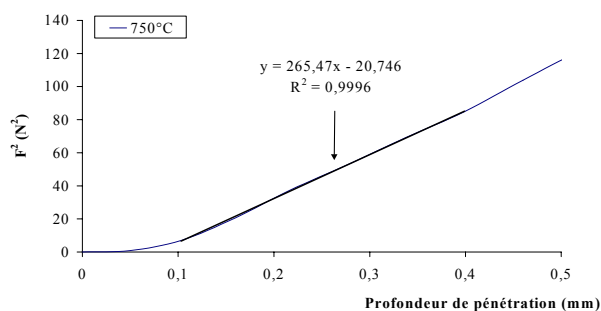
□ Pâte de verre

La détermination de la viscosité de la pâte de verre a été conduite suivant le même protocole que pour le verre supérieur. Les exemples de courbes Force élevée au carré-Déplacement sont tracées à la Figure 1-35 et les valeurs de viscosités calculées sont données dans le Tableau 1-6.

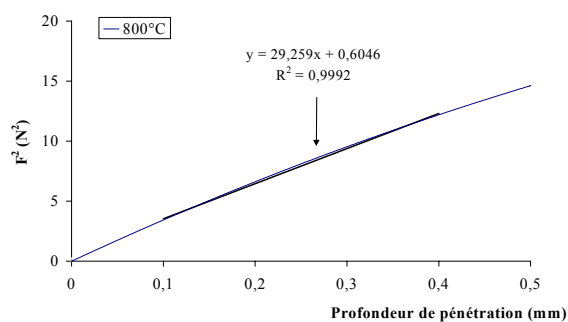
(a)



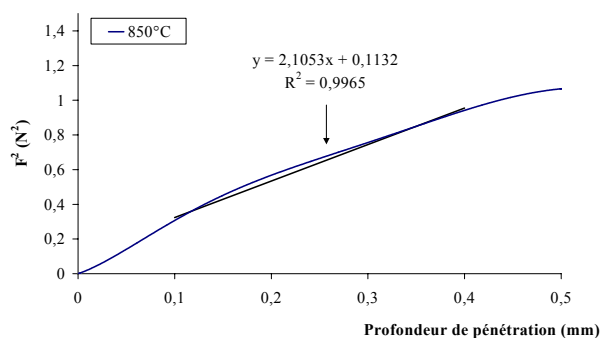
(b)



(c)



(d)



(e)

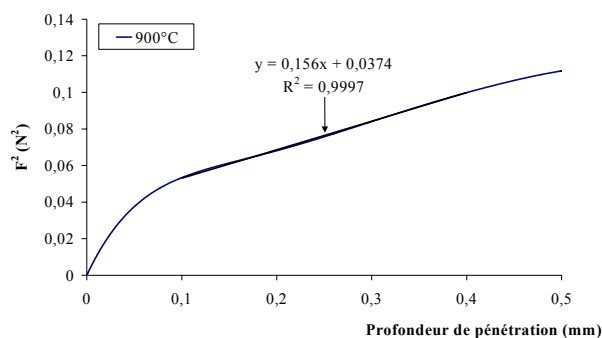


Figure 1-35 : Exemples de courbes Force au carré-Déplacement obtenue sur la pâte de verre (a) à 700°C, (b) à 750°C, (c) à 800°C, (d) à 850°C et (e) à 900°C. Vitesse d'indentation : 6 mm.s⁻¹.

	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C
Viscosité (Pa.s)	10 ^{6,04±0,02}	10 ^{5,50±0,04}	10 ^{4,94±0,05}	10 ^{4,47±0,06}	10 ^{3,84±0,02}

Tableau 1-6 : Résultats des calculs de viscosité sur la pâte de verre.

3.2.6 Discussion des résultats

Nous avons représenté pour le verre supérieur et pour la pâte de verre (Figure 1-36), la dépendance entre la viscosité et la température selon la loi classique de Vogel - Fulcher - Tammann [Fulcher, 1925 ; Zarzycki, 1982] :

$$\text{Log } \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (\text{équation 3})$$

où T est la température en degré Celsius et A, B, T₀ sont trois constantes déterminées à partir des valeurs de la viscosité. Les valeurs numériques de ces trois coefficients ont été calculées par une interpolation par la méthode des moindres carrés (Tableau 1-7).

	Verre supérieur	Pâte de verre
A (log Pa.s)	-2,87	-3,08
B (°C)	4484,08	5994,77
T ₀ (°C)	170,81	47,36

Tableau 1-7 : Coefficients de la loi de Vogel - Fulcher - Tammann pour le verre supérieur et pour la pâte de verre dans la gamme de températures [700°C - 900°C].

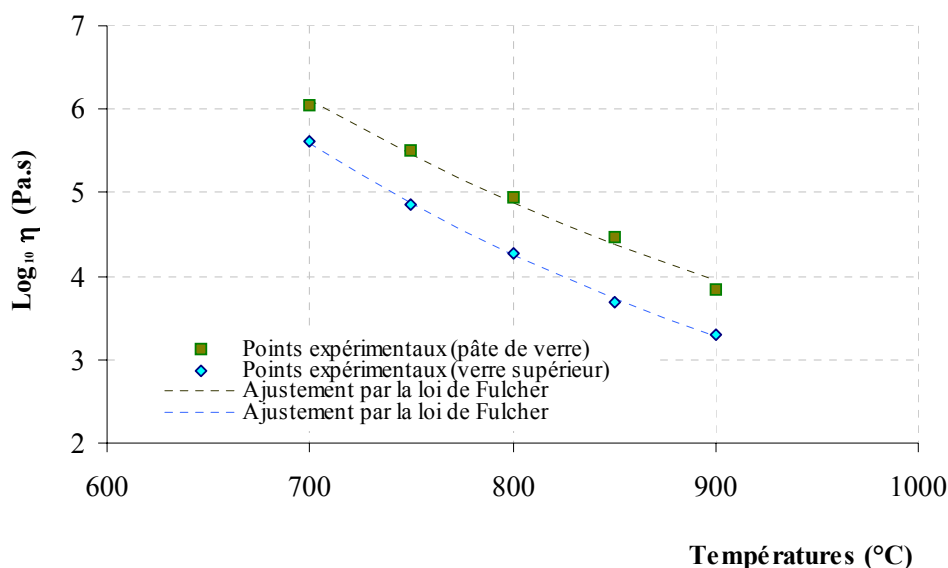


Figure 1-36 : Variation de la viscosité en fonction de la température pour le verre supérieur et pour la pâte de verre dans la gamme de températures [700°C – 900°C].

La pâte de verre présente une viscosité plus forte que le verre supérieur. Le rapport entre les viscosités de ces deux matériaux vitreux est compris entre 2,7 et 6. Cette différence est certainement liée à l'existence des cristaux de CaF_2 infondus dans la pâte de verre (température de fusion égale à 1360°C).

La comparaison des valeurs de viscosité obtenues avec des données de la littérature montrent que la pâte de verre, et a fortiori le verre supérieur, ont une viscosité inférieure à celle d'un verre sodocalcique classique. En effet, selon les travaux de Böse *et al.* [Böse, 2001] entre autres, celle-ci varie entre $10^{7,93}$ Pa.s et $10^{5,13}$ Pa.s dans l'intervalle de température [700°C – 900°C]. Ces résultats ne sont pas surprenants puisque l'introduction d'ions fluor est connue pour abaisser la viscosité de verres silicatés [Pascal, 1963 ; Zarzycki, 1982]. Comme nous l'avons souligné à la section 2.2.2, cet effet est lié au fait que les liaisons fortes $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ sont remplacées par des liaisons plus faibles $\equiv\text{Si-F}$ qui induisent une fragilisation de la structure du réseau vitreux [McMillan, 1964].

L'équation modèle de Vogel – Fulcher – Tammann (Figure 1-36) affiche une très bonne correspondance avec les mesures expérimentales effectuées sur le verre supérieur (somme des carrés des résidus* égale à 0,003). Dans le cas de la pâte de verre, l'adéquation entre les viscosités mesurées et calculées par l'équation modèle est légèrement moins bonne (somme des carrés des résidus égal à 0,03).

3.3 Détermination de la dureté de la feuille d'or

* résidu : différence entre la valeur expérimentale et la valeur calculée par le modèle.

3.3.1 Introduction

A notre connaissance, aucune étude n'a été publiée sur les valeurs de dureté à haute température (au delà de 700°C) d'alliages or - argent. Notre problème était donc de réussir à identifier, avec le plus de précision possible, la dureté de notre feuille d'or dans la gamme de température [700 - 900°C] (correspondant au procédé de pré-découpe). Nous l'avons alors calculée à partir d'un développement théorique.

3.3.2 Calcul théorique

Le comportement de la feuille métallique à chaud obéit à une loi viscoplastique (l'influence de l'élasticité est négligeable puisque la température est très élevée). La contrainte d'écoulement σ_0 est alors modélisée par l'expression :

$$\sigma_0 = K \dot{\varepsilon}^{-m} \quad (\text{équation 4})$$

où K représente la consistance (ou viscosité apparente) du matériau, $\dot{\varepsilon}$ la vitesse de déformation équivalente et m le coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation.

Dans le domaine de températures qui nous concerne (rapport T/T_{fusion} en Kelvin de l'ordre de 0,8 - 0,9), m est égal à 0,15 [Felder, 2001].

Pour les métaux, la dureté normale H est proportionnelle à la contrainte d'écoulement selon la relation [Tabor, 1951]:

$$H=3 \sigma_0 \quad (\text{équation 5})$$

Les équations 4 et 5 permettent d'exprimer la consistance sous la forme :

$$K = \frac{H}{3 \dot{\varepsilon}^{-m}} \quad (\text{équation 6})$$

La détermination de la consistance de l'alliage or - argent (66,4% Ag - 33,6% Au, cf. Tableau 1-3) constituant la feuille nécessite donc la connaissance, à une température donnée, de la dureté de l'alliage et de la vitesse de déformation.

... Calcul de la vitesse de déformation équivalente $\dot{\varepsilon}$:

La vitesse de déformation équivalente est égale au rapport de la déformation équivalente et du temps de passage dans la gravure du cylindre :

$$\dot{\bar{\varepsilon}} = \frac{\bar{\varepsilon}}{t_{\text{passage}}}$$

Pour calculer la déformation équivalente, on assimile la pré-découpe de la tesselle à un essai de compression à la vitesse constante V_0 . Dans ce cas, le tenseur vitesse de déformation $[\dot{\varepsilon}]$ en déformations planes s'exprime :

$$[\dot{\varepsilon}] = \begin{bmatrix} \frac{V_0}{h} & 0 \\ 0 & -\frac{V_0}{h} \end{bmatrix}$$

où h correspond à la hauteur comprimée.

La vitesse de déformation équivalente $\dot{\bar{\varepsilon}}$ vaut alors :

$$\dot{\bar{\varepsilon}} = \left[\frac{2}{3} \left(\sum_{i,j} \dot{\varepsilon}_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij} \right) \right]^{1/2} = \left[\frac{2}{3} \left(\frac{2V_0^2}{h^2} \right) \right]^{1/2} = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{V_0}{h}$$

La déformation équivalente $\bar{\varepsilon}$ s'écrit :

$$\bar{\varepsilon} = \int_{h_t}^{h_r} \dot{\bar{\varepsilon}} dt = \int_{h_t}^{h_r} \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{V_0 dt}{h} = \int_{h_t}^{h_r} \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{dh}{h} = \frac{2}{\sqrt{3}} \ln \left(\frac{h_t}{h_r} \right)$$

où h_t et h_r correspondent respectivement à l'épaisseur initiale (égale à 3,8 mm) et à l'épaisseur finale (égale à 0,2 mm) de la tesselle au niveau de l'entrefer (Figure 1-37).

Le calcul de la déformation équivalente $\bar{\varepsilon}$ donne 3,4.

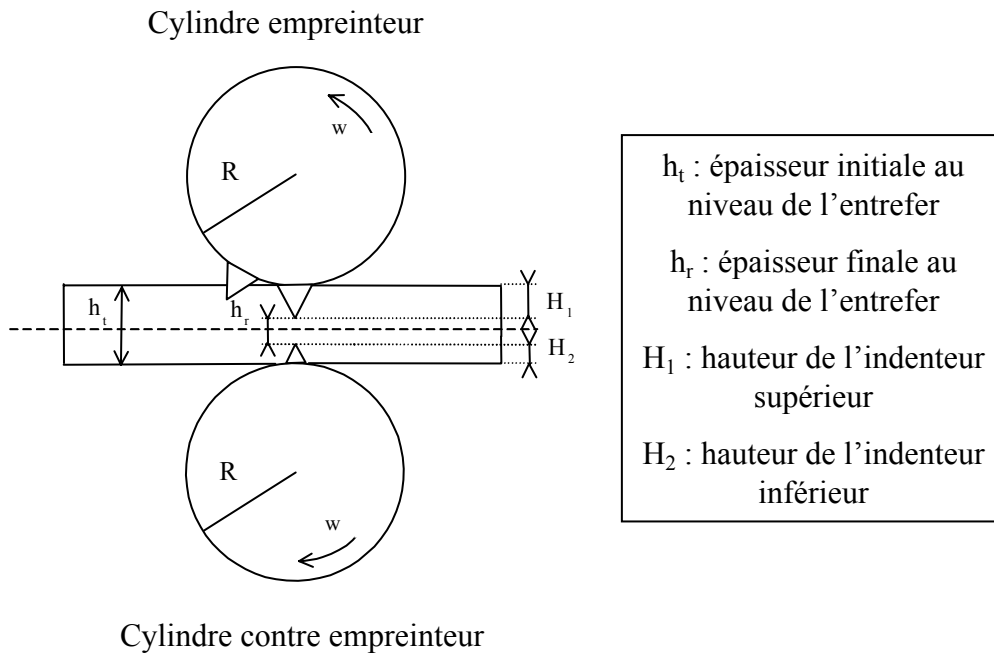


Figure 1-37 : Représentation schématique du passage entre les cylindres empreinteur et contre empreinteur.

Le temps de passage dans la gravure du cylindre est égal à la longueur L de la zone d'emprise divisée par la vitesse linéaire v (Figure 1-37). La longueur de l'emprise en laminage vérifie [Felder, 2001]:

$$L = \sqrt{R\Delta H}$$

où ΔH représente la réduction d'épaisseur soit $H_1 + H_2$.

Le temps de passage vérifie donc :

$$t_{\text{passage}} = \frac{1}{w} \sqrt{\frac{(H_1 + H_2)}{R}}$$

où w est la vitesse de rotation des deux cylindres (égale à $1,38 \text{ rd.s}^{-1}$), H_1 et H_2 sont respectivement la hauteur de l'indenteur supérieur (égale à $2,8 \text{ mm}$) et celle de l'indenteur inférieur ($0,8 \text{ mm}$). R est le rayon des cylindres (égal à $79,6 \text{ mm}$).

On obtient t_{passage} égal à $0,15 \text{ s}$.

La vitesse de déformation équivalente $\dot{\epsilon}$ est donc égale à 23 s^{-1} .

... Calcul de la dureté de la feuille d'or H :

L'alliage composant la feuille forme une solution solide. La dureté de l'alliage peut alors s'exprimer en première approximation, à partir d'une loi des mélanges en utilisant les valeurs de la dureté de l'or et de l'argent purs, pour une température et une vitesse de déformation données.

Lozinskii [Lozinskii,1961] a déterminé par des indentations Vickers (charge appliquée 1 kg pendant 1 min), la dureté de l'or et de l'argent purs, pour différentes températures comprises entre 20°C et 900°C. Quelques unes de ces valeurs sont synthétisées dans le Tableau 1-8.

Or		Argent	
T (°C)	H_v (MPa)	T (°C)	H_v (MPa)
20	220	20	256
400	160	400	175
500	120	500	138
600	75	600	93
700	50	700	65
800	40	800	50
900	25	900	30

Tableau 1-8 : Dureté de l'or pur et de l'argent pur [Lozinskii,1961].

A 800°C par exemple, la dureté de la feuille métallique peut alors s'écrire sous la forme suivante, en tenant compte d'une normalisation par rapport aux valeurs obtenues par Lozinskii :

$$H \approx (48,1\% \times 40 + 51,9\% \times 50) \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_{\text{Lozinskii}}} \right)^{0,15} \quad \text{avec} \quad \dot{\varepsilon}_{\text{Lozinskii}} = \frac{\varepsilon_{\text{Lozinskii}}}{t_{\text{Lozinskii}}}$$

La détermination de la déformation $\dot{\varepsilon}_{\text{Lozinskii}}$ est délicate puisque celle-ci n'est pas homogène dans le matériau. Tabor propose, dans le cas de l'indentation Vickers, une estimation de cette déformation à 0,1 [Tabor, 1951].

Le calcul de $\dot{\varepsilon}_{\text{Lozinskii}}$ donne alors $1,66 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Pour une vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ de 23 s^{-1} , la dureté de la feuille métallique est donc de l'ordre de 190 MPa à 800°C.

Il est également possible de déterminer la consistance K de l'alliage afin de la comparer avec les données de viscosité obtenues sur les deux matériaux vitreux (Tableau 1-5 et Tableau 1-6). Les valeurs de K ont été calculées d'après l'équation 6, pour la gamme de températures [700 - 900°C] correspondant à la pré-découpe de la tesselle (Tableau 1-9).

	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C
K (Pa.s)	$10^{7,69}$	$10^{7,66}$	$10^{7,59}$	$10^{7,50}$	$10^{7,38}$

Tableau 1-9 : Consistance de la feuille métallique dans la gamme de températures [700°C – 900°C].

Les résultats montrent qu'à température identique, la feuille métallique est beaucoup plus résistante que le verre supérieur et la pâte de verre. Pour cette raison, ce sont essentiellement les matières vitreuses qui vont se déformer en premier lors du passage entre les cylindres empreinteur et contre empreinteur. La feuille métallique n'est *a priori* ni amincie ni fragmentée.

3.4 Approche analytique de l'endommagement

Une étude analytique a été effectuée sur les modes d'endommagement de la feuille métallique. Les contraintes sont transmises à la feuille métallique par l'écrasement du verre : la contrainte normale (pression dans le verre fluide) se transmet directement sous forme d'une contrainte σ_{yy} dans la feuille métallique (plastique) ; la contrainte tangentielle de contact (frottement) conduit à une contrainte σ_{xx} dans la feuille métallique. Leur analyse mécanique est basée sur la configuration du « squeeze film » (Figure 1-38) et sur un calcul à partir de l'équation de Reynolds [Wilson, 1974]. Elle suppose l'absence de glissement à la paroi de l'outil. La contrainte σ_{xx} est analysée à l'aide de la méthode des tranches.

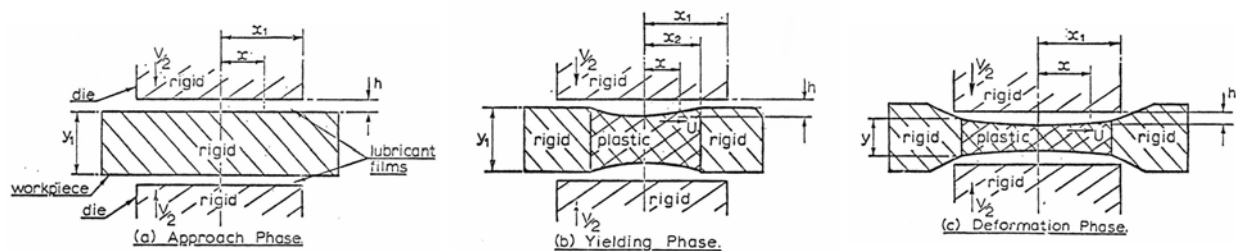


Figure 1-38 : Représentation schématique du « squeeze film » [Wilson, 1974].

□ Analyse du « squeeze-film » des deux substances vitreuses poinçonnées par les indenteurs qui présentent un méplat lié au degré d'usure (Figure 1-39).

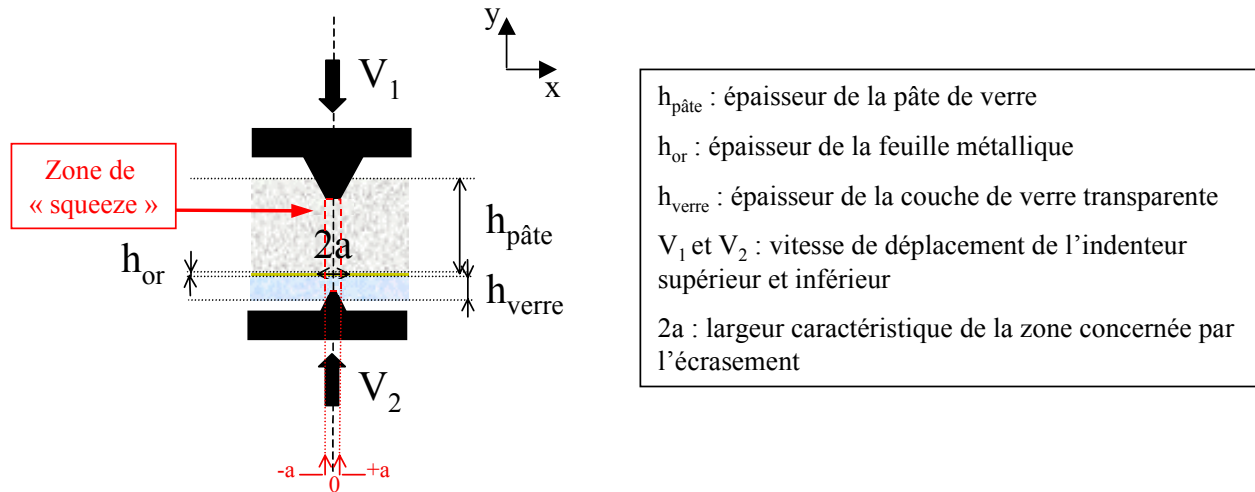


Figure 1-39 : Configuration schématique d'écrasement de la feuille métallique.

Les vitesses verticales V_1 et V_2 varient au cours du laminage (elles sont maximales en début d'emprise et nulles en sortie d'emprise). Cependant, en première approximation, nous les avons calculées à partir du rapport entre la profondeur de pénétration dans la matière vitreuse et le temps de passage dans une gravure du cylindre (cf. section 3.3.2). Les calculs donnent donc respectivement pour l'indenteur supérieur et inférieur, une vitesse moyenne constante de $18,7 \text{ mm.s}^{-1}$ et $5,3 \text{ mm.s}^{-1}$.

En l'absence de glissement entre les parois de l'outil (méplats) et les couches de verre, la pression p exercée par la pâte de verre et par le verre sur la feuille métallique sont de la forme suivante [Wilson, 1974] :

$$p_{p\grave{a}te} = 3\eta_{p\grave{a}te} V_1 \left(\frac{a^2 - x^2}{h_{p\grave{a}te}^3} \right) \quad \text{et} \quad p_{verre} = 3\eta_{verre} V_2 \left(\frac{a^2 - x^2}{h_{verre}^3} \right) \quad (\text{équations 7})$$

où x représente l'abscisse dans la substance vitreuse, elle varie entre $-a$ et a .

Dans la suite, nous ne considérons que l'écrasement exercé par la couche de verre transparente située en dessous de la feuille métallique car c'est elle qui génère la pression la plus importante ($\frac{V_2}{h_{verre}^3} = 197 \gg \frac{V_1}{h_{p\grave{a}te}^3} = 0,47$ et $\eta_{verre} \gg \eta_{p\grave{a}te}$ comme nous le verrons à la section 4.2).

On considère donc que :

$$\sigma_{yy} = p_{verre}$$

Par ailleurs, le modèle de « squeeze-film » donne aussi la composante de la vitesse V_x dans la couche de verre suivant x :

$$V_x = \frac{1}{2\eta} \frac{\partial p}{\partial x} y(y - h_{\text{verre}}) = \frac{3V_2 xy(h_{\text{verre}} - y)}{h_{\text{verre}}^3}$$

où y représente l'ordonnée dans la couche de verre ($V_x=0$ en $y=0$ et en $y=h_{\text{verre}}$).

La contrainte de cisaillement τ à l'interface « feuille métallique - verre » s'exprime alors :

$$\tau_{\text{verre}} = \eta \left. \frac{\partial V_x}{\partial y} \right|_{y=0} = \frac{3\eta_{\text{verre}} V_2 x}{h_{\text{verre}}^2} \quad (\text{équation 8})$$

La méthode des tranches appliquée à la feuille métallique s'écrit :

$$\frac{d\sigma_{xx}}{dx} = \frac{\tau_{\text{verre}}}{h_{\text{or}}}$$

On en déduit que :

$$\sigma_{xx} = \frac{3\eta_{\text{verre}} V_2 x^2}{2h_{\text{verre}}^2 h_{\text{or}}}$$

Le critère de plasticité de von Mises (en déformations planes) permet ensuite de regrouper les effets de ces deux composantes pour déterminer si oui ou non la feuille métallique s'amincit :

$$\sigma_{xx} - \sigma_{yy} = \frac{2\sigma_0}{\sqrt{3}}$$

Les cas-limites de ce critère s'écrivent :

1 - Supposons la pression appliquée négligeable. La contrainte σ_{xx} est analogue à un essai de traction ; en supposant que τ s'applique sur la longueur a , la force de traction longitudinale équivalente F_x exercée par la couche de verre sur la feuille métallique vaut:

$$F_x = \int_0^a \tau_{\text{verre}} dx = \frac{3}{2} \frac{\eta_{\text{verre}} V_2 a^2}{h_{\text{verre}}^2}$$

Le début d'endommagement par plastification en traction de la bande d'or se produit pour $F_x \geq \sigma_0 h_{or}$, ce qui revient à écrire :

$$\frac{3}{2} \frac{\eta_{verre} V_2 a^2}{h_{verre}^2} \geq \sigma_0 h_{or}$$

$$\text{soit } h_{verre} \leq \left(\frac{3}{2} \eta_{verre} \frac{V_2 a^2}{\sigma_0 h_{or}} \right)^{1/2}$$

2 - Supposons l'absence de cisaillement à l'interface or - verre (contact parfaitement glissant) : le second mécanisme de déformation susceptible d'endommager la bande d'or est lié à son poinçonnement central par la pression exercée sur le verre supérieur. Dans ce cas, seul σ_{yy} agit, et l'épaisseur maximale de verre réduite $h_{réduite}$ au moment de la plastification s'obtient par $\sigma_{yy} \approx -\sigma_0$ et vérifie :

$$h_{réduite} = \left(3 \eta_{verre} \frac{V_2 a^2}{\sigma_0} \right)^{1/3} \quad (\text{équation 9})$$

Une épaisseur de couche de verre inférieure à $h_{réduite}$ déclenche donc le poinçonnement de la feuille métallique par l'indenteur.

Les applications numériques correspondantes, permettant de déterminer quel est le mécanisme prépondérant pour endommager la feuille métallique, seront effectuées à la section 4.3.

Il faut préciser que la validité de ces calculs nécessitent de vérifier l'hypothèse de Reynolds, c'est à dire que l'épaisseur du verre supérieur et de la feuille métallique doit être petite devant la largeur du méplat. Cette hypothèse n'est pas vraiment vérifiée dans notre cas, mais nous verrons en comparant nos calculs analytiques et numériques, que les résultats obtenus sont tout de même pertinents.

4 MODELISATION NUMERIQUE

Notre objectif est de mieux comprendre à l'aide la simulation numérique, différents phénomènes thermiques (température du verre supérieur) et mécaniques (endommagement de la feuille métallique) impliqués par le procédé de pré-découpe.

4.1 Conditions des simulations numériques

L'entraînement des cylindres étant extrêmement complexe à modéliser numériquement avec ses gravures, nous avons été contraints de considérer l'opération de pré-découpe tout en négligeant l'effet de rotation. En d'autres termes, nous ne modélisons que la pénétration des deux indenteurs (supérieur et inférieur) dans le tricouche.

Le code Forge2® version P1+/P1 a été utilisé. Les simulations sont effectuées en 2D et en déformations planes puisque nous pouvons négliger les effets de bord, le rapport largeur sur épaisseur de la tesselle étant grand (facteur 5).

Les lois de comportement du verre supérieur et de la pâte de verre sont newtoniennes et s'écrivent :

$$s=2\eta \dot{\varepsilon} \quad (\text{cf. équation 2 présentée à la section 3.2.4})$$

Pour la feuille métallique, nous avons pris une loi de type viscoplastique de la forme suivante :

$$\sigma_0 = K \dot{\varepsilon}^{1-m} \quad (\text{cf. équation 4 décrite à la section 3.3.2})$$

où m représente le coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation et vaut 0,15.

Les grandeurs rhéologiques des matériaux (viscosité des substances vitreuses et consistance de la feuille métallique) introduites dans le code sont celles précédemment identifiées dans la gamme de températures [700 – 900°C] aux sections 3.2 et 3.3.

Les simulations sont réalisées avec une vitesse de pénétration constante d'indenteur égale respectivement pour l'indenteur supérieur et inférieur à 18,7 mm.s⁻¹ et 5,3 mm.s⁻¹ (comme il l'a été précisé précédemment dans le modèle analytique de l'endommagement - cf. section 3.4).

Les géométries des indenteurs sont au mieux respectées par rapport à leur état d'usure au moment de la mise en forme des tesselles (par des observations à la loupe binoculaire des profils des tesselles élaborées).

Un contact bilatéral (les nœuds restent forcément en contact) avec un frottement de type Coulomb (μ égal à 0,3, cf. section 3.2.4) est imposé entre les matériaux.

4.2 Réflexions sur la thermique

Dans les premières simulations, seuls le verre supérieur et la pâte de verre ont été modélisés. Nous avons introduit leur viscosité à une température de 800°C. Ce choix résulte des mesures effectuées en pyrométrie optique (Tableau 1-4), la température de la pâte de verre passant de 840°C à 750°C entre l'entrée et la sortie des cylindres empreinteur - contre empreinteur.

Les résultats numériques montrent que l'épaisseur de verre supérieur au niveau de l'entrefer est fortement réduite (Figure 1-40). Des observations à la loupe binoculaire et en microscopie optique sur un profil de deux tesselles accolées révèlent qu'il n'existe pourtant quasiment pas de réduction d'épaisseur du verre supérieur à l'entrefer (Figure 1-41).

Nous en avons donc déduit que le verre supérieur se trouve nécessairement à une température inférieure à celle de la pâte de verre. En remplaçant la viscosité du verre supérieur par sa valeur à 700°C, les calculs n'étaient toujours pas satisfaisants. Nous avons alors testé des températures inférieures à 700°C en extrapolant la viscosité à partir de la loi de Vogel - Fulcher - Tammann déterminée à la section 3.2.6.

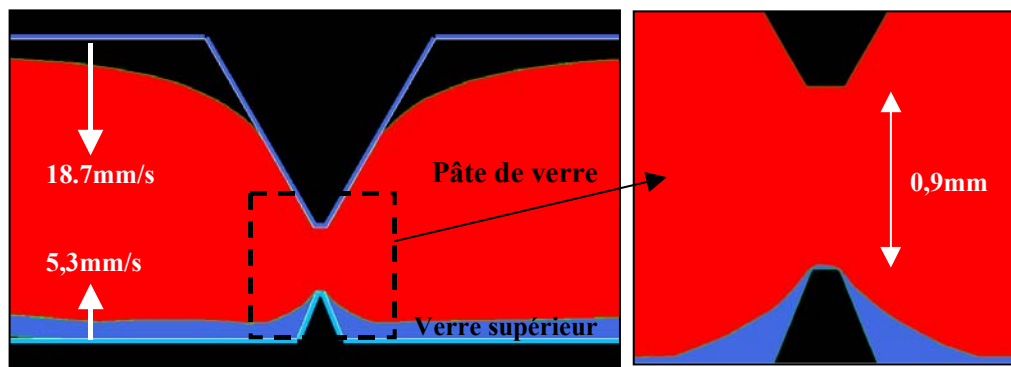


Figure 1-40 : Profil de deux tesselles accolées après passage entre les cylindres empreinteur et contre empreinteur. Simulation numérique avec une température du verre supérieur et de la pâte de verre identique et égale à 800°C.

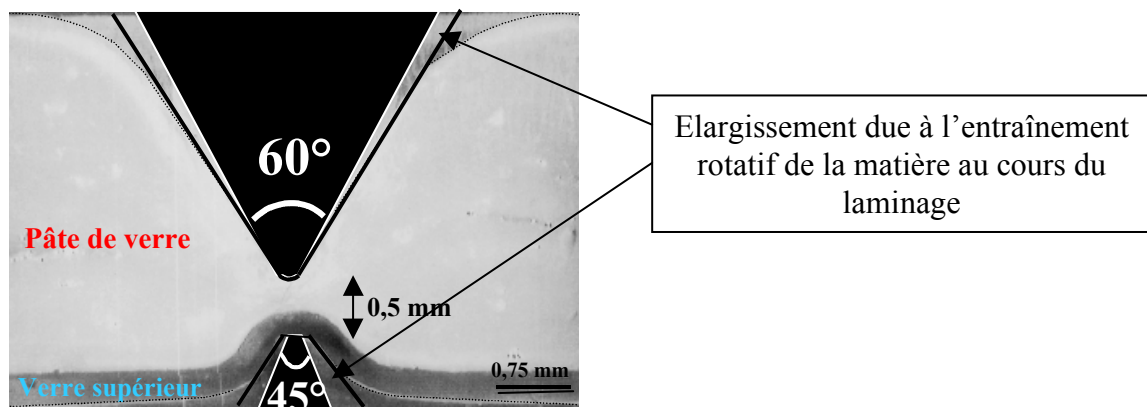


Figure 1-41 : Profil de deux tesselles accolées après passage entre les cylindres empreinteur et contre empreinteur. Vue à la loupe binoculaire.

La température effective du verre supérieur est d'après les simulations de 650°C et celle de la pâte de verre de 800°C. La Figure 1-42 indique que dans ces conditions, il existe une bonne concordance entre les caractéristiques géométriques observées et simulées : au niveau de l'entrefer, l'épaisseur de matière résiduelle est de 0,5 mm et un très faible amincissement du verre supérieur est constaté (quelques centièmes de millimètres).

La chute en température du verre aux alentours de 800°C (préchauffage au chalumeau cf. section 2.1.2) à 650°C intervient d'une part au cours de son transfert à l'air jusqu'à l'entrée des deux premiers cylindres et d'autre part au moment de sa mise en contact avec les cylindres qui sont refroidis (température exacte inconnue mais de l'ordre de 50-100°C). De par sa très faible épaisseur (0,3 mm), la baisse de la température dans l'ensemble de la couche se produit rapidement.

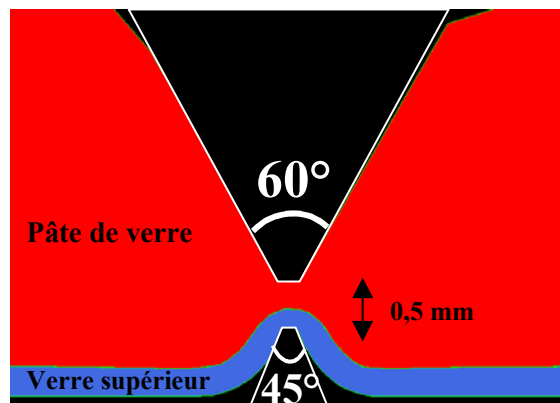


Figure 1-42 : Profil de deux tesselles accolées après passage entre les cylindres empreinteur et contre empreinteur. Simulation numérique avec une température du verre supérieur de 650°C et une température de la pâte de verre de 800°C.

Cette réflexion préliminaire sur les températures effectives du verre supérieur et de la pâte de verre au cours du procédé de pré-découpe a permis d'apporter des informations nécessaires supplémentaires sur les données thermiques. Jusque là, seule la température de la pâte de verre était précisément connue (section 3.1).

Dans les simulations numériques suivantes, nous affectons donc désormais aux matériaux vitreux, une rhéologie correspondant à leur température de travail, soit 650°C pour le verre supérieur et 800°C pour la pâte de verre. En première approximation, le calcul introduit est isotherme étant donné le temps de passage très court (inférieur à 1 s) dans la cage étudiée du laminoir.

4.3 Approche numérique de l'endommagement

Nous avons tout d'abord effectué les applications numériques correspondant aux deux modes d'endommagement de la feuille métallique développés à la section 3.4 : l'endommagement par traction et l'endommagement par poinçonnement.

Les calculs sont effectués avec les données suivantes :

- température du verre supérieur égale à 650°C donc une viscosité égale à $10^{6,49}$ Pa.s (cf. Tableau 1-7)
- $V_2=5,3 \text{ mm.s}^{-1}$

- $h_{or}=0,00026$ mm
- $\sigma_0=H/3=63$ MPa à 800°C (cf. équation 5)
- $a=0,05$ mm (largeur du méplat en tête de l'indenteur inférieur)

Les résultats montrent que le mode d'endommagement par traction déclenche une déformation plastique dans la feuille métallique pour une épaisseur de la couche de verre inférieure à 1,93 mm. Dans notre cas, l'épaisseur de verre valant 0,3 mm, nous en déduisons donc que la feuille métallique est plastifiée dès le début de la déformation.

L'autre mode d'endommagement par poinçonnement, s'amorce par contre beaucoup moins vite et ne se produit pas dans notre cas, puisqu'il nécessite une épaisseur de verre inférieure à 0,12 mm.

Nous allons maintenant commenter les résultats obtenus à partir de la simulation numérique de la pré-découpe du tricouche. L'épaisseur de la feuille métallique étant trop faible devant celle des deux autres matériaux constitutifs de la tesselle (1100 fois inférieure à celle du verre supérieure et 13000 fois inférieure à celle de la pâte de verre), nous avons été obligés de l'augmenter pour pouvoir la modéliser. Différents rapports d'augmentation d'épaisseur ont été testés, ils varient entre 10 et 100. Nous avons considéré une température de la feuille métallique égale à 800°C car elle est certainement réchauffée lors de sa mise en contact avec la pâte de verre.

Nous traiterons plus particulièrement l'étude d'un cas correspondant à une feuille métallique d'épaisseur originale 13 μ m (les autres présentant le même comportement).

Une première caractéristique révélée par les simulations est l'amincissement régulier de la feuille métallique en fonction du temps. En effet, le tracé de l'évolution de la réduction d'épaisseur en fonction du temps est quasiment linéaire (Figure 1-43). De plus, nous constatons que dès le début de l'indentation, la feuille métallique se plastifie comme le laissait présager le modèle analytique. En fin d'indentation, quelle que soit l'épaisseur de la feuille métallique initiale, elle s'amincit toujours quasiment de moitié.

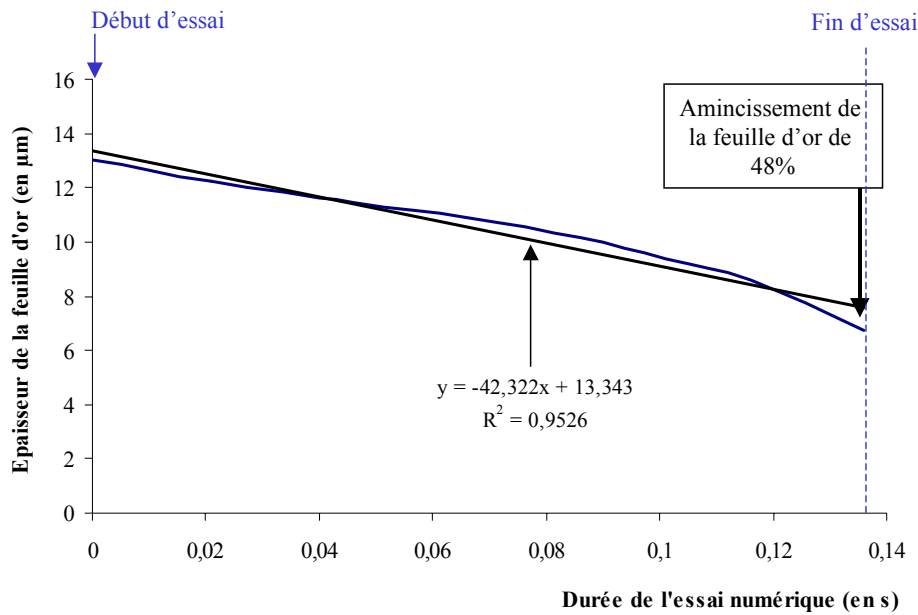


Figure 1-43 : Evolution quasiment linéaire de l'épaisseur de la feuille métallique en fonction du temps. Epaisseur initiale de la feuille métallique modélisée égale à 13 µm.

Les contraintes de traction longitudinales σ_{xx} dans la feuille métallique sont particulièrement élevées au niveau de l'entrefer. Les contraintes normales σ_{yy} sont par contre beaucoup plus faibles. Au centre, pour une épaisseur de feuille métallique égale à 13 µm à l'origine (à 6,7 µm à la fin), σ_{xx} est de l'ordre de 50 MPa (Figure 1-44 (a)) et σ_{yy} de l'ordre de 13 MPa (Figure 1-44 (b)).

Les contraintes de cisaillement σ_{xy} sont prédominantes du côté du verre supérieur puisque celui-ci est plus froid que la pâte de verre, donc plus visqueux (Figure 1-44(c)).

Les contraintes σ_{xy} et σ_{yy} évoluent faiblement au cours du temps. Si on calcule analytiquement leurs valeurs à partir du modèle d'endommagement par traction de la feuille métallique, nous constatons que ce type d'évolution est normale. En effet :

$$h_{or} \frac{d\sigma_{xx \text{ analytique}}}{dx} = \tau_{verre} = \frac{3\eta_{verre} V_2 x}{h_{verre}^2} \quad (\text{d'après l'équation 8})$$

donc, après intégration :

$$\sigma_{xx \text{ analytique}} = \frac{3 \eta_{verre} V_2 (a^2 - x^2)}{2 h_{or} h_{verre}^2}$$

et

$$\sigma_{yy \text{ analytique}} = -p = \frac{3\eta_{verre} V_2}{h_{verre}^3} (x^2 - a^2) \quad (\text{d'après l'équation 7})$$

$\sigma_{xy \text{ analytique}}$ (égale à τ) et $\sigma_{yy \text{ analytique}}$ sont donc proportionnelles à l'épaisseur du verre supérieur. Comme cette dernière varie très peu entre le début et la fin de l'indentation, il est

normal que les contraintes numériques σ_{xy} et σ_{yy} soient à peu près constantes dans la feuille métallique au cours du temps.

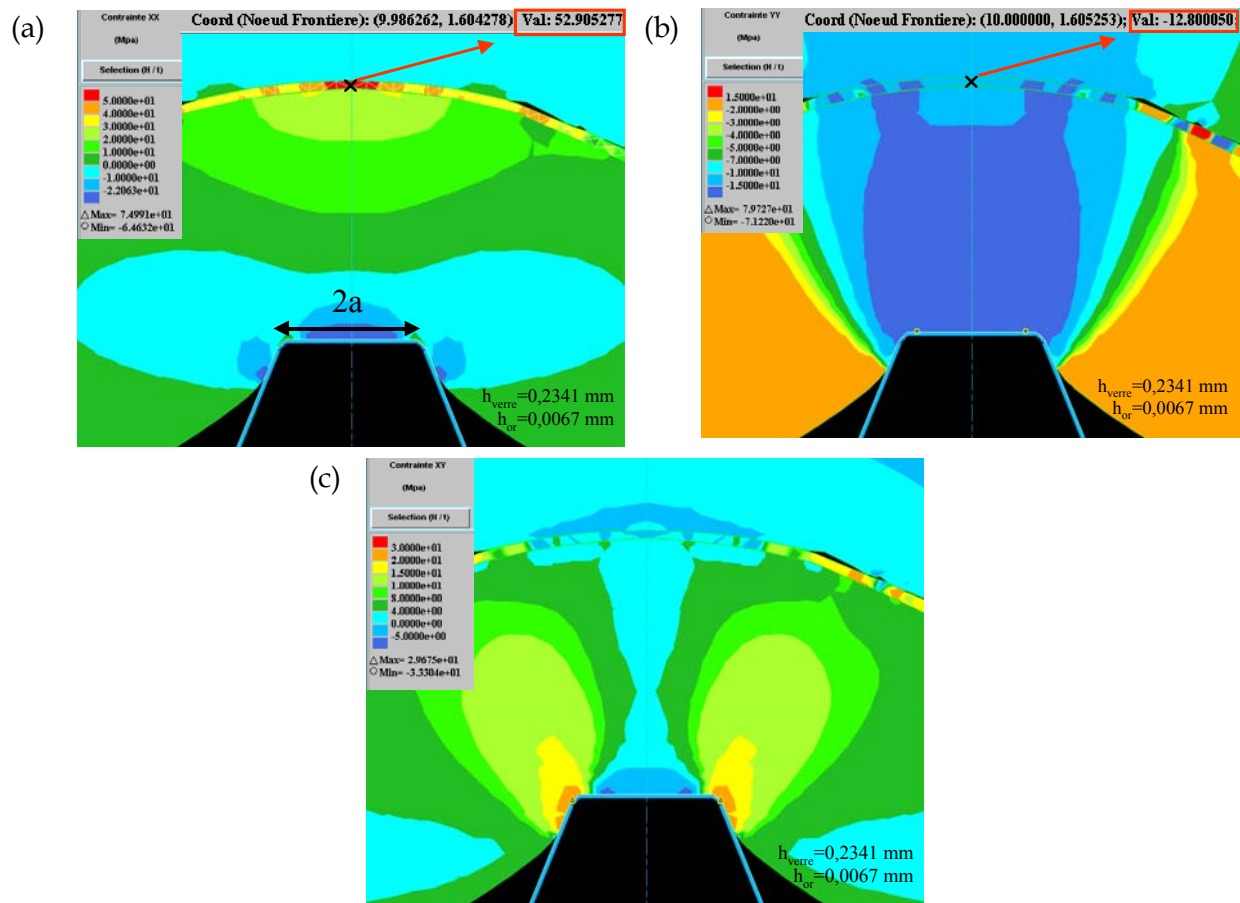


Figure 1-44 : Vue de profil de deux tesselles accolées après passage entre les cylindres empreinteur et contre empreinteur. (a) Contraintes longitudinales σ_{xx} , (b) contraintes normales σ_{yy} et (c) contraintes de cisaillement σ_{xy} dans la feuille métallique.

Si on extrapole le calcul analytique de σ_{xx} à une feuille métallique plus mince, en l'occurrence à $0,026 \mu\text{m}$ (épaisseur réelle), on obtient une valeur de 2,6 GPa (Figure 1-45). Ce calcul permet de nous donner une tendance correcte sur le niveau de σ_{xx} atteint.

Il existe donc de fortes chances étant donné la grande finesse de la feuille et le fort niveau de contrainte auquel elle est soumise, qu'elle se fragmente. La fragmentation peut être ductile, c'est à dire par amincissement progressif, ce qui n'est pas à exclure puisque dans les conditions expérimentales, la feuille métallique est soumise à une pression hydrostatique très forte et cela favorise la ductilité. La fragmentation peut également être fragile et conduire à une rupture brutale du film. Ce dernier cas ne garantit pas une tesselle saine car on aura alors formation d'un pont de verre entre deux fragments d'or et la cassure risque de se produire de façon privilégiée à l'interface « feuille métallique - pont de verre » (Figure 1-46). Il est possible également qu'un glissement des matières vitreuses se produise pour relaxer les contraintes dans la feuille métallique.

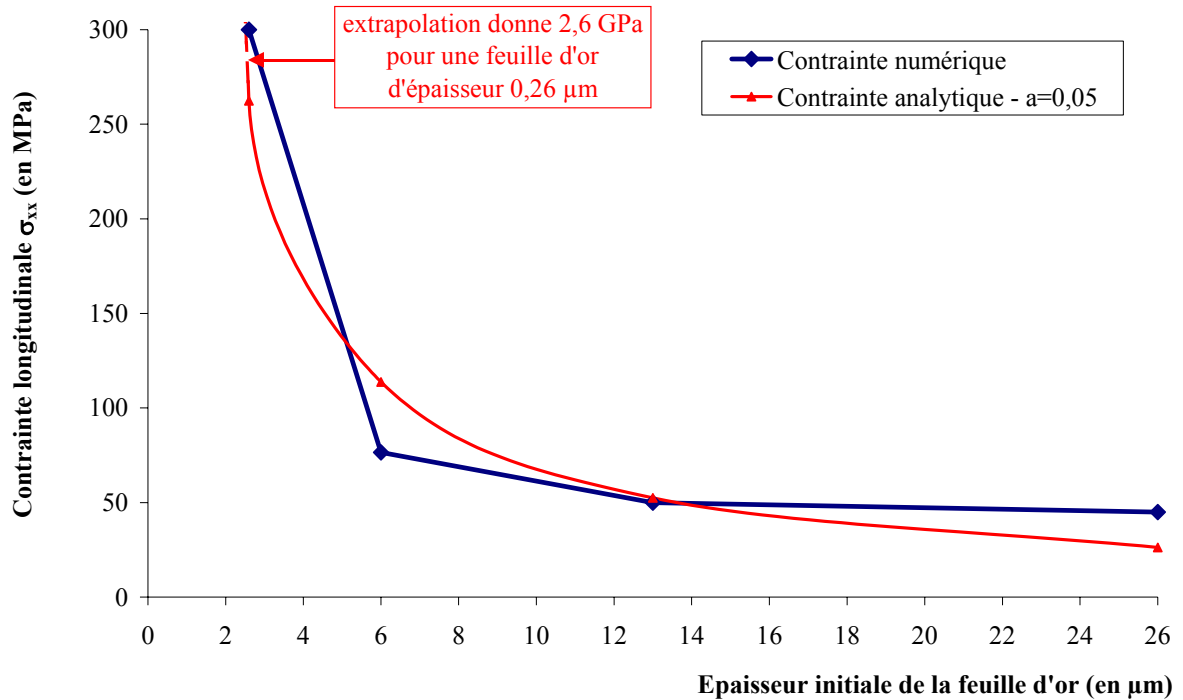


Figure 1-45 : Evolution analytique et numérique de la contrainte longitudinale σ_{xx} en fonction de différentes épaisseurs initiales de feuille métallique.

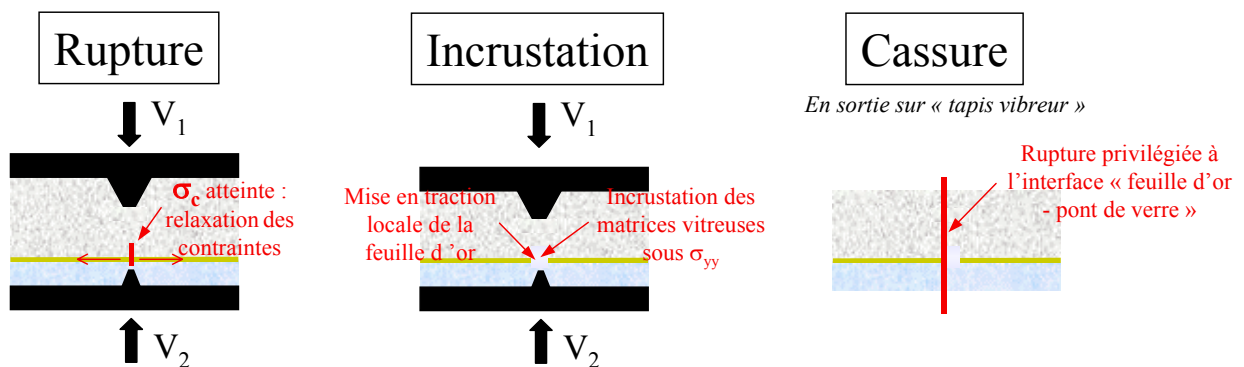


Figure 1-46 : Représentation schématique de la configuration de rupture fragile de la feuille métallique.

Les simulations mettent également en évidence deux types de défauts. Le premier est lié à un glissement et à une faible compression de matière au niveau de l'interface dans la zone « coudée » (Figure 1-47(b)). Ces faits sont confirmés par les micrographies réalisées au MEB sur des coupes transversales de tesselles. Elles mettent systématiquement en évidence la présence de porosités dans cette zone (Figure 1-48). Ces bulles d'air ont certainement été piégées au moment de la mise en contact de la feuille métallique avec les substances vitreuses. Comme les contraintes normales sont très faibles au cours du laminage, tout air piégé au départ dans le plan des interfaces n'est pas évacué.

Le deuxième défaut est en relation avec l'entraînement de la matière. On constate en observant la distribution du champ de vitesses qu'il existe une zone « morte » dans le verre (Figure 1-47(c)). Cette dissymétrie d'écoulement est susceptible de provoquer un décollement de matière à l'interface et permet peut être de rendre compte de l'existence des cavités de forme allongée observées sur toutes les tesselles à cet endroit (Figure 1-24 et Figure 1-48).

La micrographie de la Figure 1-48 met par ailleurs en évidence un autre fait très intéressant à souligner concernant l'endommagement de la tesselle : les cavités et les porosités sont essentiellement présentes sur le front laminé arrière ; sur le front avant, les porosités sont moins nombreuses puisque la matière est davantage compactée.

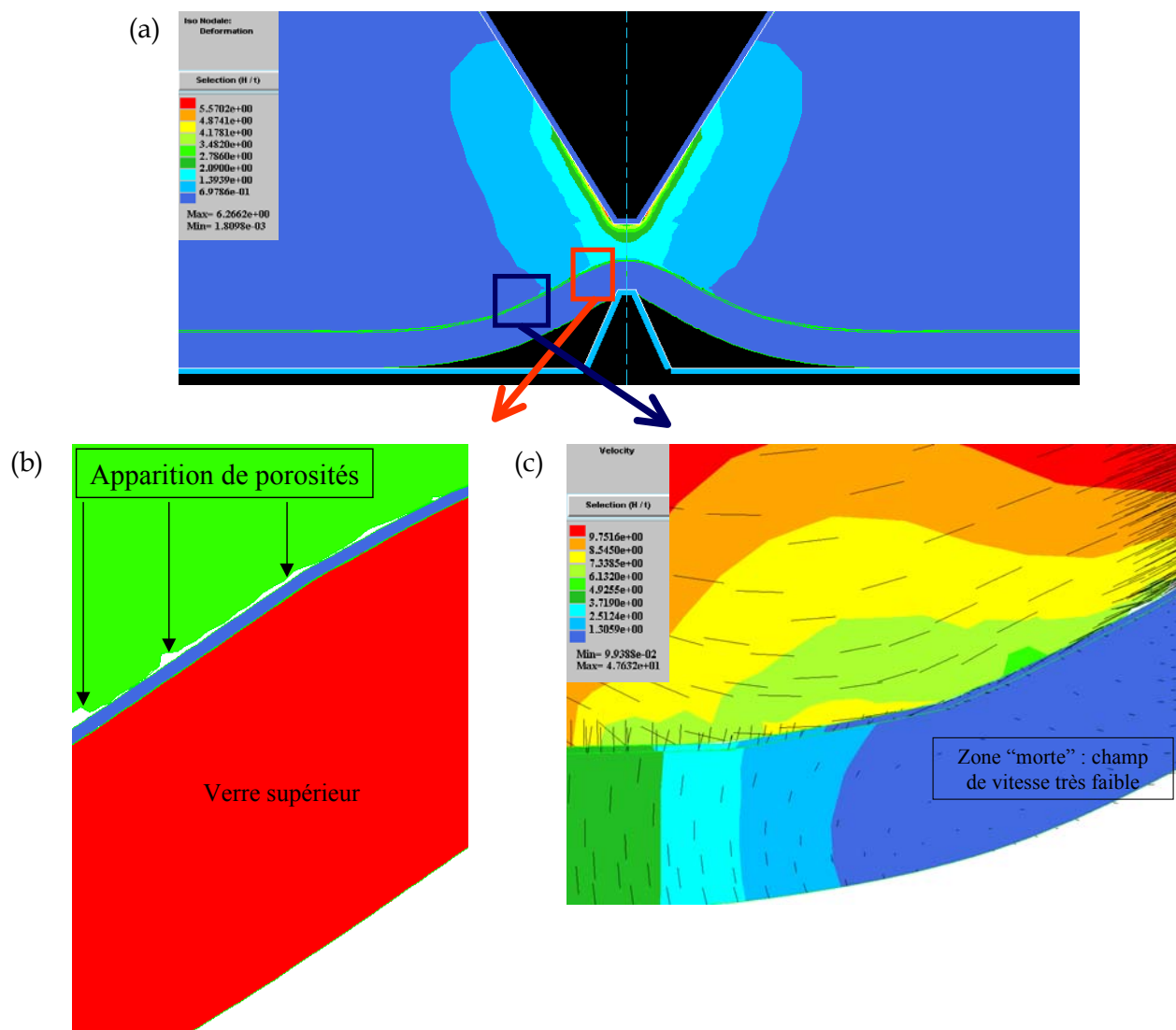


Figure 1-47 : (a) Vue de profil de deux tesselles accolées après passage entre les cylindres empreinteur et contre empreinteur. Utilisation d'indenteurs usés. (b) zoom sur l'apparition de porosités à l'interface et (c) zoom sur la distribution du champ de vitesses.

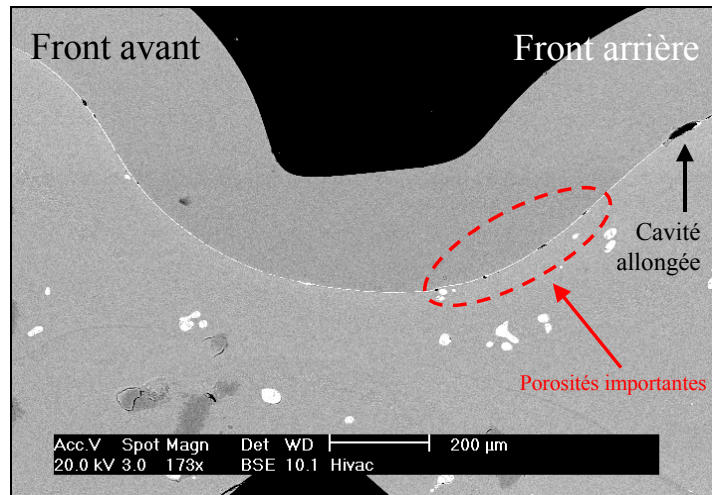


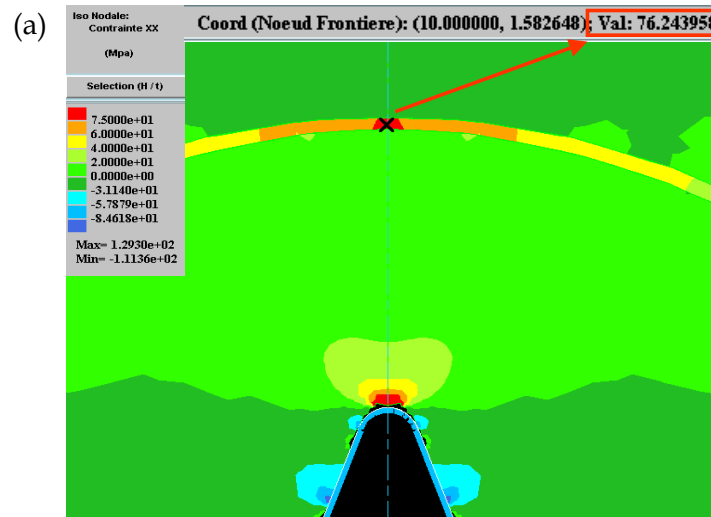
Figure 1-48 : Micrographie au MEB en mode BSE de deux tesselles accolées en coupe transversale. Mise en évidence de cavités allongées dans la zone « coudée ».

Au vu de ces résultats, une tentative d'optimisation du procédé a été menée en remplaçant les indenteurs par d'autres plus pointus et qui correspondraient à des outils neufs. Leurs caractéristiques géométriques ont été identifiées à partir de plans techniques fournis par l'industriel.

Dans ce cas, les simulations numériques montrent que :

- les contraintes σ_{xx} sont plus importantes très localement dans la feuille métallique (Figure 1-49(a))
- les porosités sont quasi inexistantes dans la zone « coudée », la matière glisse donc de manière moins conséquente (Figure 1-49(b))
- le champ de vitesses est beaucoup plus continu de part et d'autre de la feuille métallique (Figure 1-49(c)). Il ne devrait donc pas exister de cavité « allongées ».

Nous n'avons malheureusement pas pu contrôler ces effets expérimentalement puisque nous n'avons pas eu la possibilité de fabriquer de tesselles dorées à partir d'outils neufs.



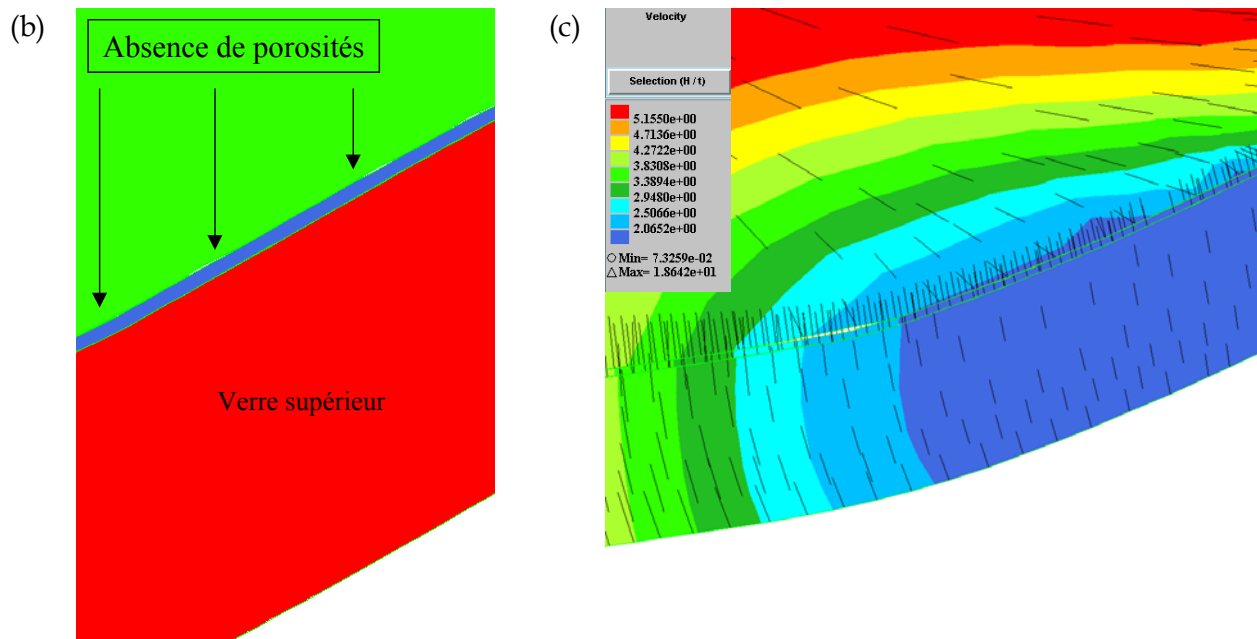


Figure 1-49 : Vue de profil de deux tesselles accolées après passage entre les cylindres empreinteur et contre empreinteur. Utilisation d'indenteurs très pointus. (a) Contraintes longitudinales σ_{xx} , (b) absence de porosités à l'interface et (c) distribution du champ de vitesses.

4.4 Conclusions

Les calculs numériques ont permis de déterminer la température du verre supérieur au cours de l'opération de pré-découpe. Celle-ci n'avait pas pu être mesurée sur le site industriel. Ils ont également montré que la déformation dans la feuille métallique est générée essentiellement par les contraintes longitudinales σ_{xx} dans la feuille dues aux contraintes de cisaillement σ_{xy} à l'interface. La feuille métallique est soumise à de forts niveaux de contraintes et à un amincissement de l'ordre de 50%. Cette dernière caractéristique n'avait pu être mise en évidence auparavant par des observations au MEB étant donné l'extrême finesse de la feuille.

Cette étude en simulation numérique a finalement ouvert une voie prospective en révélant différents faits saillants relatifs à l'endommagement de la tesselle dorée. L'utilisation d'indenteurs pointus semble prometteur puisqu'elle permet de solliciter davantage la feuille métallique et semble même faire disparaître les défauts (porosités et cavités « allongées ») dans les zones interfaciales.

Afin d'optimiser encore le procédé de mise en forme, nous pensons qu'il pourrait être très intéressant d'étudier les paramètres suivants :

- 1) le décalage des indenteurs qui devrait contribuer à rompre la feuille d'or, mais il risque d'engendrer une cassure beaucoup moins nette de la tesselle avec apparition de bavures.
- 2) le changement de température du verre supérieur puisque le calcul que nous avons introduit est, par hypothèse, isotherme sur les deux couches de matière vitreuse mais

cela nécessiterait d'avoir davantage de connaissances sur les données thermiques du procédé.

5 COMPOSITION CHIMIQUE DES ZONES INTERFACIALES

L'analyse de la composition chimique des interfaces « feuille d'or - feuille de verre » et « feuille d'or - substrat » s'avère primordiale puisqu'elle permet d'appréhender la qualité de l'adhésion entre les trois couches.

Cette analyse a été effectuée dans un premier temps par des mesures en EDX sous forme de lignes de profils sur des coupes transversales de tesselles (la préparation des échantillons est alors identique à celle explicitée à la section 2.3.2). Cette méthode s'est avérée très vite insatisfaisante pour deux raisons. La première est liée à la préparation de l'échantillon. Comme nous l'avons vu à la section 2.3.2, le polissage induit un étalement de la feuille métallique sur les matériaux vitreux et/ou une contamination de la feuille métallique par les constituants des deux matériaux vitreux adjacents. La deuxième raison vient de la résolution de la technique EDX qui ne permet pas d'analyser de volumes très petits de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$ et ceci particulièrement dans une matrice constituée d'éléments légers telle que les verres. Dans un second temps, nous avons réalisé des analyses en RBS [Darque-Ceretti, 2002]. Celles-ci permettent d'obtenir des informations plus fiables puisque les interfaces « feuille métallique - feuille de verre » et « feuille métallique - substrat » ne sont pas modifiées par la préparation des échantillons.

5.1 Profils de concentration en profondeur en RBSp

Etant donné l'épaisseur de la tesselle, nous avons été contraints d'utiliser un faisceau de protons (RBSp) de 3 MeV (annexe 1 - techniques expérimentales). Pour que le faisceau puisse atteindre les deux interfaces, il a été nécessaire d'éliminer par polissage manuel une partie de la feuille de verre jusqu'à ce que son épaisseur soit de l'ordre de quelques micromètres. Cet amincissement préalable a été effectué à l'aide de disques abrasifs en oxyde de zirconium et en carbure de silicium (respectivement de granulométrie 120 et 180).

Dans de telles conditions, la profondeur d'analyse en RBSp pour les échantillons atteint 40 μm . Cette distance est une estimation à partir de la simulation de la pénétration des protons de 3 MeV sous SRIM 2000 (annexe 1).

Un exemple de spectre RBS associé à la tesselle dorée est présentée sur la Figure 1-50. Les résultats extraits de la simulation sous SIMNRA sont synthétisés dans le Tableau 1-10. Les simulations ont été effectuées en tenant compte des analyses EDX des matériaux vitreux et de la feuille d'or présentées à la section 2.2.

Les interfaces étant rugueuses et poreuses (section 2.3), il est possible de trouver plusieurs solutions de simulation (annexe 1). Les résultats présentés correspondent aux solutions qui nous semblent physiquement les plus raisonnables.

De plus, il faut souligner que les épaisseurs des différentes sous-couches exprimées en micromètres sont approximatives. Elles ont été calculées avec l'hypothèse que 10^{15} at. cm^{-2} est égal à 0,2 nm, autrement dit en supposant que la densité de la sous-couche est égale à la densité théorique ce qui n'est pas le cas si elles sont poreuses. En conséquence, il se peut que les valeurs d'épaisseur soient légèrement surestimées.

Les creux observés sur les variations de l'oxygène correspondent à la réaction non Rutherford non élastique des protons sur l'oxygène [Ioannidou, 1999].

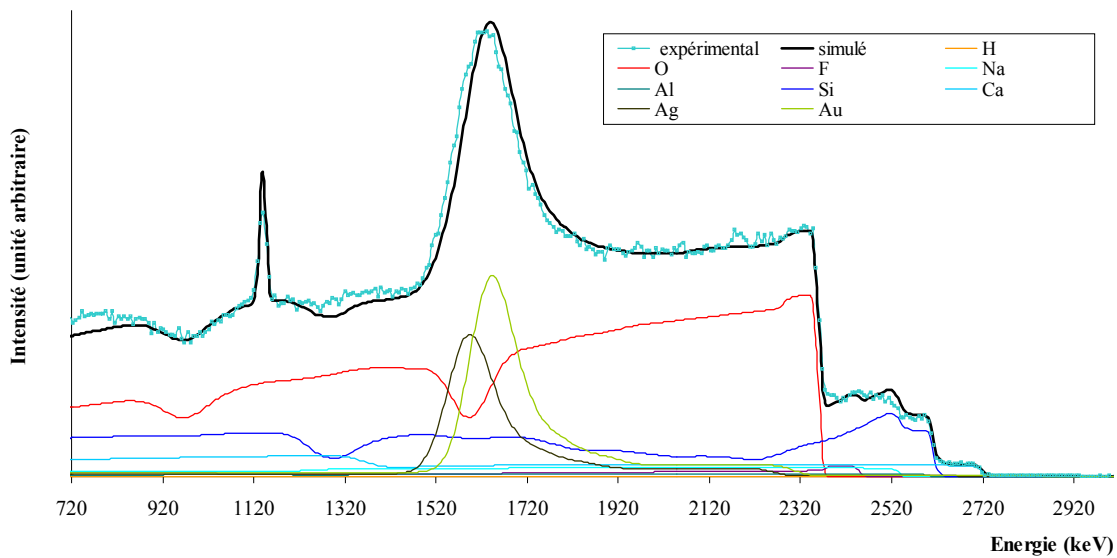


Figure 1-50 : Spectre RBS expérimental et simulé de la tesselle dorée.

Concentrations en % atomique

Sous-couche	Au	Ag	Si	O	Na	Ca	Al	F	H	Epaisseur équivalente en 10^{15} atomes. cm^{-2}	Epaisseur estimée en nm
1			10	30	5	2	1	5	47	18000	3600
2	0,02	0,04	30	49	10	4	2	5		70000	14000
3	0,25	0,5	30	48	10	4	2	5		42000	8400
4	0,5	1	30	47,5	10	4	2	5		10000	2000
5	1	2	27	49	10	4	2	5		8000	1600
6	2	4	24	49	10	4	2	5		5000	1000
7	8	16	6	49	10	4	2	5		2000	400
8	12	24	8	35	8	3	2	8		2200	440
9	0,1	0,2	27	46,7	8	8	2	8		Substrat	Substrat

Tableau 1-10 : Tableau récapitulatif d'un profil de concentration en profondeur réalisé sur la tesselle dorée. Analyses RBS.

Le Tableau 1-10 permet de mettre en évidence les caractéristiques suivantes :

- l'existence d'une couche vitreuse hydratée et/ou poreuse en surface (sous-couche n°1) qui pourrait résulter de la préparation de l'échantillon (abrasion par polissage prolongé pour pouvoir analyser les deux interfaces)
- les sous-couches n°2 à 6 possèdent la composition chimique du verre supérieur avec un gradient en or et en argent. Ce gradient correspond à la diffusion de l'or et de l'argent de la feuille métallique vers le verre supérieur.
- les sous-couche n°7 et 8 représentent la feuille métallique résiduelle. La simulation montre qu'elles contiennent également les éléments que l'on retrouve dans les substances vitreuses (O, Si, Na, Ca, Al et F), ce qui est probablement une conséquence combinée de la rugosité et de la porosité importantes des interfaces. La concentration en silicium y est néanmoins plus faible (entre 6 et 8% at.) que dans la feuille de verre (entre 24 et 30% at.) et dans le substrat (27% at.).

La quantité totale d'or contenue dans ces deux sous-couches est égale à $424 \cdot 10^{15}$ at.cm⁻² ($8\% \text{ at.} \times 2000 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2} + 12\% \text{ at.} \times 2200 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$), celle de l'argent est de $848 \cdot 10^{15}$ at.cm⁻² ($16\% \text{ at.} \times 2000 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2} + 24\% \text{ at.} \times 2200 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$).

- la sous-couche n°9 correspond au substrat en pâte de verre. Comme il l'a été montré en EDX (Tableau 1-2), sa composition chimique se distingue de celle du verre supérieur par des teneurs plus élevées en calcium et en fluor.

Une autre simulation montre que si on regroupe les deux sous-couche n°7 et 8 (*i.e.* les plus riches en or et en argent) simulées poreuses en une seule sous-couche compacte d'or et d'argent, celle-ci contiendrait $380 \cdot 10^{15}$ at.cm⁻² d'or et $770 \cdot 10^{15}$ at.cm⁻² d'argent mais serait beaucoup plus fine (épaisseur de $1150 \cdot 10^{15}$ at.cm⁻² soit $0,23 \mu\text{m}$). Afin d'illustrer que dans ce cas, l'allure générale du spectre simulé reste quasi inchangée par rapport à celui de la Figure 1-50, nous avons représenté à la Figure 1-51, une superposition des deux solutions possibles.

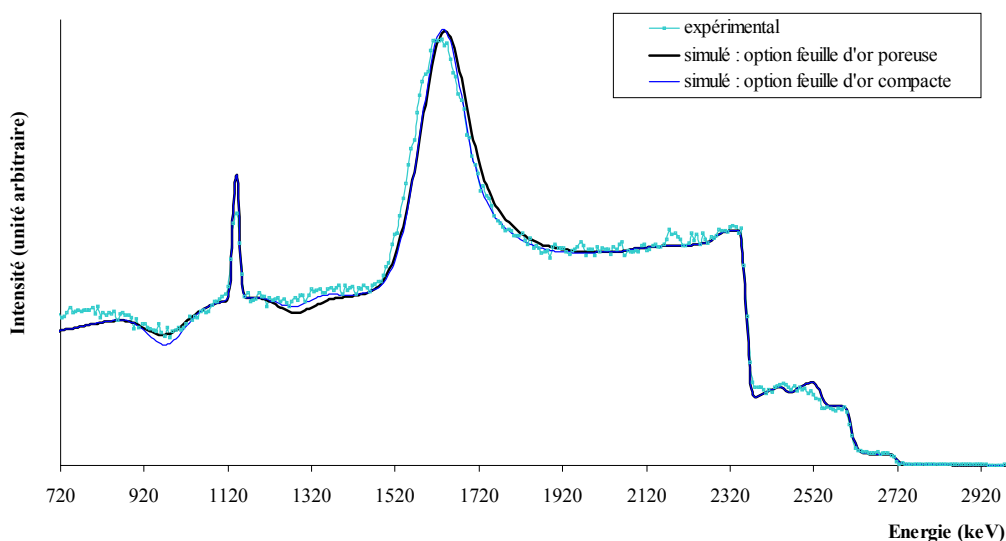


Figure 1-51 : Comparaison des spectres RBSp simulés de la tesselle dorée avec l'option «feuille métallique compacte» et l'option «feuille métallique poreuse» .

Ces analyses démontrent que l'or et l'argent diffusent essentiellement dans le verre supérieur. Les gradients de concentrations de l'or et de l'argent sont représentés à la Figure 1-52 dans le cas où les sous-couches les plus riches en or et en argent sont simulées poreuses.

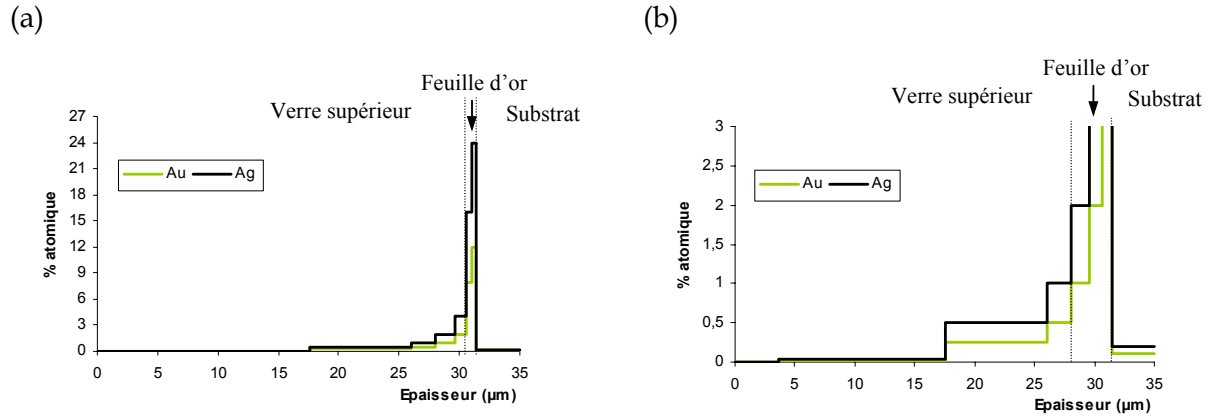


Figure 1-52 : (a) Gradients de concentrations suivant la profondeur de l'or et de l'argent dans la tesselle dorée. (b) Zoom du (a).

La diffusion de l'or et de l'argent vers le verre supérieur est principalement activée avant la mise en forme de la tesselle au moment du réchauffage au chalumeau de la feuille de verre recouverte de la feuille métallique (température de l'ordre de 800°C) mais également au cours du laminage à chaud du tricouche (pour les températures, cf. section 2.1.2). La diffusion de l'or et de l'argent vers le substrat se produit par contre uniquement au cours du laminage.

Afin de concevoir si les distances de diffusion observées sont conformes à celles que l'on obtient en se basant sur la loi de Fick [Crank, 1975] et sur les coefficients de diffusion de l'or et de l'argent dans un verre disponibles dans la littérature, nous avons effectué un calcul simple.

Dans les condition de la loi de Fick, les distances de diffusion peuvent, en première approximation, se calculer de la façon suivante :

$$x = \sqrt{Dt}$$

où D est le coefficient de diffusion et t le temps de diffusion.

Le coefficient de diffusion croît très rapidement avec la température. Son évolution en fonction de la température absolue T peut être décrite par une loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

où D_0 est une constante, Q est l'énergie d'activation de la diffusion ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($R=8,32 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) et T la température (K).

Cheng *et al.* [Cheng, 1981] ont étudié la diffusion de l'argent dans un verre dont la composition chimique est la suivante (% massique) : 72% de SiO_2 , 14,6% de Na_2O , 7,5% de CaO , 4% de MgO , 1,8% de Al_2O_3 et 0,1% de Fe_2O_3 . Ils ont alors obtenu, pour une température de 500-600°C, une énergie d'activation de diffusion Q égale à 136,4 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et un D_0 de 5,31 $10^{-1} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Le calcul du coefficient de diffusion D à 600°C donne donc 3,7 $10^{-9} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Cette valeur est en bon accord avec celles publiées par Timpel *et al.* [Timpel, 1998] qui ont également travaillé sur l'étude de la diffusion de l'argent dans un verre silicaté à différentes températures.

D'autres auteurs [Rao, 1996] ont eux publié des données sur le coefficient de diffusion de l'or à 600°C dans un verre de composition chimique (% massique) : 71,5% de SiO_2 , 23% de Na_2O , 4% de Al_2O_3 et 1% de ZnO . Ils indiquent un coefficient de diffusion D relativement faible puisqu'il est égal 3 $10^{-12} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

En utilisant ces coefficients de diffusion et pour une température de chauffage de 600°C pendant une vingtaine de secondes, nous obtenons respectivement pour l'argent et pour l'or, une distance de diffusion égale à 2,75 μm et 0,077 μm . Ces calculs démontrent donc que dans le cas de notre cycle thermique, la diffusion est certainement sensiblement plus importante puisque la température est plus élevée (température de l'ordre de 800°C, *cf.* section 2.1.2). Ceci-dit, le gradient de diffusion obtenu en RBS dans le verre supérieur, mettait lui en exergue une pénétration considérable de l'or jusqu'à 4 μm et de l'argent jusqu'à 6 μm (Figure 1-53). Nous pouvons expliquer cette différence par le fait que le milieu interfacial « feuille métallique - feuille de verre » est fortement poreux ce qui crée des court-circuits de diffusion. De plus, il est possible que le gradient de diffusion observé soit faussé par le fait que la région analysée en RBS est rugueuse. Cette rugosité est induite au moment de l'amincissement de l'échantillon par polissage à l'aide des disques abrasifs « grossiers » (papier 120 en oxyde de zirconium et 180 en carbure de silicium).

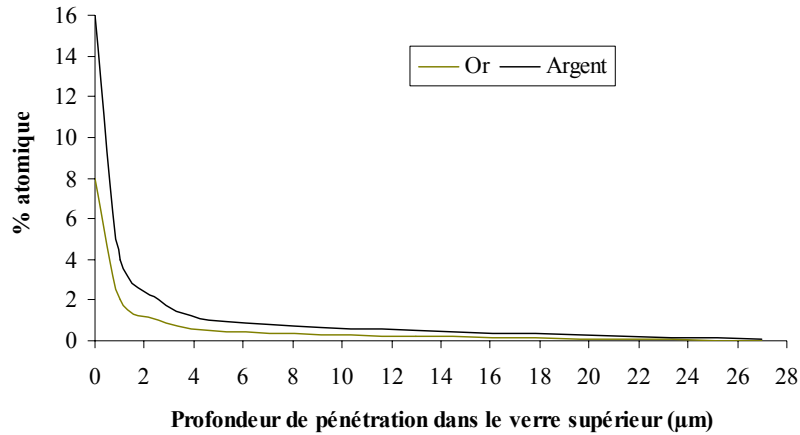


Figure 1-53 : Profils de diffusion de l'or et de l'argent dans le verre supérieur de la tesselle dorée. Analyses RBSp.

La distribution uniforme de l'or et de l'argent dans le substrat est le signe d'une diffusion rapide de petites quantités sur une distance égale au minimum à 10 µm (estimation obtenue à partir de la simulation de la profondeur d'analyse, cf. annexe 1 - techniques expérimentales). Selon le Tableau 1-10, la quantité d'or ayant diffusé dans le substrat n'excède pas 0,1% at. et celle de l'argent 0,2% at.. L'absence de gradient de diffusion dans le substrat peut être attribué à une diffusion de l'or et de l'argent aux interfaces des grains de CaF₂ et de quartz (Figure 1-13).

Il est intéressant de remarquer que la diffusion a consommé une grande partie de la feuille métallique d'origine. La feuille résiduelle contient entre 1150 et 1270 10¹⁵ at.cm⁻² d'or et d'argent selon l'interprétation de la simulation (Tableau 1-11). En comptabilisant la quantité totale d'or et d'argent sur toutes les sous-couches correspondant au verre supérieur, on obtient 1047 10¹⁵ at.cm⁻². La quantité totale de métal ayant diffusé dans les deux substances vitreuses est donc supérieure à 1047 10¹⁵ at.cm⁻² ; la quantité de métal contenue dans le substrat n'est pas prise en compte puisque la simulation ne permet pas de connaître jusqu'à quelle profondeur l'or et l'argent sont présents dans le substrat.

Ces résultats signifient que près de la moitié de la feuille métallique a diffusé dans le verre supérieur. Ce fait est renforcé par les résultats obtenus en simulation numérique qui montrent que l'amincissement mécanique de la feuille métallique est uniquement localisé au niveau des bords de la tesselle. Dans la partie milieu, l'amincissement serait uniquement lié à un phénomène de diffusion.

	Au 10 ¹⁵ at.cm ⁻²	Ag 10 ¹⁵ at.cm ⁻²	Au+Ag 10 ¹⁵ at.cm ⁻²
Feuille métallique résiduelle simulée « poreuse »	424	848	1270

Feuille métallique résiduelle simulée « compacte »	380	770	1150
Feuille de verre	349	698	1047

Tableau 1-11 : Quantités d'or et d'argent présents dans la feuille métallique résiduelle ainsi que dans la feuille de verre. Analyses RBSp.

En toute rigueur, il faut noter que selon les résultats précédents, la quantité totale d'or et d'argent au sein de la tesselle est au minimum de l'ordre de $2200 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. Si on compare cette quantité à celle que donnerait la feuille métallique avant sa mise en forme, on s'aperçoit qu'il existe une différence importante. Effectivement, la feuille métallique compacte a une épaisseur de $0,26 \mu\text{m}$ ce qui devrait donner si on considère que $10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ font approximativement $0,2 \text{ nm}$, une quantité totale d'or et d'argent proche de $1300 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. Cette différence s'explique très probablement par les nombreux plis que présentent la feuille métallique (Figure 1-17).

5.2 Discussion sur la tenue des interfaces

Le fait que les matériaux vitreux soient composés des mêmes éléments dans des proportions relativement peu différentes (Tableau 1-1), est favorable pour leur adhésion puisque cela suscite notamment un bon accord des coefficients de dilatation thermique.

Par ailleurs, les résultats précédents mettent en évidence que la nature de la liaison de part et d'autre de la feuille métallique diffère. Des deux côtés, on peut supposer que l'adhésion se fait essentiellement par créations de liaisons chimiques entre la feuille de verre et la pâte de verre, à travers les nombreuses fissures de la feuille métallique (Figure 1-18). Mais du côté de la feuille de verre, la cohésion pourrait être renforcée par la formation du gradient de diffusion riche en or et en argent. Il faut en effet rester très prudent quant à la possible formation de liaisons de type ionique - covalente telles que Au-O, Au-Si et Ag-O. Selon les données thermodynamiques publiées par Jansen *et al.* [Jansen, 1999], il est peu plausible qu'une liaison du type covalente se soit créée entre l'or et l'oxygène de la phase vitreuse puisque l'enthalpie de formation de Au_2O_3 est de $-13 \pm 2,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et que sa température de décomposition se situe au dessus de $296 \pm 5^\circ\text{C}$. Il en est de même entre l'argent et l'oxygène car l'enthalpie de formation de Ag_2O est également très forte : $\Delta H \approx -30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [Assal, 1997].

Pour pouvoir affirmer sans ambiguïté la création de liaisons énergiquement fortes entre les éléments de la feuille métallique et ceux constitutifs du verre supérieur, il est indispensable de réaliser des analyses supplémentaires (par exemple en couplant l'XPS à l'érosion ionique). De plus, nous avons noté que la feuille métallique est presque toujours liée au substrat dans le cas du décollement du verre protecteur (Figure 1-19) ce qui semble prouver une meilleure adhésion de ce côté.

Notons enfin que l'adhésion entre la feuille de verre et la feuille métallique risque d'être compromise par l'existence de microporosités importantes. Une entrée d'eau à l'intérieur de ces hétérogénéités pourrait engendrer une modification de la structure du réseau vitreux en transformant une partie des oxydes en hydroxydes et/ou en provoquant une lixiviation progressive des alcalins. A long terme, cela peut provoquer une décohésion dont le cheminement ultime serait le décollement du verre supérieur. Verità *et al.* [Verità, 2000] soulignent avoir maintes fois observé ce type de détachement sur des tesselles dorées anciennes.

6 CONCLUSIONS

Les différents résultats obtenus au cours de cette étude permettent de dégager les aspects essentiels d'ordre chimique, structural, rhéologique et mécanique associés à la fabrication d'une tesselle dorée à la feuille par un industriel français.

Plusieurs techniques analytiques ont été utilisées pour caractériser la composition chimique et structurale : le MEB couplé à l'EDX, l'analyse d'images, la DRX et la RBS. Nous avons également mis au point au laboratoire une technique d'essais par indentation afin de déterminer la viscosité à haute température de matériaux vitreux (gamme de températures [700 - 900°C]). Un calcul analytique de l'endommagement de la feuille métallique dû aux charges appliquées lors de la pré-découpe de la tesselle a été effectué. Des simulations numériques ont ensuite permis de mieux comprendre les différents phénomènes qui se produisent au cours de cette étape-clé dans le procédé de mise en forme.

Les principales conclusions sont :

- 1) Le réseau vitreux constituant le substrat de la tesselle est hétérogène puisqu'il contient des cristaux de CaF_2 ainsi que des grains de quartz ; au contraire la couche de verre supérieur présente une homogénéité à toutes les échelles que nous avons étudiées.
- 2) Les plans des interfaces du tricouche sont très poreux. L'existence de ces nombreux pores génèrent des défauts d'adhésion qui sont critiques pour la durabilité à long terme de la tesselle. Son vieillissement est d'autant plus compromis par l'affleurement de la feuille métallique aux extrémités de la tesselle

qui risque de favoriser une entrée d'eau aux interfaces par le biais de l'humidité atmosphérique.

- 3) Le procédé de séparation final des tesselles par passage sur un « tapis vibreur » provoque une cassure aléatoire des matériaux vitreux fragiles. Cet effet peut poser problème s'il conduit à un décollement d'une partie du verre supérieur. Dans ce cas, la feuille métallique n'est plus protégée du milieu environnant et devient sensible à la corrosion atmosphérique.
- 4) La feuille métallique est fortement sollicitée au cours de l'étape de pré-découpe de la tesselle. Les simulations numériques montrent qu'elle s'amincit dans un rapport de 50%. Il existe de fortes chances également que la feuille métallique se fragmente pour relaxer ses contraintes. C'est ce que montrent les micrographies au MEB en coupes. Elles révèlent de nombreuses fissures mais il est difficile de déterminer leur origine exacte. Elles ont pu aussi se produire au moment du dépôt de la feuille métallique sur la feuille de verre transparente.
- 5) Une avancée afin de réduire l'apparition de porosités aux interfaces a été effectuée grâce à la simulation numérique. L'utilisation d'indenteurs pointus semble aller dans ce sens mais il faudrait encore vérifier expérimentalement cet effet.
- 6) Les échanges feuille métallique/matière vitreuse semblent se faire essentiellement du côté du verre supérieur. Ceux-ci peuvent être favorisés par la composition chimique du verre protecteur (légèrement différente de celle du substrat, cf. Tableau 1-1). L'absence de gradient de diffusion du côté du substrat peut être en partie faussé par l'importante porosité du milieu interfacial.

PARTIE 2

Table des matières

1	ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE	67
1.1	Définition et élaboration	67
1.2	Propriétés physico-chimiques	68
2	ÉTUDE DE LUSTRES ARCHEOLOGIQUES EGYPTIENS DU IX - XI ^{ÈME} SIECLE	71
2.1	Provenance et description des échantillons	71
2.2	Descriptions macroscopique et microscopique des états de surface	73
2.2.1	Description macroscopique	73
2.2.2	Description microscopique	74
2.2.3	Synthèse des observations	79
2.3	Composition chimique des glaçures et des couches lustrées	79
2.3.1	Analyse chimique EDX et PIXE des glaçures	80
2.3.2	Analyse chimique EDX et PIXE des couches lustrées	82
2.3.3	Profils de concentration en RBS α	85
2.4	Structure cristallographique des glaçures et des couches lustrées	89
2.5	Synthèse des observations et des analyses	92
3	ÉTUDE DE LUSTRES CONTEMPORAINS ESPAGNOLS	93
3.1	Provenance et description des échantillons	93
3.2	Description macroscopique et microscopique des états de surface	93
3.2.1	Description macroscopique	94
3.2.2	Description microscopique	94
3.2.3	Synthèse des observations	98
3.3	Composition chimique des glaçures et des couches lustrées	98
3.3.1	Analyse chimique EDX et PIXE des glaçures	98
3.3.2	Analyse chimique EDX et PIXE des couches lustrées	100
3.3.3	Profils de concentration en RBS α	101
3.3.4	Composition chimique de la surface de la glaçure et de la couche lustrée en ToF-SIMS et XPS	103
3.4	Structure cristallographique des glaçures et des couches lustrées	108
3.5	Synthèse des observations et des analyses	111
4	ÉTUDE COMPARATIVE	114
4.1	Comparaison des états de surface	114
4.2	Comparaison de la composition chimique	115
4.3	Comparaison de la structure cristallographique	118
4.4	Comparaison des propriétés optiques	119
4.4.1	Notion de couleur	119
4.4.2	Présentation du gonio-spectro-photo-colorimètre	121
4.4.3	Étude comparée des résultats	123
5	CONCLUSIONS	132



PARTIE 2

LUSTRES DORES SUR CERAMIQUES GLAÇUREES

Cette partie est consacrée à l'étude de lustres métalliques dorés sur céramiques glaçurées. Ce type de décoration serait un héritage d'une technique verrière égyptienne utilisée à l'origine comme substitut à la feuille d'or pour recouvrir la surface de verres [Caiger-Smith, 1985]. Cette technique repose sur l'emploi de composés métalliques de cuivre et d'argent. Elle a été plus tard adaptée pour être appliquée sur des céramiques glaçurées.

L'objectif de cette étude est d'analyser les propriétés physico-chimiques de deux groupes chronologiques de céramiques glaçurées à décor de lustres dorés. Ceux-ci sont constitués de fragments archéologiques égyptiens datant du IX-XI^{ème} siècle après J.C. ainsi que de fragments espagnols contemporains. L'étape ultime que nous nous sommes fixés est d'évaluer la qualité de la re-création des lustres dorés contemporains, comparée au savoir faire des premiers artisans égyptiens.

Nous présentons tout d'abord une analyse bibliographique des lustres dorés. Leur définition est donnée ainsi que leur processus de formation sur des céramiques glaçurées. Nous mettons ensuite en évidence que les données physico-chimiques recueillies à ce jour sur ce type de matériau sont encore insuffisantes et que de nombreuses questions restent en suspens.

Puis, nous abordons une première étude portant sur les lustres archéologiques. Nous nous sommes attachés à décrire l'état de surface des couches lustrées à différentes échelles, macroscopique puis microscopique. Des techniques analytiques diverses ont été mises en œuvre afin de mieux comprendre leur composition chimique en surface et en profondeur. L'étude des lustres contemporains est ensuite traitée suivant le même protocole que celui développé pour les lustres archéologiques.

Enfin, une comparaison est établie entre les caractéristiques physico-chimiques des lustres archéologiques et celles des lustres contemporains. Cette étude comparative nous a conduit à réaliser des mesures portant sur les propriétés optiques (colorimétriques et spectrales) des lustres.

1 Analyse bibliographique

1.1 Définition et élaboration

La céramique est un matériau en terre cuite, formée à partir d'argiles modelées ou moulées ayant subi une cuisson à haute température (500°C, 700°C, 900°C et souvent plus). L'application d'une glaçure, revêtement comportant une phase vitreuse (annexe 2 - généralités sur le verre), confère à la pâte céramique poreuse une bonne étanchéité et offre par ailleurs la possibilité de multiples décors [Greber, 1947 ; Blondel, 2001].

La glaçure est obtenue à partir d'un mélange de composants du verre. Elle est élaborée à partir de sable siliceux et d'agents fondants alcalins ou plombifères. Dans le cas d'une glaçure alcaline, le fondant utilisé est la soude ou la potasse. Il est possible de colorer la glaçure par l'adjonction en faible quantité d'oxydes d'éléments métalliques. Selon leur valence et leur environnement chimique, les ions de ces éléments donnent à la glaçure des colorations extrêmement variées comme le brun ou le violet avec le manganèse, le bleu avec le cobalt, le vert ou le rouge avec le cuivre et également le bleu, le jaune ou le vert avec le fer. L'oxyde d'étain est couramment utilisé en tant qu'opacifiant (depuis le IX^{ème} siècle). Suivant sa teneur, il procure à la glaçure un fond blanc opaque très franc favorable à la pose d'un décor de lustre par exemple. Dans ces glaçures dites stannifères, l'oxyde d'étain insoluble dans le verre, se présente sous la forme de microcristaux de SnO₂ (cassitérite). La température de cuisson d'une glaçure est élevée, elle varie entre 800 et 1050°C selon ses teneurs en agents fondants.

Le lustre est une couche métallique très fine (son épaisseur ne dépasse généralement pas 1 µm) déposée sur une céramique glaçurée préalablement cuite. Les lustres dont il est question dans cette étude, sont ceux qui présentent un reflet métallique ressemblant à celui de l'or, d'où l'appellation de lustres dorés. Ils sont constitués à partir de composés d'argent et de cuivre (oxydes, sulfates, carbonates, nitrates ...) mélangés à de l'argile ou à de l'ocre (variété d'argile riche en oxyde et/ou hydroxyde de fer) puis appliqués par divers moyens sur la surface de la glaçure (brosse, éponge, pinceau ...). La pièce ainsi recouverte est ensuite portée dans un four à une température proche de 500-600°C (point de ramollissement de la glaçure) en atmosphère réductrice. Les combustibles sont à base d'essences très fuligineuses comme le genêt et la fougère. L'atmosphère réductrice est destinée à réduire à l'état métallique les composés d'argent et de cuivre et à entraîner leur diffusion à la surface de la glaçure. A leur sortie du four, les pièces recouvertes d'un résidu noirci par la fumée sont nettoyées à grande eau.

Ce style de décoration semble être né au début du IX^{ème} siècle dans les fabriques de poteries que les Arabes établirent en Orient (Egypte, Perse et Mésopotamie) lors de leurs grandes conquêtes [Franchet, 1906]. Au fil des siècles, les potiers arabes diffusèrent leur savoir-faire dans le bassin méditerranéen. Au début du XIV^{ème} siècle, la production prit un essor important lorsque les Maures fondèrent à Malaga leurs premières fabriques de faïences (céramiques recouvertes d'une glaçure à l'oxyde d'étain [Soustiel, 1985]). Les œuvres portèrent alors le nom de poterie dorée. Cette fabrication s'arrêta en 1610 suite à l'édit d'expulsion publié par Philippe III contre tous les Maures résidant encore dans les provinces espagnoles. Au XV^{ème} siècle, à Deruta et Gubbio, les Italiens s'inspirèrent également de cette technique pour décorer leurs faïences appelées aussi « majoliques ». Aujourd'hui encore, en Espagne notamment, de rares artisans potiers perpétuent cette production. Le livre de Miguel Ruiz Jiménez [Jiménez, 1990] donne une description détaillée de la technique mise en application à l'époque actuelle. Il y est indiqué que les lustres dorés s'obtiennent à partir d'un médium à base de résine et de sels métalliques de cuivre et d'argent, auquel de l'argile est parfois ajoutée. Le traitement thermique s'effectue au départ en atmosphère oxydante et à la fin en atmosphère réductrice (combustibles végétaux à base de thym, ajoncs et romarin). Aucun renseignement n'est précisé en ce qui concerne les températures et les durées de cuisson. Une fois la cuisson terminée, le four reste fermé pour éviter une réoxydation et le refroidissement se fait lentement.

Le secret de fabrication de ces reflets dorés a toujours été bien gardé. La formule la plus ancienne de fabrication de la céramique à décor lustré doré connue à ce jour est décrite dans le traité d'Abu'l Qasim al-Qashani datant du XIV^{ème} siècle [Allan, 1973]. Elle mentionne l'utilisation entre autres, d'arsenic rouge et jaune, de marcassites d'or et d'argent (sulfures de fer), de sulfate de fer ainsi que d'une petite quantité de cuivre. D'autres recettes de lustres dorés un peu plus récentes, comme celle du céramiste Cipriano Piccolpasso datant de 1558, figurent dans l'ouvrage de Caiger-Smith [Caiger-Smith, 1985].

1.2 Propriétés physico-chimiques

Les données scientifiques sur les propriétés physico-chimiques des lustres dorés ont été publiées pour l'essentiel depuis les deux dernières années [Pérez-Arantegui, 2001 ; Borgia, 2002 ; Fermo, 2002]. Les études ont porté principalement sur des pièces archéologiques produites en Espagne (à Paterna et Manisès) entre le XIV^{ème} et le XVI^{ème} siècle [Pérez-Arantegui, 2001] puis en Italie (à Deruta et Gubbio) entre le XV^{ème} et le XVI^{ème} siècle [Borgia, 2002 ; Fermo, 2002]. Les lustres dorés d'origine islamique (Irak, Egypte, Iran, Syrie ...) ont fait très peu l'objet de publications.

Dans les paragraphes suivants, nous tenterons de réunir les connaissances actuelles sur la composition chimique et la microstructure de lustres dorés.

En matière de caractérisation chimique, les premières compositions publiées sur les décors lustrés étaient très souvent uniquement qualitatives et obtenues à partir d'analyses en EDX. Ainsi, Kingery *et al.* [Kingery, 1986] rapportent la présence principale de l'argent sur un lustre de Kashan (Perse) datant du XIII^{ème} siècle. Plus récemment, des analyses EDX semi-quantitatives ont été publiées sur un ensemble de décors lustrés dorés découverts à Deruta (Italie) et datés du XVI-XVII^{ème} siècle [Romani, 2000]. Le cuivre et l'argent ont été mis en évidence sur les zones lustrées ainsi que les constituants principaux de la glaçure à l'exception de l'étain. Un exemple de composition chimique est donné dans le Tableau 2-1 en pourcentage d'oxydes pondéraux.

Concentrations en oxyde (% massique)

Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	FeO	CuO	Ag ₂ O	PbO ₂
n.d.	3,3	47,5	2,1	2,2	0,4	1,2	4,1	39,1

n.d. : non détecté

Tableau 2-1 : Composition chimique EDX d'un lustre doré provenant de Deruta (Italie, XVI-XVII^{ème} siècle) [Romani, 2000].

La couche lustrée étant très fine (épaisseur de l'ordre de 1 µm), les analyses semi-quantitatives en EDX prennent nécessairement en compte la glaçure sous-jacente (la pénétration des électrons incidents à 20 keV pour le silicium de densité 2,33 par exemple est de 1,5 µm environ). D'autres techniques d'analyse apparaissent plus prometteuses pour caractériser plus finement la composition chimique des couches superficielles lustrées : ce sont les analyses par faisceaux d'ions telles que le PIXE et le RBS (détaillées en annexe 1 - techniques expérimentales). Quelques analyses ont déjà été menées par Jarjis sur un lustre islamique doré du IX^{ème} siècle fabriqué en Irak [Jarjis, 1997]. Ces deux méthodes ont été mises en œuvre simultanément sur la surface du lustre. Elles ont permis de recueillir sur une même zone des informations sur la composition chimique globale (PIXE), sur la répartition des éléments en fonction de la profondeur et sur l'épaisseur de la couche (RBS). Les résultats montrent l'existence de cuivre et d'argent dans la couche lustrée (Figure 2-1) mais aucune donnée quantitative n'est révélée. Seule l'épaisseur de cette couche est précisée, elle est de 0,3 µm.

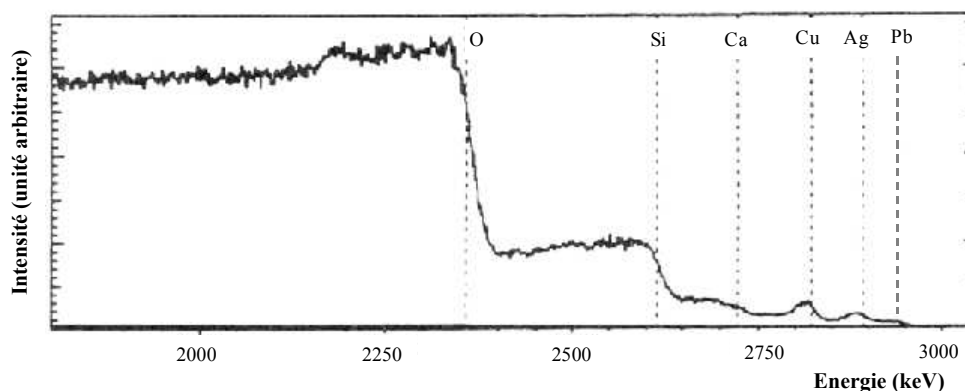


Figure 2-1 : Spectre RBS d'un lustre islamique doré (Irak, IX^{ème} siècle) [Jarjis, 1997].

Des études ont également été menées par XPS sur la surface de couches lustrées espagnoles (XIII-XVI^{ème} siècle). Après avoir effectué des profils de concentration par érosion ionique, les résultats obtenus par Pérez-Arantegui *et al.* [Pérez-Arantegui, 2001] semblent prouver qu'il existe en extrême surface une couche vitreuse dépourvue de métal et enrichie en silicium, en aluminium et en sodium par rapport à la glaçure. L'épaisseur de celle-ci est d'environ 10-20 nm.

Pour ce qui est de l'étude morphologique, des observations faites au MET ont révélé que les couches lustrées sont constituées de nanoparticules de cuivre et d'argent englobées dans la glaçure. Par exemple, Kingery *et al.* [Kingery, 1986] rapportent l'existence d'une dispersion de particules d'argent de 20 nm de diamètre sur un lustre doré islamique du XIII^{ème} siècle (Figure 2-). Les travaux d'une équipe de chercheurs italiens sur des lustres dorés de Deruta datant de la Renaissance [Borgia, 2002] ont montré que les particules d'argent font entre 5 et 15 nm de diamètre et que celles-ci se retrouvent généralement localement sous forme de clusters de 40-60 nm de diamètre (Figure 2-3). Les nanocristaux de cuivre sont par contre éparpillés de façon plus homogène et sont de plus petites tailles (en gris sur la Figure 2-3), certains atteignent entre 5 et 10 nm de diamètre. Il semblerait que les gros cristaux d'argent (en noir sur la Figure 2-3) se situent à proximité de la surface de la glaçure. Les dimensions de ces nanocristaux de cuivre et d'argent ont été confirmées par l'utilisation de la diffusion des rayons X aux petits angles sur les mêmes surfaces lustrées [Fermo, 2002].

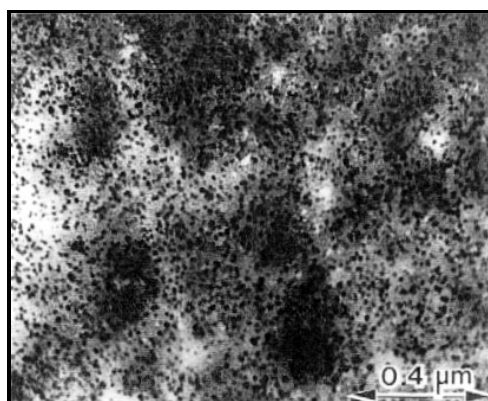


Figure 2-2 : Micrographie au MET d'une section transversale d'un lustre doré (Perse, XIII^{ème} siècle) [Kingery, 1986].

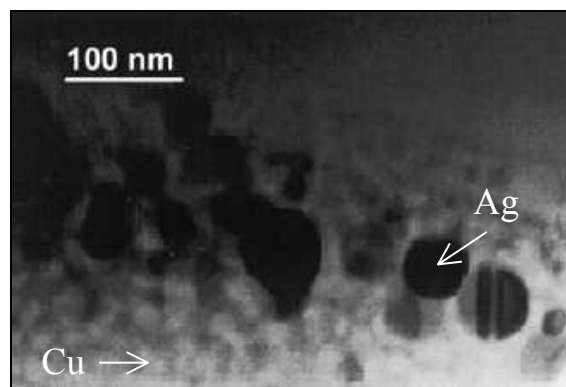


Figure 2-3 : Micrographie au MET d'une section transversale d'un lustre doré (Italie, XVI^{ème} siècle) [Borgia, 2002].

Des mesures ont été menées par DRX ou diffraction électronique au MET afin d'identifier la nature des cristaux. Elles font apparaître le cuivre et l'argent sous forme métallique dans la structure cubique à faces centrées [Pérez-Arantegui, 2001].

Concernant la mesure de l'épaisseur de la couche lustrée, elle a été déduite par Pérez-Arantegui *et al.* [Pérez-Arantegui, 2001] d'observations au MET et d'analyses en XPS avec érosion ionique. Elle est comprise entre 0,1 et 0,5 μm . Une étude déjà citée précédemment et réalisée en RBS [Jarjis, 1997], avait aussi suggéré une épaisseur de cet ordre de grandeur (0,3 μm).

A l'issue de cette analyse bibliographique, nous voyons que les données physico-chimiques sont encore trop parcellaires pour caractériser finement la structure complexe des lustres. De nombreuses questions relatives à la répartition en profondeur des cristaux de cuivre et d'argent dans la glaçure demeurent sans réponse.

Nous nous sommes attachées dans cette étude, à travailler sur des matériaux dont l'origine et l'époque diffèrent de celles trouvées dans la littérature. La première série correspond à des lustres égyptiens datant du IX-XI^{ème} siècle et la seconde à des lustres espagnols contemporains. Nous allons ainsi pouvoir nous intéresser à une question qui n'a pas été abordée jusqu'à présent dans la littérature : de quelle manière le savoir-faire utilisé par les potiers musulmans diffère-t-elle du savoir-faire contemporain ?

Pour répondre au problème spécifique de la répartition des cristaux dans la glaçure, nous avons choisi de mettre en œuvre une technique très peu utilisée jusqu'à présent dans le cas des lustres (une seule référence : [Jarjis, 1997]) et qui semble très prometteuse : la RBS. Cette méthode présente de plus l'avantage d'être non destructive, contrairement à la plupart des techniques couramment appliquées (MET, XPS couplé à un système d'érosion ionique ...).

2 Etude de lustres archéologiques égyptiens du IX - XI^{ème} siècle

2.1 Provenance et description des échantillons

Les lustres dorés étudiés ont été exhumés lors de fouilles archéologiques en Egypte dans la région de Fustat (Le Caire portait alors le nom du gouverneur d'Egypte en fonction en 773). Ce matériel est daté, en l'état actuel des connaissances, entre le IX^{ème} et le XI^{ème} siècle.

Huit tessons de céramique présentant à l'origine un décor de lustre à reflets métalliques dorés ont été mis à notre disposition (Figure 2-4). Les lustres présentent des teintes variées qui oscillent entre le brun et différentes nuances de vert. Les reflets métalliques dorés sont plus ou moins prononcés selon les tessons. Quant aux glaçures, elles sont toutes blanches à l'exception de la glaçure n°209 qui est verte très pâle et opaque. Le substrat céramique est une terre cuite de couleur beige sauf dans les cas n°207 et 209 où elle est plutôt rosée.

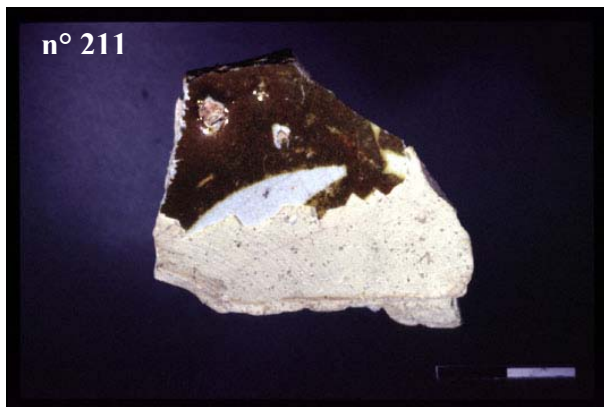
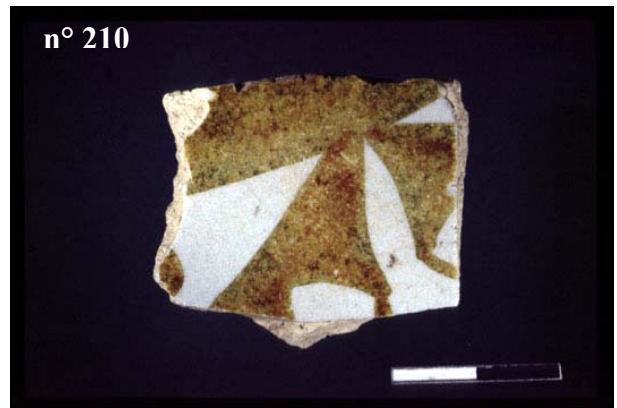
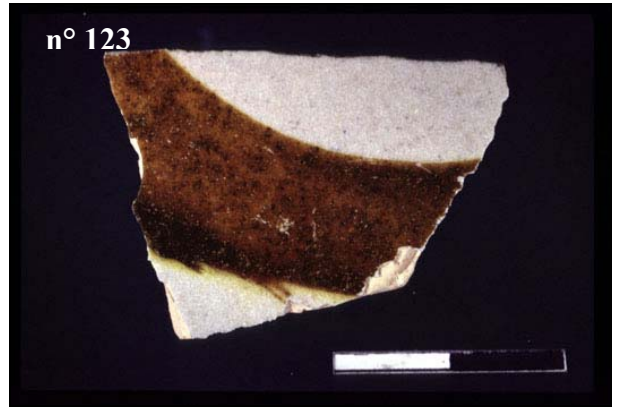
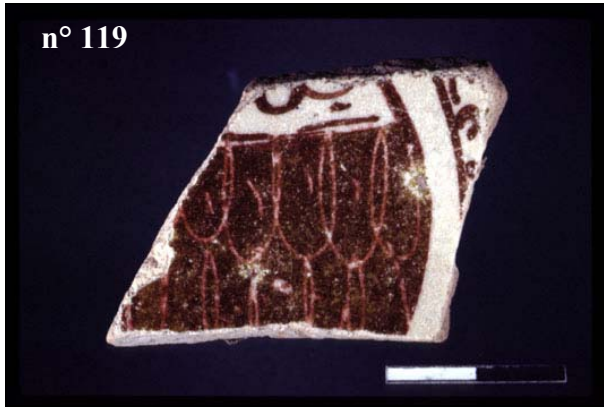


Figure 2-4 : Vue d'ensemble des tessons lustrés provenant de Fustat. La barre blanche représente 1 cm.

2.2 Descriptions macroscopique et microscopique des états de surface

Les surfaces de chaque tesson ont tout d'abord été observées à la loupe binoculaire. Par la suite, des écailles millimétriques prélevées au scalpel sur chaque tesson ont été examinées au microscope optique et au MEB. Une tentative a été menée en MEB HR (haute résolution) mais sans grand succès, les surfaces n'étant pas suffisamment conductrices et nous n'avions pas la possibilité de les métalliser. Le prélèvement n°207 correspondant au lustre visuellement le mieux conservé a également été observé en AFM.

2.2.1 Description macroscopique

A l'œil nu et à la loupe binoculaire, l'état de surface de ces échantillons se caractérise par une perte plus ou moins importante de la teinte et de la brillance des couches lustrées originelles (Figure 2-4). Toutes les surfaces comportent quelques rayures ayant pour origine une altération mécanique. L'une d'entre elle (n°209) présente également un « tressillage » (réseau de craquelures). Ces fissures naissent lors du refroidissement dans la glaçure, elles résultent de contraintes de traction liées à des différences de coefficient de dilatation thermique entre la pâte céramique et la glaçure. Il n'est pas rare de les observer sur la surface d'une glaçure [Munier, 1957].

Trois lustres semblent en bon état de conservation. Ce sont les n°119, 123 (Figure 2-5) et 207. Ils présentent tous des surfaces relativement homogènes. L'un d'entre eux a particulièrement gardé un fort éclat métallique, c'est le n°207.

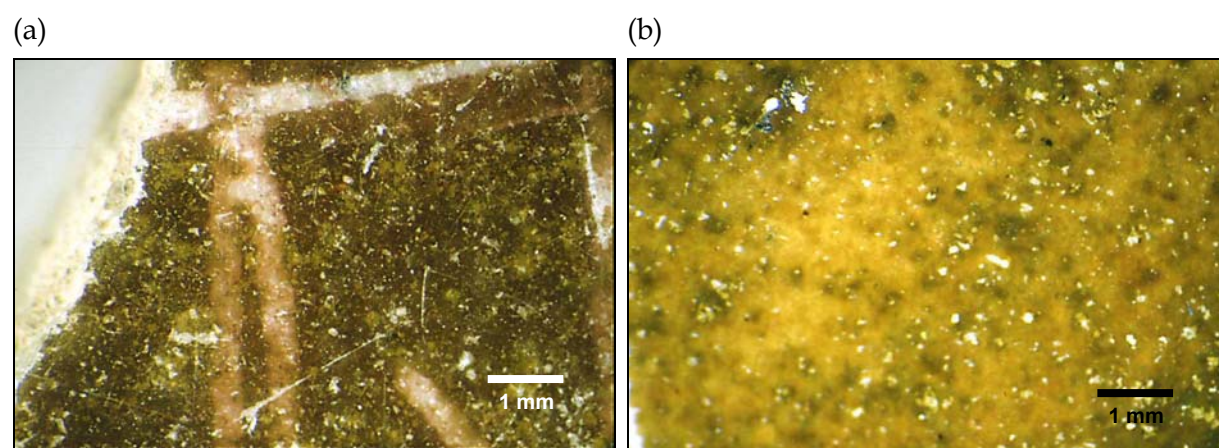


Figure 2-5 : Vue à la loupe binoculaire des états de surface des lustres provenant de Fustat (a) n°119 et (b) n°123.

Les autres lustres apparaissent dans un état de dégradation plus avancé. Ils sont souvent très hétérogènes localement et semblent avoir perdu une part importante de leur coloration (Figure 2-6).

Certaines zones ont gagné en transparence, il s'agit souvent de la partie centrale du décor (Figure 2-7). Il est difficile d'affirmer s'il s'agit d'une altération ou d'un phénomène induit dès l'origine par l'application au pinceau du décor. En outre, il est intéressant de noter que certains de ces lustres et notamment les n°210 et 211, présentent de nombreuses taches éparpillées de couleur « rouille ». Celles-ci sont très nettes sur la Figure 2-8. Elles pourraient correspondre à de l'oxyde de fer du support argileux du lustre, dans l'hypothèse où celui-ci contiendrait de l'ocre, ce qui sera vérifié à la section 2.3.2.

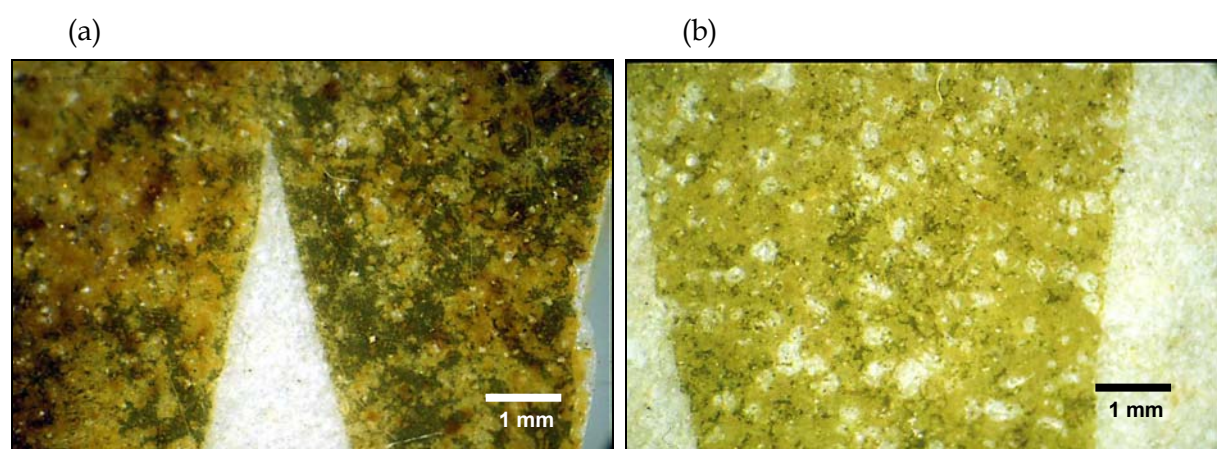


Figure 2-6 : Vue à la loupe binoculaire des états de surface des lustres provenant de Fustat (a) n°210 et (b) n°208.

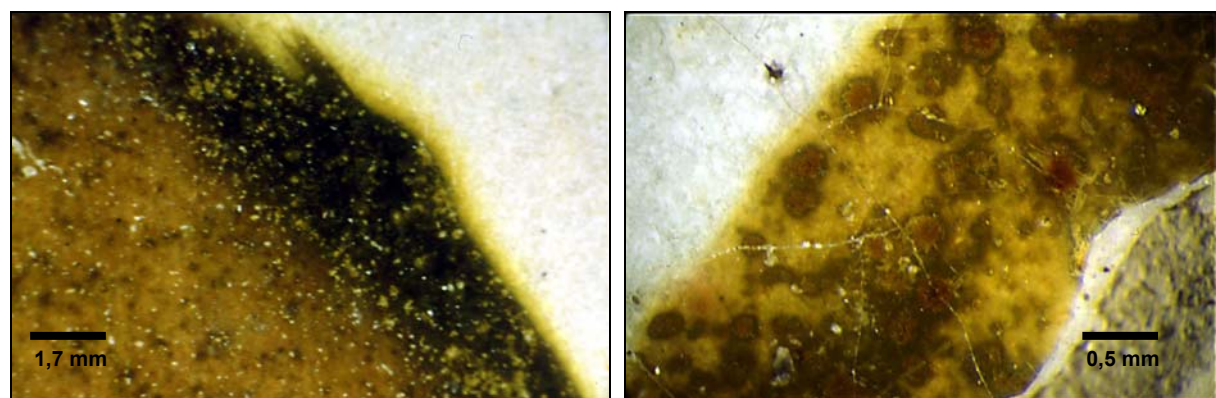


Figure 2-7 : Vue à la loupe binoculaire de l'état de surface du lustre provenant de Fustat n°123.

Figure 2-8 : Vue à la loupe binoculaire de l'état de surface du lustre provenant de Fustat n°211.

2.2.2 Description microscopique

□ Microscopie optique

Les surfaces lustrées ont été examinées en microscopie optique en lumière polarisée réfléchi. Quels que soient les échantillons, le lustre ne recouvre pas uniformément la glaçure sous-jacente. Comme le montre la Figure 2-9(a), seules les plages brillantes orangées et bleutées correspondent à des zones lustrées. La texture des zones lustrées n'est pas homogène, des particules apparaissent à certains endroits (Figure 2-9). Leur taille semble supérieure au micron. De plus, les surfaces présentent un aspect rugueux, il est très difficile d'effectuer la mise au point sur une large plage.

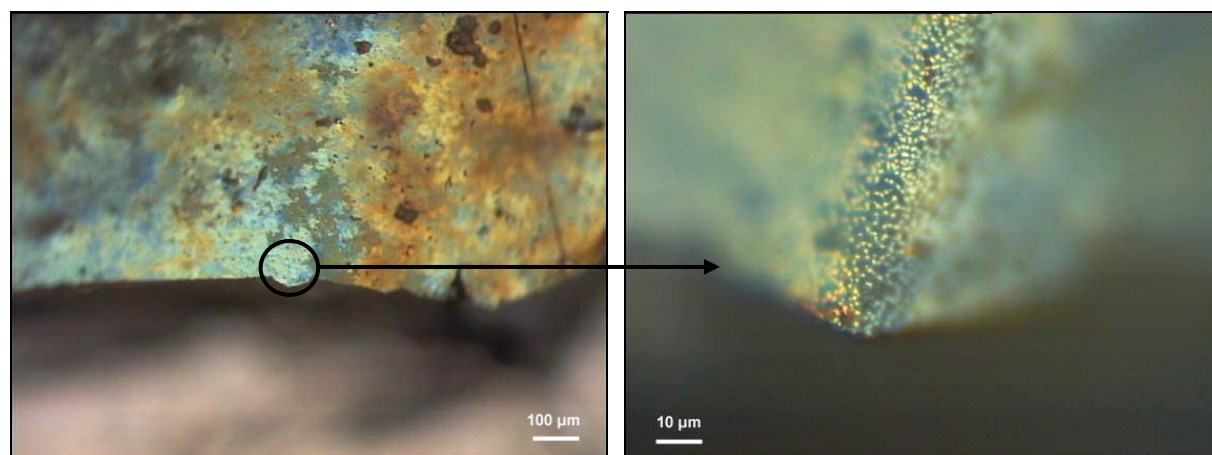


Figure 2-9 : Micrographies optique en lumière polarisée réfléchi de la surface du lustre provenant de Fustat n°207.

□ MEB

Les observations au MEB ont été réalisées directement sur les surfaces lustrées sans métallisation. Elles confirment et complètent celles effectuées en microscopie optique. La Figure 2-10 montre en effet qu'il existe une distribution hétérogène de particules à la surface des couches lustrées. En électrons rétrodiffusés, ces particules apparaissent beaucoup plus brillantes que la matrice environnante ce qui suggère que les numéros atomiques de leurs constituants sont particulièrement élevés. Elles sont de plus petites tailles que celles présagées par la microscopie optique, leur dimension est comprise entre 600 nm et un peu plus de 1 µm (Figure 2-10 et Figure 2-11).

En électrons secondaires, certaines zones qui apparaissent dépourvues en particules en électrons rétrodiffusés (Figure 2-11) sont recouvertes d'une couche superficielle (Figure 2-).

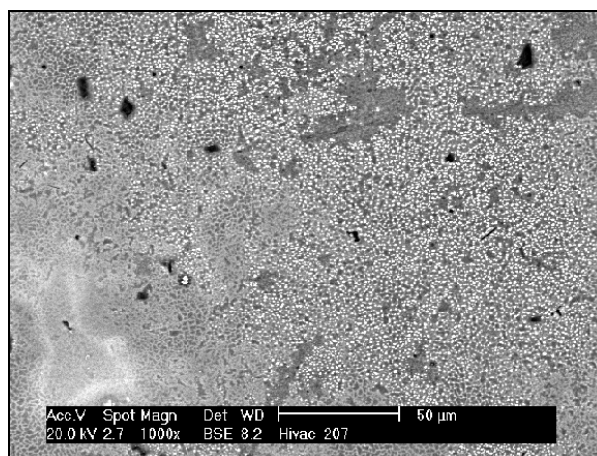


Figure 2-10 : Micrographie au MEB en mode BSE de la surface du lustre provenant de Fustat n°207.

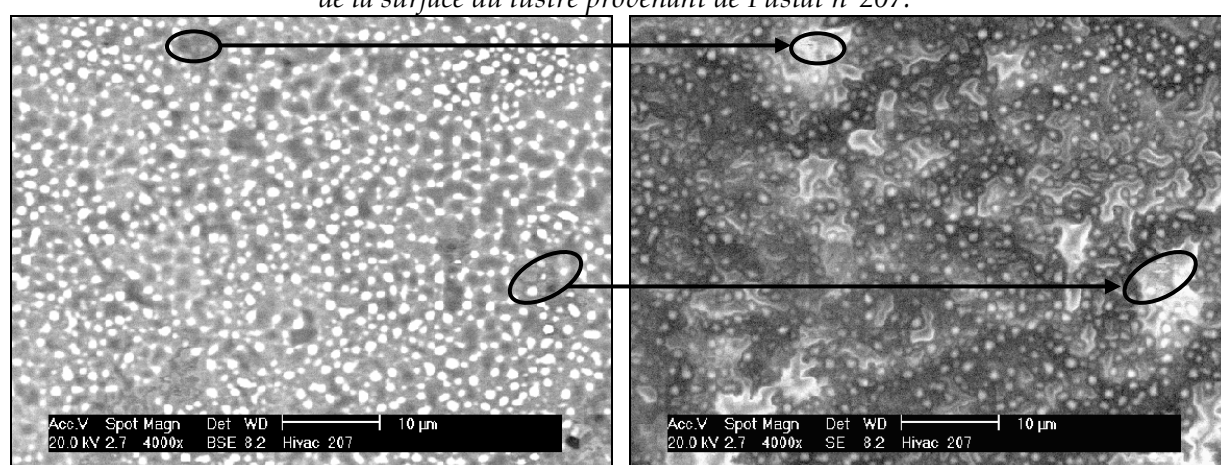


Figure 2-11 : Micrographie au MEB en mode BSE de la surface du lustre de Fustat n°207.

Figure 2-12 : Micrographie au MEB en mode SE de la surface du lustre de Fustat n°207. Même plage que la Figure 2-.

Nous avons noté sur un lustre (n°208) l'existence de figures de croissance en forme de « bâtonnets » dont la largeur est proche de 1 µm (Figure 2-13). Une analyse EDX qualitative montre que ces figures de croissance sont particulièrement riches en Ca, Si et Mg. Il pourrait s'agir de cristaux de silicates tels que la diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) et la wollastonite (CaSiO_3) qui se seraient développés au moment de la cuisson de la glaçure [Mason, 1997]. Ces phases cristallines contribuent à opacifier la glaçure [Vendrell, 2000].

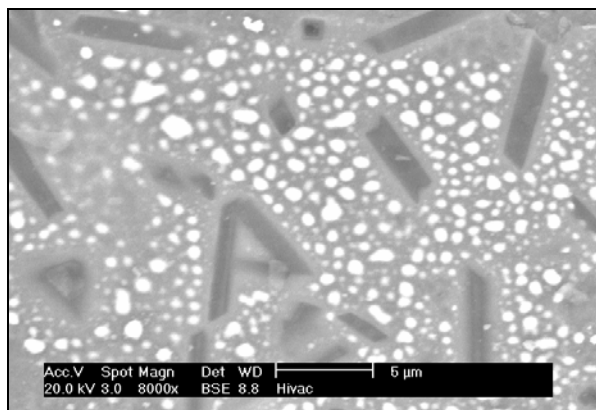


Figure 2-13 : Micrographie au MEB en mode BSE de la surface du lustre de Fustat n°208.

□ AFM

L'analyse AFM a été réalisée sur le lustre n°207, dans un environnement proche de la zone sélectionnée sur la Figure 2-9. Deux images AFM de cette surface riche en particules sont présentées (Figure 2-14 et Figure 2-15). Le contraste des images est le suivant : les zones hautes apparaissent en clair et les zones basses en sombre.

Sur la première image (balayage $10 \times 10 \mu\text{m}^2$), une distribution d'îlots pseudo sphériques de taille micrométrique est observée. Ceux-ci correspondent certainement aux particules mises en évidence par les observations en microscopie optique (Figure 2-9) et au MEB (Figure 2-11). Le profil en ligne effectué sur cette plage indique la présence de porosité (Figure 2-14). Ce défaut pourrait être lié au déchaussement d'un îlot.

Sur la deuxième image (balayage $2 \times 2 \mu\text{m}^2$) correspondant à l'analyse d'une zone comprise entre les excroissances précédemment décrites (Figure 2-14), c'est une distribution de particules plus fines, de taille nanométrique qui apparaît. Leur diamètre moyen est de 100 nm mais il est possible d'en distinguer des plus petites de dimension variant entre 30 et 50 nm (Figure 2-15(b)). La Figure 2-15(a) illustre le fait que certaines de ces particules nanométriques sont regroupées et forment des agrégats. C'est cette constatation qui a permis d'aller plus loin sur la description des excroissances visibles sur la Figure 2-14. Il s'agit finalement d'agrégats de nanoparticules.

Les couches lustrées présentent une surface rugueuse, le calcul de la rugosité moyenne R_{ms} donne 30 nm. La distance verticale entre le point le plus bas et le point le plus haut est de l'ordre de 360 nm.

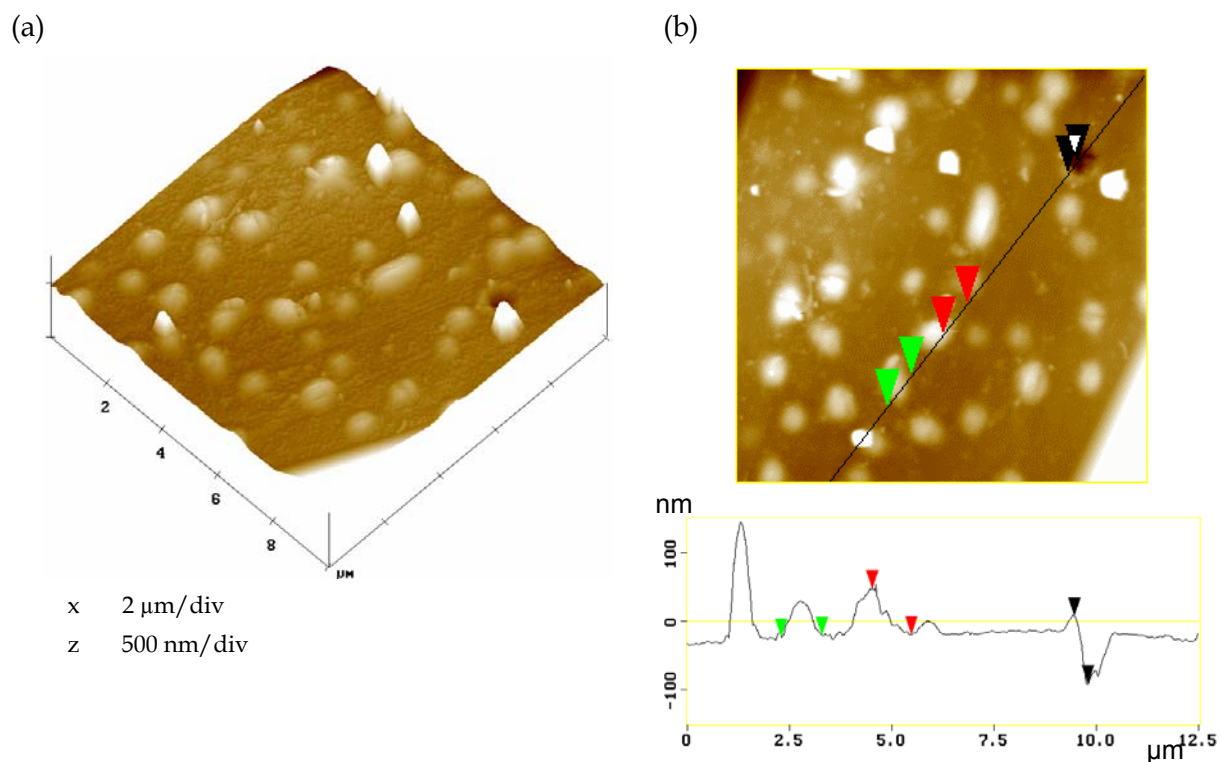


Figure 2-14 : (a) Image AFM en 3D sur une plage de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ de la surface du lustre de Fustat n°207 et (b) profil issu d'une section de l'image AFM.

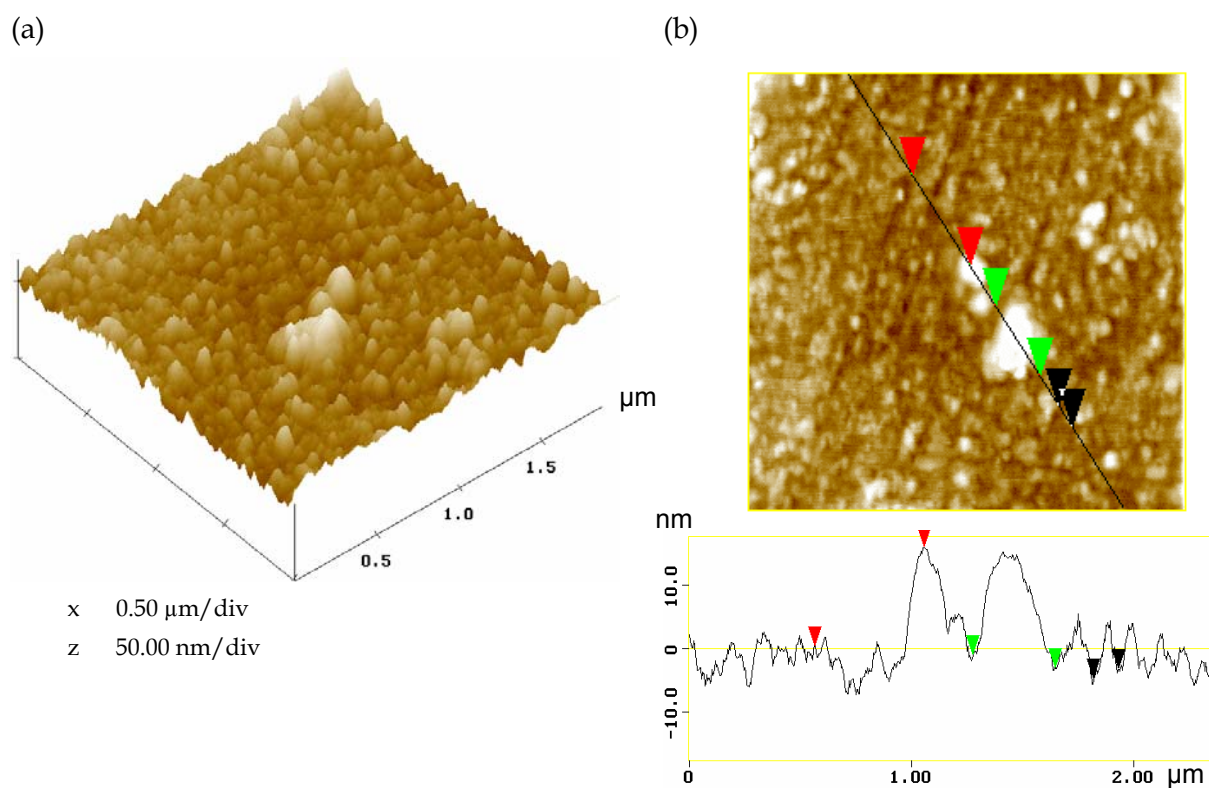


Figure 2-15 : (a) Image AFM en 3D sur une plage de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ de la surface du lustre de Fustat n°207 et (b) profil issu d'une section de l'image AFM.

Il est intéressant aussi de remarquer que les particules semblent être orientées selon une direction privilégiée correspondant probablement à la direction d'application du décor au pinceau au moment du dépôt de la pâte de préparation du lustre (Figure 2-16).

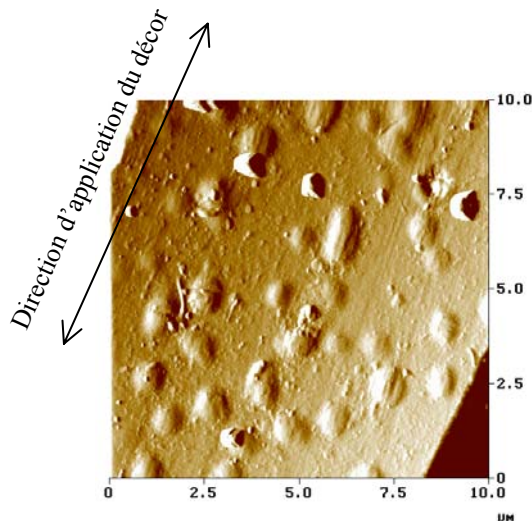


Figure 2-16 : Image AFM de la surface du lustre de Fustat n°207. Plage analysée de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$.

2.2.3 Synthèse des observations

L'ensemble de ces observations réalisées à différentes échelles a permis de recueillir des informations complémentaires pour caractériser l'état de surface de la couche lustrée. Les images MEB ont montré la formation de particules micrométriques réparties de façon hétérogène sur l'ensemble de la surface. Certaines de ces particules sont recouvertes d'une couche superficielle. L'imagerie par AFM a prouvé que ce réseau de particules micrométriques est lui-même composé d'un autre réseau de particules nanométriques dont les plus grandes ont des dimensions de 100 nm. Celles-ci peuvent fusionner pour donner des amas plus grands (jusqu'à 300-400 nm). De plus, l'AFM a montré qu'il existe des différences de niveau entre les particules sur la surface ce qui suggère que les couches lustrées sont constituées de particules plus ou moins enfouies.

2.3 Composition chimique des glaçures et des couches lustrées

Dans un premier temps, des analyses élémentaires en EDX couplée au MEB et en PIXE sous faisceau de protons de 3 MeV ont été effectuées, afin de caractériser la composition chimique des substrats et des couches lustrées. Dans un second temps, une analyse RBS avec un faisceau de particules α ($^4\text{He}^+$) a permis d'accéder à des profils de concentration de la couche lustrée.

Les descriptions de ces trois techniques analytiques sont données en annexe 1. Le PIXE et la RBS sont des méthodes non destructives donc particulièrement adaptées au type de matériaux étudiés. Les profondeurs d'analyses, simulées à l'aide du logiciel SRIM 2000 (décrit dans l'annexe 1) sont de l'ordre d'une vingtaine de micromètres en PIXE et de quelques micromètres en RBS α . La dimension du faisceau d'ions utilisé en PIXE et en RBS est la même, il fait 50 μm de diamètre.

2.3.1 Analyse chimique EDX et PIXE des glaçures

Des observations au MEB sur des coupes transverses ont révélé au sein des glaçures, la présence de nombreuses bulles de dégazage et de nombreux cristaux dispersés (Figure 2-17). Des microanalyses complémentaires en EDX tendent à montrer qu'il s'agit de diopside (grains gris sombre, cf. section 2.2.2), de quartz en cours de dissolution (grains gris clair diffus) et de cassitérite (petits précipités blancs). Plus étonnant, quelques inclusions cristallines chargées en silicium et en étain apparaissent (cristaux blancs aux formes anguleuses).

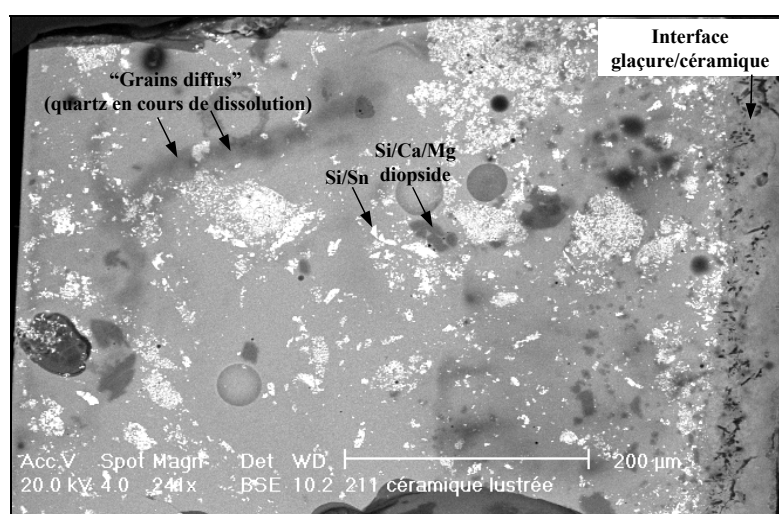


Figure 2-17 : Micrographie au MEB en mode BSE sur une coupe transversale de la céramique glaçurée archéologique n°211.

Les résultats obtenus en PIXE pour chaque glaçure sont présentés dans le Tableau 2-2 sous forme de pourcentage massique d'oxydes.

Les glaçures contiennent entre 3,3 et 6,5% de Na_2O ; 0,9 et 3% de Al_2O_3 ; 53 et 68% de SiO_2 ; 3 et 5% de K_2O ; 1,5 et 4,5% de CaO et 0,7 et 3,2% de MgO . La différence majeure de composition entre ces différentes glaçures concerne leur teneur en plomb. Deux d'entre elles sont particulièrement riches en PbO puisqu'elles en contiennent 18,6% (n°119) et 30,2% (n°209). Les autres glaçures ont généralement une teneur en PbO plus proche de 8% mais par contre des teneurs en alcalins et alcalino-terreux plus importantes. Elles sont également

toutes stannifères avec des teneurs en SnO₂ qui oscillent entre 5% et 12%. Cet oxyde d'étain est d'ailleurs responsable de l'opacification de la glaçure. On note aussi une teneur faible en oxyde de fer (Fe₂O₃ de l'ordre de 0,6%) sur chaque glaçure. Des traces de titane et de manganèse sont très souvent détectées.

Ces compositions ont été comparées avec celles obtenues dans la littérature en EDX par Kleinmann ainsi que par Mason et Tite [Kleinmann, 1986 ; Mason, 1997] sur une série de glaçures provenant aussi de Fustat et datant de la même période (IX-XII^{ème} siècle). Des dissemblances apparaissent dans les teneurs en PbO : les glaçures datant du IX-X^{ème} siècle sont beaucoup moins riches en plomb (concentration moyenne en PbO autour de 9%) que celles du X-XII^{ème} siècle (concentration en PbO varie entre 25 et 35%). Selon Kleinmann, il est possible que les glaçures les moins plombifères aient été importées de Samarra en Iran au IX^{ème} et X^{ème} siècle.

En outre, une constatation particulièrement intéressante est l'existence de cuivre sur toutes les glaçures hormis la n°210. La proportion de CuO ne dépasse généralement pas 0,1% sauf dans les cas des glaçures n°119 et 209 où elle atteint respectivement 0,16% et 0,28%. La teneur en cuivre plus importante au sein de la glaçure n°209 correspond certainement à un apport volontaire du cuivre au moment de la préparation de la glaçure. Le cuivre est ajouté en tant qu'élément colorant ce qui explique la teinte verte très pâle de cette glaçure. Il semble effectivement que l'oxyde de cuivre employé dans un mélange vitrifiant à forte teneur en plomb procure une coloration verte [Rhodes, 1976 ; Molera, 1997]. C'est Cu²⁺ qui procure la teinte verte.

Notons enfin, la présence d'impuretés en chlore, particulièrement sur les glaçures n°208 et n°119. Elle peut provenir des cendres végétales sodiques ou potassiques utilisées comme fondants ou résulter d'une contamination du milieu extérieur.

Concentrations en oxyde (% massique)

	Na ₂ O Kα	MgO Kα	Al ₂ O ₃ Kα	SiO ₂ Kα	Cl Kα	K ₂ O Kα	CaO Kα	TiO ₂ Kα	MnO Kα	Fe ₂ O ₃ Kα	CuO Kα	SnO ₂ Kα	PbO Lα
207	4,33	2,89	2,60	63,70	0,16	3,92	3,90	0,06	0,02	0,52	0,05	10,33	7,52
208	6,47	2,70	1,86	63,14	3,29	3,86	4,37	0,09	0,09	0,66	0,09	6,54	6,84
209	3,81	0,75	0,89	52,84	0,67	3,14	1,75	0,08	0,03	0,53	0,28	5,07	30,21
210	4,43	2,46	3,14	68,25	0,21	4,36	4,06	0,06	0,03	0,74	n.d.	5,51	6,74
211	4,69	3,13	2,56	65,61	0,30	4,42	2,87	0,06	n.d.	0,53	0,04	8,33	7,46
212	3,30	2,59	2,82	59,75	0,64	4,87	3,68	0,06	0,03	0,50	0,07	12,08	9,60
119	3,50	0,78	2,42	60,21	3,23	3,26	1,64	0,13	0,03	0,74	0,16	5,33	18,58
123	3,98	2,36	2,62	63,93	0,27	3,86	3,50	0,04	0,11	0,61	0,05	9,55	9,13

n.d. : non détecté

Tableau 2-2 : Composition chimique des glaçures de Fustat. Analyses PIXE.

2.3.2 Analyse chimique EDX et PIXE des couches lustrées

Des analyses EDX qualitatives ont tout d'abord été entreprises sur des coupes perpendiculaires à la surface de céramiques lustrées. Elles ont mis en évidence l'existence de l'argent et du cuivre ainsi que du fer, du silicium, de l'aluminium et du magnésium (Figure 2-18). L'utilisation d'un mélange ocreux, comme nous l'avons éventuellement envisagée pour le lustre n°211 (cf. section 2.2.1 - Figure 2-8) semble donc très probable.

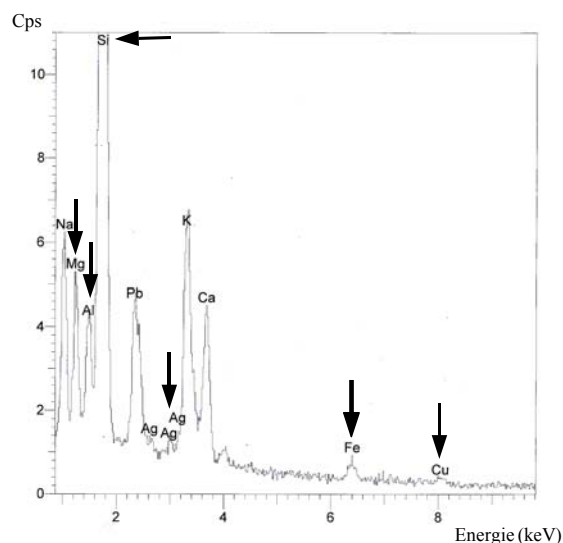


Figure 2-18 : Spectre EDX mettant en évidence la présence de cuivre, d'argent et très probablement d'un composé à base d'ocre dans le lustre de Fustat n°211.

Des cartographies chimiques d'émission X ont ensuite été réalisées sur la surface pour essayer de localiser le cuivre et l'argent. Un exemple est présenté à la Figure 2-19, il s'agit de la surface du lustre n°207. Elle montre que le cuivre est apparemment réparti de manière homogène sur la surface (avec la précision d'une cartographie d'une durée de deux heures). Quant à l'argent, il est enrichi localement dans les zones où apparaissent les particules. Celles-ci, d'après les observations en AFM précédemment évoquées, correspondent en fait à des amas de nanoparticules. Un fait remarquable est donc tiré de ces résultats : l'argent peut se présenter sous la forme d'agrégats.

Il est possible également que le cuivre forme des agrégats mais que la résolution latérale de l'analyse EDX ne soit pas suffisante pour les mettre en évidence. En effet, d'après la littérature précédemment citée (section 1.2), les particules de cuivre sont plus petites que celles de l'argent (leur diamètre est environ dix fois plus petit).

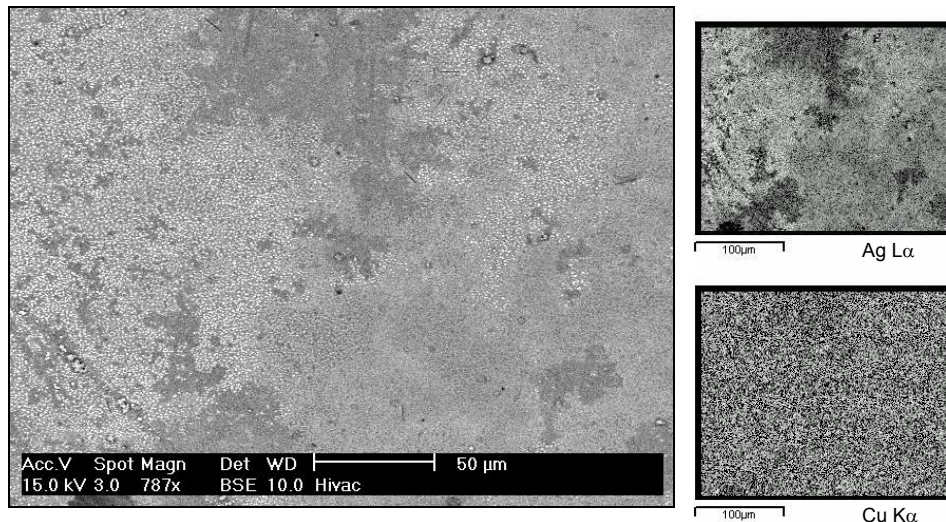


Figure 2-19 : Cartographie chimique réalisée en EDX sur la surface du lustre de Fustat n°207 montrant la distribution des atomes d'argent et de cuivre. L'analyse est effectuée sur l'ensemble de l'image obtenue en mode BSE.

Afin de confirmer la présence du cuivre et de l'argent et afin d'obtenir des informations plus précises sur leurs teneurs respectives, des analyses en PIXE ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales que celles appliquées pour les glaçures. Deux séries de mesures ont été entreprises sur chaque couche lustrée afin de juger de la reproductibilité des résultats.

La Figure 2-20 représente deux spectres PIXE superposés enregistrés sur la glaçure et la couche lustrée n°207. Ces deux spectres sont typiques de tous les tessons analysés, ils se distinguent par les raies du cuivre et de l'argent. L'argent et le cuivre entrent donc dans la composition de tous les lustres. De plus, les spectres démontrent qu'il existe toujours plus de cuivre dans les couches lustrées que dans les glaçures nues.

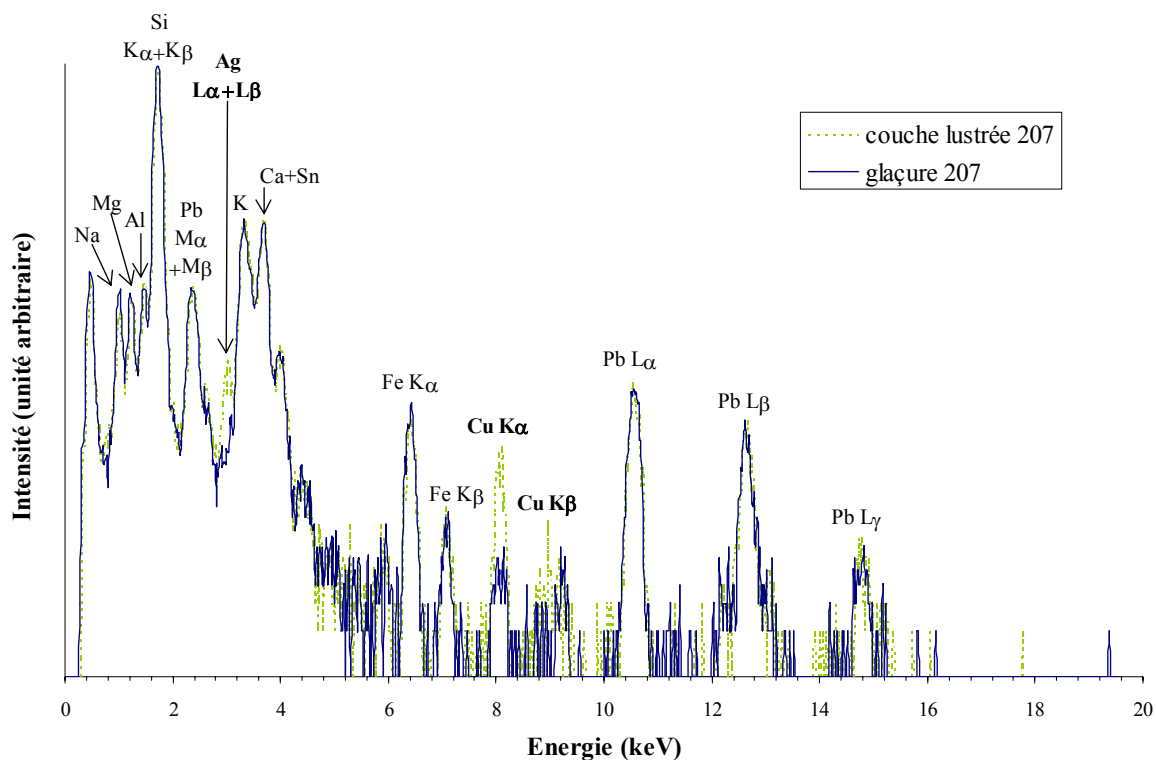


Figure 2-20 : Spectres PIXE typiques obtenus sur la glaçure et sur le lustre de Fustat n°207.

Des analyses quantitatives ont également été menées sur certaines couches lustrées en faisant tourner le logiciel Gupix dans l'option « couche mince de surface ». Comme nous l'avons précisé dans l'annexe 1 - techniques expérimentales, cette option impose que les éléments de la couche lustrée diffèrent de ceux de la glaçure, ce qui n'est évidemment pas le cas ici.

Nous avons néanmoins choisi de ne mettre que du cuivre et de l'argent dans la couche de surface pour essayer d'estimer les rapports Ag/Cu dans les lustres.

Les résultats bruts s'expriment en nanogramme par cm^2 , ils ont été convertis en atome par cm^2 et les rapports atomiques Ag/Cu ont pu être calculés (Tableau 2-3). Il s'avère que ces rapports Ag/Cu sont majoritairement inférieurs à 1 : les lustres semblent donc contenir plus de cuivre que d'argent en concentrations atomiques. En outre, il ne faut pas oublier que le cuivre est certainement surdosé puisque nous avons été obligés de supposer que tout le cuivre se trouve dans le lustre superficiel alors que les glaçures en contiennent toutes également.

Les deux séries de mesures enregistrées sur les lustres n°209 et 210 ont conduit à des résultats très dispersés (pour le n°209 : $\text{Ag/Cu}=1,54\pm 0,74$ et pour le n°210 : $\text{Ag/Cu}=3,28\pm 1,21$). Nous attribuons cet écart au fait que ces deux lustres présentent d'importantes hétérogénéités latérales (Figure 2-4).

	Ag L α 10 ¹⁵ at. cm ⁻²	Cu K α 10 ¹⁵ at. cm ⁻²	Ag/Cu atomique
207	93	162	0,57
207	45	154	0,29
209	139	173	0,80
209	422	184	2,29
210	62	30	2,07
210	72	16	4,50
211	206	251	0,82
211	121	196	0,62
212	42	96	0,43
212	46	131	0,35
119	38	294	0,13
119	48	350	0,14
123	59	78	0,76
123	64	68	0,94

Tableau 2-3 : Estimation des rapports atomiques Ag/Cu dans les lustres de Fustat. Analyses PIXE.

2.3.3 Profils de concentration en RBS α

Les huit fragments ont été étudiés en RBS α sur deux plages correspondant à la glaçure brute et à la couche lustrée. Le dépouillement des analyses s'est fait conformément au protocole décrit dans l'annexe 1 - techniques expérimentales à l'aide du logiciel SIMNRA. La première étape a consisté à simuler les spectres RBS des glaçures brutes en s'appuyant sur les compositions données en PIXE. Dans la seconde étape, les spectres RBS des couches lustrées ont été simulés en tenant compte des informations recueillies lors de la première étape.

Comme nous l'avons vu dans la première partie (section 5.1), une estimation a été faite pour déterminer les épaisseurs des différentes couches. Nous avons considéré que 10¹⁵ at.cm⁻² (c'est à dire une couche atomique) correspondent à une épaisseur de 0,2 nm. Cette considération ne tient pas compte d'une possible déviation par rapport à la densité théorique de la couche (liée à la porosité par exemple).

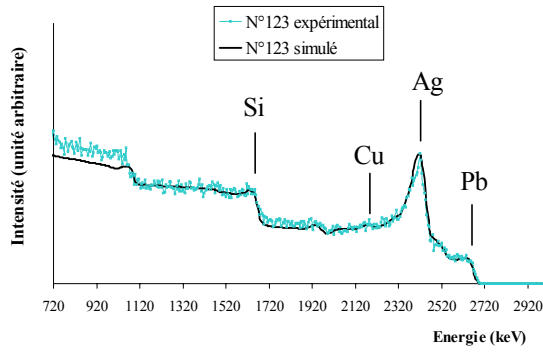
La Figure 2-21 montre quelques exemples typiques de spectres RBS enregistrés sur les couches lustrées. Les déviations entre les spectres simulés et expérimentaux, observées aux plus basses énergies, sont liées aux sections efficaces de l'oxygène en RBS. Les résultats issus de la simulation sont représentés dans les tableaux sous-jacents (Tableau 2-4).

Des constatations qualitatives peuvent tout d'abord être faites sur tous les spectres obtenus :

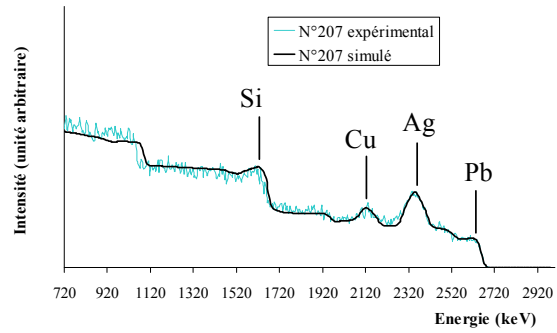
- Présence d'argent dans tous les lustres et particulièrement dans le lustre n°123

- Présence de cuivre dans tous les lustres et particulièrement dans le lustre n°119

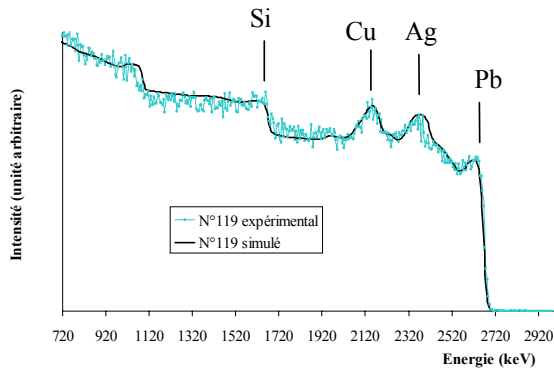
n° 123



n° 207



n° 119



n° 209

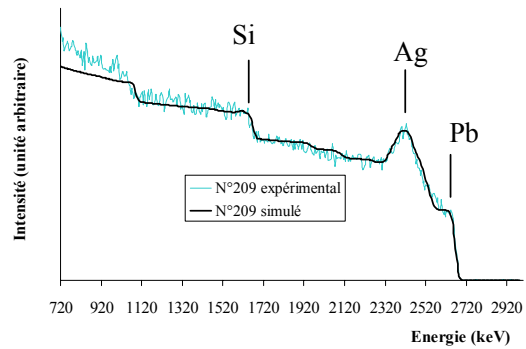


Figure 2-21 : Spectres RBS expérimentaux et simulés des lustres de Fustat n°123, n°207, n°119 et n°209.

n° 123

Concentrations en % atomique

Sous-couche	Ag	Cu	Sn	Pb	Si	O	Al	K	Na	Ca	Epaisseur équivalente en 10 ¹⁵ atomes.cm ⁻²	Epaisseur estimée en nm
1					31	56	5	3	3	2	100	20
2	0,5	1	1	0,7	31	53,8	4	3	3	2	600	120
3	8	2,3	1	0,7	29	49	2	3	3	2	700	140
4	4	2,3	1	0,7	29	53	2	3	3	2	500	100
5	2	2,3	1	0,7	29	55	2	3	3	2	800	160
6	1,2	2	1	0,7	29	56,1	2	3	3	2	500	100
7	0,4	1	1	0,7	29	57,9	2	3	3	2	1200	240
glaçure		0,02	1	0,7	29	59,28	2	3	3	2	TOTAL :	880

n° 207

Concentrations en % atomique

Sous-couche	Ag	Cu	Sn	Pb	Si	O	Al	K	Na	Ca	Epaisseur équivalente en 10 ¹⁵ atomes.cm ⁻²	Epaisseur estimée en nm
1					31	56	6	2	2	3	200	40
2	0,1	0,2	0,5	0,65	31	57,55	3	2	2	3	1000	200
3	1,5	2,5	0,5	0,65	29	57,85	1	2	2	3	500	100
4	2,8	4	0,5	0,65	29	55,05	1	2	2	3	500	100
5	1,7	1,6	0,5	0,65	29	58,55	1	2	2	3	500	100

- Lustres dorés sur céramiques glaçurées -

6	0,1	1	0,5	0,65	29	60,75	1	2	2	3	1100	220
glaçure		0,02	0,5	0,65	29	61,83	1	2	2	3	TOTAL :	760

n° 119 Concentrations en % atomique

Sous-couche	Ag	Cu	Sn	Pb	Si	O	Al	K	Na	Ca	Epaisseur équivalente en 10 ¹⁵ atomes.cm ⁻²	Epaisseur estimée en nm
					30	62	4	2	1	1	100	20
1	0,4	1,5	0,5	3,5	25	63,1	2	2	1	1	1000	200
2	2,5	9	0,5	3,4	25	54,6	1	2	1	1	700	140
3	2,7	6	0,5	3,4	25	57,4	1	2	1	1	400	80
4	1,5	4	0,5	3,4	25	60,6	1	2	1	1	400	80
5	0,7	2	0,5	3,4	25	63,4	1	2	1	1	1400	280
glaçure		0,05	0,5	3,4	25	68,05	1	2	1	1	TOTAL :	800

n° 209 Concentrations en % atomique

Sous-couche	Ag	Cu	Sn	Pb	Si	O	Al	K	Na	Ca	Epaisseur équivalente en 10 ¹⁵ atomes.cm ⁻²	Epaisseur estimée en nm
1					30	59	5	2	3	1	100	20
2	1	0,5	0,8	2	26	59,7	4	2	3	1	500	100
3	3	0,5	0,8	2,1	26	59,6	2	2	3	1	1000	200
4	1,5	0,5	0,8	2,6	26	60,6	2	2	3	1	500	100
5		0,5	0,8	3	26	62,7	1	2	3	1	5000	1000
glaçure		0,12	0,8	3,2	27	61,88	1	2	3	1	TOTAL :	1420

Tableau 2-4 : Tableaux récapitulatifs des profils de concentration en profondeur pour les lustres de Fustat n°123, n°207, n°119 et n°209. Analyses RBSα.

Ensuite, l'examen des résultats quantitatifs (Tableau 2-4) montre que les lustres ont à la fois des compositions différentes et des caractéristiques communes.

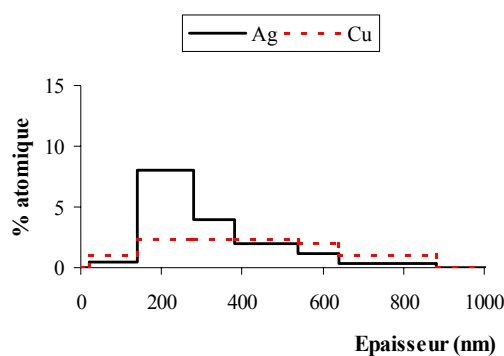
Les points suivants ont été mis en évidence :

- Il existe en extrême surface de tous les lustres une couche superficielle dont l'épaisseur varie entre 20 et 60 nm. Cette fine couverture n'a pas tout à fait la même composition que la glaçure. Elle est exempte de cuivre, argent, étain et plomb. Elle contient principalement de l'oxygène et du silicium mais également du calcium, du sodium, du potassium et de l'aluminium. Les teneurs en silicium et en aluminium sont enrichies par rapport à celles de la glaçure.
- Sous cette fine couche d'extrême surface, les lustres se composent d'argent et de cuivre avec en outre des éléments que l'on retrouve dans la glaçure (Si, Sn, Pb, Na, Ca, Al, K) dans des proportions quasi similaires. Néanmoins, il faut préciser que les teneurs en Na, Al, Ca et K dans les couches lustrées sont difficilement interprétables. En effet, la superposition de ces spectres avec ceux des éléments plus lourds (Cu, Ag, Pb ...) fait qu'il existe plusieurs solutions. Il est possible de constater également que dans certains cas, pour le n°209 par exemple, la quantité

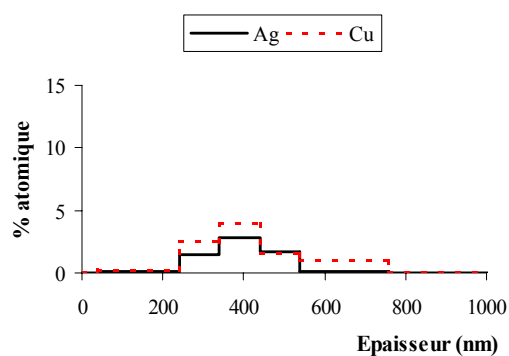
de plomb est moins importante au sein de la couche lustrée que dans la glaçure sous-jacente. A propos de cet élément, il est intéressant de souligner que selon les analyses en RBS, la glaçure la plus riche en plomb est la n°119 (3,4% at. dans le Tableau 2-4). Les analyses en PIXE sur les glaçures (Tableau 2-2) ont pourtant montré que la glaçure la plus riche en PbO est la n°209. Ce résultat peut s'interpréter par le fait que l'oxyde de plomb au sein de la glaçure n°119 est réparti de façon hétérogène latéralement.

- Les concentrations maximales en cuivre et en argent sont atteintes à différentes profondeurs suivant les lustres (Figure 2-22) : au minimum à 120 nm (3% at. de Ag et 0,5% at. de Cu pour le lustre n°209) et au maximum à 340 nm (2,8% at. de Ag et 4% at. de Cu pour le lustre n°207). Au delà, ces concentrations diminuent progressivement jusqu'au substrat.
- Le cuivre est réparti systématiquement de façon plus homogène en profondeur que l'argent sauf dans les lustres n°207 et n°119 où il semble ségréger vers 300-400 nm de profondeur (Figure 2-22).

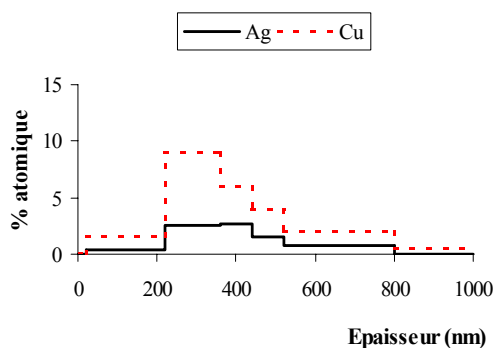
n° 123



n° 207



n° 119



n° 209

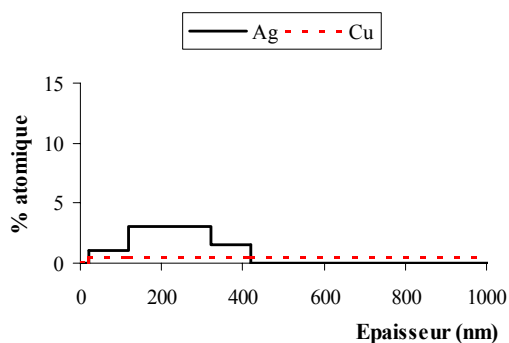


Figure 2-22 : Profils de concentrations suivant la profondeur du cuivre et de l'argent pour les lustres de Fustat n°123, n°207, n°119 et n°209. Analyses RBS α .

Il est intéressant de noter que le cuivre a apparemment diffusé sur des profondeurs plus importantes que l'argent. Dans le lustre n°209, ce phénomène est particulièrement bien marqué (Tableau 2-4 sous-couche n°5), mais il faut préciser que dans ce cas, le cuivre peut aussi provenir de la glaçure (Tableau 2-2).

Les épaisseurs des lustres n°207, 209, 123 et 119 sont données dans les tableaux récapitulatifs des compositions des différentes couches (Tableau 2-4). En ne prenant en compte que les sous-couches contenant à la fois du cuivre et de l'argent, le lustre n°123 est le plus épais (0,8 μm) et le n°208 le plus fin (0,37 μm) de toute la série des huit céramiques. En moyenne, les lustres ont une épaisseur voisine de 0,6 μm .

Les rapports des concentrations atomiques Ag/Cu ont été calculés pour chaque lustre en comptabilisant le cuivre et l'argent sur toutes les sous-couches. Ils varient entre 0,33 et 2,76 et sont le plus souvent légèrement supérieurs à 1 (Tableau 2-5). Ces valeurs sont plus significatives que celles obtenues précédemment en PIXE puisqu'elles ne tiennent compte que du cuivre présent dans le lustre. Le cuivre entrant dans la composition de la glaçure (Tableau 2-2) n'est pas pris en compte.

Néanmoins, la différence constatée entre les rapports atomiques Ag/Cu en PIXE (Tableau 2-3) et en RBS (Tableau 2-5) ne s'explique pas uniquement par le fait que les résultats PIXE sont entachés d'erreur à cause du cuivre. Les hétérogénéités latérales des lustres sont également à considérer.

	Ag 10 ¹⁵ at. cm ⁻²	Cu 10 ¹⁵ at. cm ⁻²	Ag/Cu atomique
207	32,1	53,5	0,60
208	59	44	1,34
209	42,5	35	1,21
210	58	21	2,76
211	129	62,5	2,06
212	32,8	40,5	0,80
119	48,1	146	0,33
123	105,8	74	1,43

Tableau 2-5 : Calcul des rapports atomiques Ag/Cu dans les lustres de Fustat. Analyses RBS α .

2.4 Structure cristallographique des glaçures et des couches lustrées

Les analyses structurales ont tout d'abord été effectuées par DRX en configuration Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$) sur les glaçures et les couches lustrées pour $0^\circ < 2\theta < 90^\circ$, puis sous incidence rasante sur les couches lustrées. Pour l'incidence rasante, le détecteur varie entre 35° et 75° (2θ) puisque les raies principales caractéristiques du cuivre et de l'argent sous forme métallique et oxydé appartiennent à ce domaine angulaire. L'angle d'incidence est compris entre 2° et 10° . Il n'a malheureusement pas été possible de connaître exactement les

profondeurs explorées en fonction des angles d'incidence choisis. Un calcul simple approché démontre néanmoins que la profondeur minimale atteinte est de l'ordre de 330 nm (cf. annexe 4). Toutes les fiches ASTM des phases cristallisées mises en évidence sont répertoriées en annexe 3.

Sur la glaçure, la diffraction en ($\theta/2\theta$) a révélé la présence de deux phases cristallines principales : la cassitérite SnO_2 (tétraгонаle, paramètres de maille $a=0,4738$ nm et $c=0,31865$ nm) et le quartz SiO_2 (α SiO_2 hexagonal, paramètres de maille $a=0,4913$ nm et $c=0,5405$ nm). Un exemple de diagramme de diffraction enregistré sur la glaçure n°119 est présenté à la Figure 2-23. Notons que la très large bosse visible autour de $2\theta=26,5^\circ$ (raie principale du quartz) est créée par des distributions de raies liées au désordre dans la phase vitreuse. C'est une caractéristique de solide non cristallin en diffraction des rayons X. Ni le cuivre ni l'argent ne sont mis en évidence en configuration $\theta/2\theta$ sur les couches lustrées.

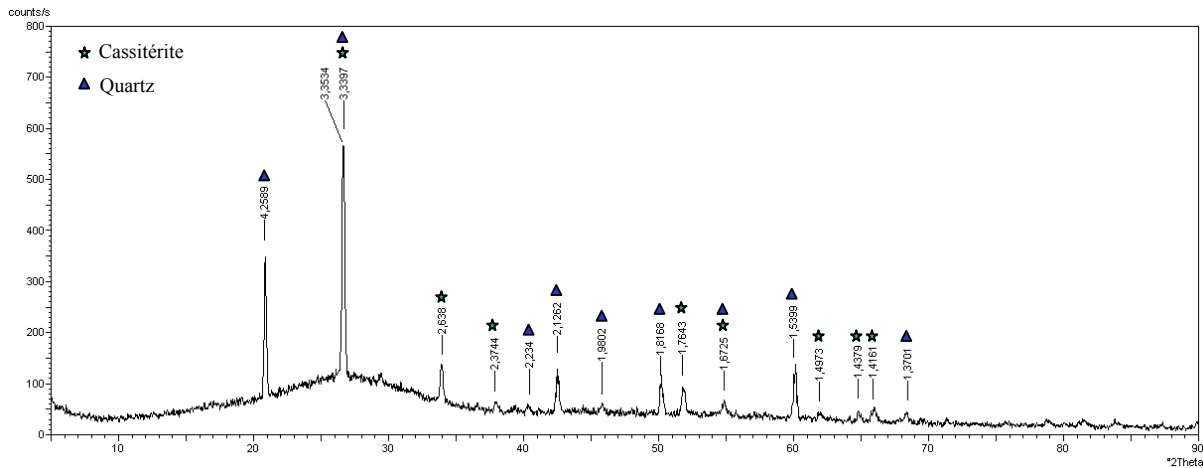


Figure 2-23 : Diagramme de diffraction X typique enregistré sur une glaçure de Fustat en mode $\theta/2\theta$. Mesure effectuée sur le tesson n°119.

Sur les lustres, la diffraction en incidence rasante met en évidence l'argent sous forme métallique (Figure 2-24). Il présente une structure cristallographique de type cubique à faces centrées (paramètre de maille $a=0,4074$ nm). Seule la raie la plus intense de l'argent est généralement mise en exergue ($d_{111}=2,3600$ Å). Celle-ci est très proche d'une raie caractéristique de la cassitérite ($d_{200}=2,3690$ Å). Il apparaît que lorsque l'angle d'incidence décroît (c'est à dire que la contribution de la surface augmente), le pic autour de $38,1^\circ$ en 2θ correspondant à la raie principale de l'argent ($d_{111}=2,3600$ Å) s'élargit vers des valeurs en 2θ plus grandes (Figure 2-24). Cet élargissement est corrélé à l'existence de très petites particules d'argent. Une légère excroissance correspondant à la seconde raie la plus intense de l'argent ($d_{200}=2,0300$ Å) peut également être constatée autour de $44,7^\circ$ en 2θ particulièrement à l'angle d'incidence de 10° . Aux angles d'incidence de 5° et 10° , un

nouveau pic de diffraction apparaît très nettement à $d=2,3384 \text{ \AA}$. La présence de ce pic est à ce jour non élucidée.

Concernant le cuivre, il s'est avéré que lorsqu'il n'était pas présent en quantité importante, il était très difficilement détectable. Seules les mesures entreprises en incidence rasante sur le lustre le plus riche en cuivre, le n°119, ont permis d'identifier le cuivre sous la forme métallique (cubique à faces centrées, paramètre de maille $a=0,36077 \text{ nm}$). Ses trois raies principales de diffraction ($d_{111}=2,0800 \text{ \AA}$, $d_{200}=1,8100 \text{ \AA}$ et $d_{220}=1,2800 \text{ \AA}$) apparaissent clairement à un angle d'incidence de 5° (Figure 2-25). Malheureusement, il n'a pas été possible de déceler avec certitude du cuivre sous la forme oxydée. Il est fort probable que le cuivre existe sous la forme oxydée CuO mais sa présence ne peut être certifiée puisque ses trois pics de diffraction dominants ($d_{200}=2,1225 \text{ \AA}$, $d_{111}=2,4508 \text{ \AA}$ et $d_{220}=1,5008 \text{ \AA}$) se superposent avec ceux du quartz et de la cassitérite.

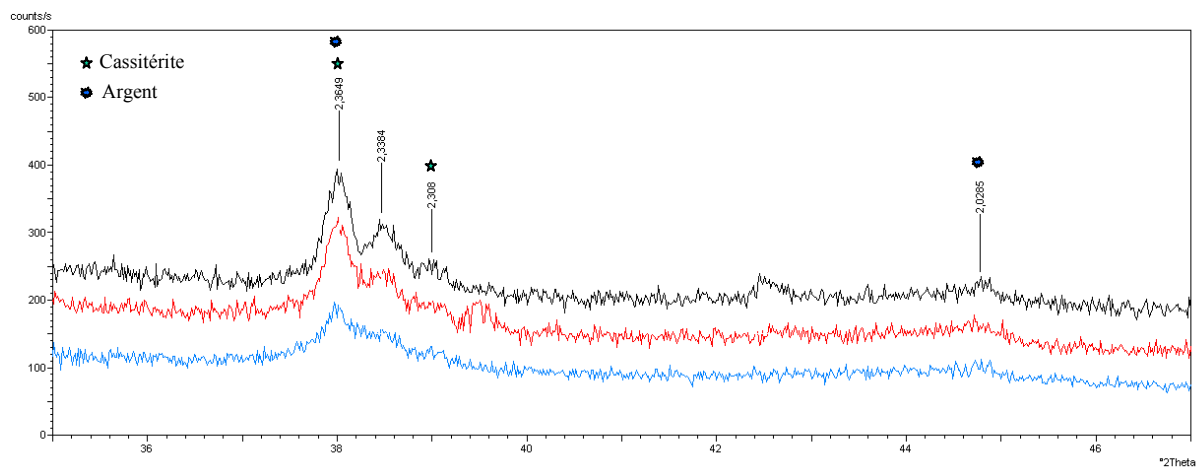


Figure 2-24 : Diagrammes de diffraction X enregistrés sur le lustre de Fustat n°123 en incidence rasante à $\alpha=2^\circ$ (bleu), 5° (rouge) et 10° (noir).

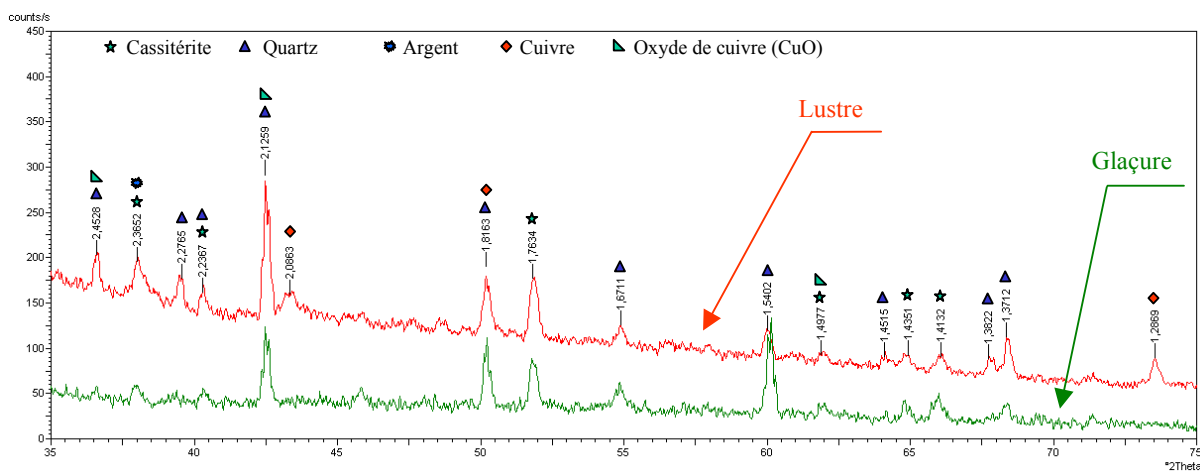


Figure 2-25 : Diagramme de diffraction X enregistré sur le lustre de Fustat n°119 en incidence rasante à $\alpha=5^\circ$ (rouge). Comparaison avec le diagramme de diffraction de la glaçure (vert).

2.5 Synthèse des observations et des analyses

Les résultats obtenus en microscopie MEB et AFM ont montré que les surfaces des lustres archéologiques de Fustat sont constituées d'une dispersion hétérogène d'agrégats dont la taille moyenne s'échelonne entre quelques centaines de nanomètres et un peu plus de 1 μm . Les observations en AFM ont permis d'affirmer que ces agrégats sont en fait constitués de nanoparticules qui font environ 100 nm de diamètre. Les cartographies chimiques aux rayons X, montrent qu'ils sont constitués d'argent. Elles ont également révélé un deuxième type d'élément : le cuivre. Sa répartition apparaît uniforme sur la surface, probablement parce que les particules sont de plus petites tailles que celles de l'argent.

Les analyses PIXE ont apporté de nombreux renseignements. D'une part, elles ont permis de caractériser finement la composition chimique des glaçures, qui contiennent toutes du plomb et de l'étain. Deux groupes se distinguent : les glaçures très riches en plomb (jusqu'à 30% massique de PbO) et celles moins plombifères (7-8% massique de PbO) mais possédant plus d'alcalins. L'existence de cuivre en très faible quantité (quelques centaines de ppm) a également été constatée. D'autre part, elles ont prouvé que tous les lustres contiennent du cuivre et de l'argent.

D'après les analyses RBS, l'argent est présent dans les lustres dans des teneurs qui varient entre $32 \cdot 10^{15}$ atomes. cm^{-2} (lustres n°207 et n°212) et $130 \cdot 10^{15}$ atomes. cm^{-2} (lustre n°211). Le cuivre est aussi présent dans tous les lustres, ses teneurs oscillent entre $21 \cdot 10^{15}$ atomes. cm^{-2} (lustre n°210) et $146 \cdot 10^{15}$ atomes. cm^{-2} (lustre n°119). Les rapports atomiques Ag/Cu calculés à partir des analyses RBS sont inférieurs à 1 pour certains lustres (n°207, 212 et 119) et légèrement supérieurs à 1 pour d'autres (lustres n°208, 209, 210, 211 et 123). Outre le cuivre et l'argent, la couche lustrée est également composée des éléments caractéristiques de la glaçure. L'épaisseur des couches lustrées est en moyenne de 0,6 μm .

Les résultats des analyses RBS permettent de conclure que le cuivre et l'argent ne sont pas situés en extrême surface. En fait, il existe une fine couche d'épaisseur comprise entre 20 et 60 nm. Celle-ci, exempte de cuivre et d'argent, est également dépourvue de plomb et d'étain. Elle est par contre significativement enrichie en silicium, aluminium, fer et magnésium par rapport à la glaçure. Il est donc probable que le liant argileux ayant servi à la préparation des lustres est à base d'ocre.

D'après la composition chimique de cette couche superficielle, il est possible d'en déduire qu'elle correspond à la couche vitreuse mise en évidence par Pérez-Arantegui *et al.* [Pérez-Arantegui, 2001] sur des lustres datant du XIII-XVI^{ème} siècle (section 1.2). Au delà de cette couche, nous avons constaté que la concentration et la distribution en fonction de la

profondeur du cuivre et de l'argent différent. L'argent est davantage présent à proximité de la surface tandis que le cuivre a tendance à diffuser à l'intérieur de la couche.

Les études en DRX ont clairement montré que l'argent et le cuivre se trouvent à l'état métallique dans la couche lustrée. Sur le lustre enrichi en cuivre n°119, il se peut qu'il y ait aussi du CuO. Cet oxyde de cuivre a déjà été identifiée en DRX sur des lustres médiévaux du XIII^{ème} siècle fabriqués à Paterna [Molera, 2001].

3 Etude de lustres contemporains espagnols

Une étude analogue à celle appliquée aux lustres archéologiques a été effectuée pour les lustres contemporains. La même démarche analytique a en effet été suivie avec en outre l'utilisation de quelques techniques supplémentaires (ToF-SIMS, XPS et MET), rendues possible puisque nous étions moins limitées par la quantité de matière mise à disposition.

3.1 Provenance et description des échantillons

Les lustres contemporains étudiés ont été élaborés dans un atelier de céramique situé à Grenade en Espagne. Le céramiste, héritier des techniques islamiques, s'est fixé pour objectif de re-crée des lustres dorés analogues aux originaux anciens. Deux fragments de céramique à glaçure blanche opaque et recouverte de décors lustrés dorés nous ont été confiés (Figure 2-26). Les zones lustrées ont des teintes brunes et des reflets métalliques jaune doré et bleu intenses. Les pâtes céramiques sont de couleur rougeâtre, cette caractéristique étant liée à la présence d'oxydes de fer [Jiménez, 1990].



Figure 2-26 : Vue d'ensemble des tessons lustrés contemporains provenant de Grenade (a) n°1 et (b) n°2. La barre blanche représente 1 cm.

3.2 Description macroscopique et microscopique des états de surface

Les états de surface des tessons ont d'abord été examinés à la loupe binoculaire. Les observations à l'échelle microscopique ont ensuite été effectuées sur des écailles par microscopie optique, par MEB et MEB HR (haute résolution). Nous verrons que cette dernière méthode d'observation a fourni des informations intéressantes, ce qui n'avait pas été le cas dans le cadre de l'étude des lustres archéologiques. Une analyse en AFM a également été entreprise sur le lustre n°1.

3.2.1 Description macroscopique

Les surfaces sont recouvertes d'une couche de lustre brune telle que celle représentée sur la Figure 2-27. Les reflets métalliques dorés sont intenses. Des iridescences sont observées localement. Ce phénomène est conditionné par le fait que la couche de lustre s'est formée progressivement, elle n'est donc pas homogène, mais présente une structure en couches superposées. Il existe ainsi des couches séparées par des distances voisines de la longueur d'onde des composantes chromatiques de la lumière solaire. Ces familles de couches superposées se comportent comme des systèmes optiques, capables de réfléchir sélectivement une seule des composantes, absorbant ou diffusant les autres. Le phénomène de diffraction qui en résulte privilégie telle ou telle couleur et donne au lustre des irisations chatoyantes [Caiger-Smith, 1985].

En outre, les surfaces sont parcourues par un réseau de craquelures (Figure 2-27), résultant d'un différentiel de dilatation entre la glaçure et la pâte céramique. A cette échelle, aucune autre caractéristique particulière n'est discernable.

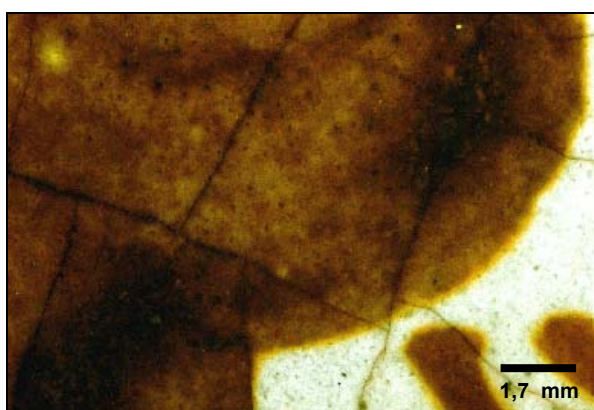


Figure 2-27 : Vue à la loupe binoculaire de l'état de surface du lustre contemporain n°1.

3.2.2 Description microscopique

- Microscopie optique

Les observations des surfaces lustrées en microscopie optique en lumière polarisée réfléchie (Figure 2-28) révèlent des différences de couleur ce qui traduit un manque d'homogénéité. Aucune inclusion cristalline n'est observée. Les surfaces présentent un aspect rugueux rendant parfois la mise au point difficile.

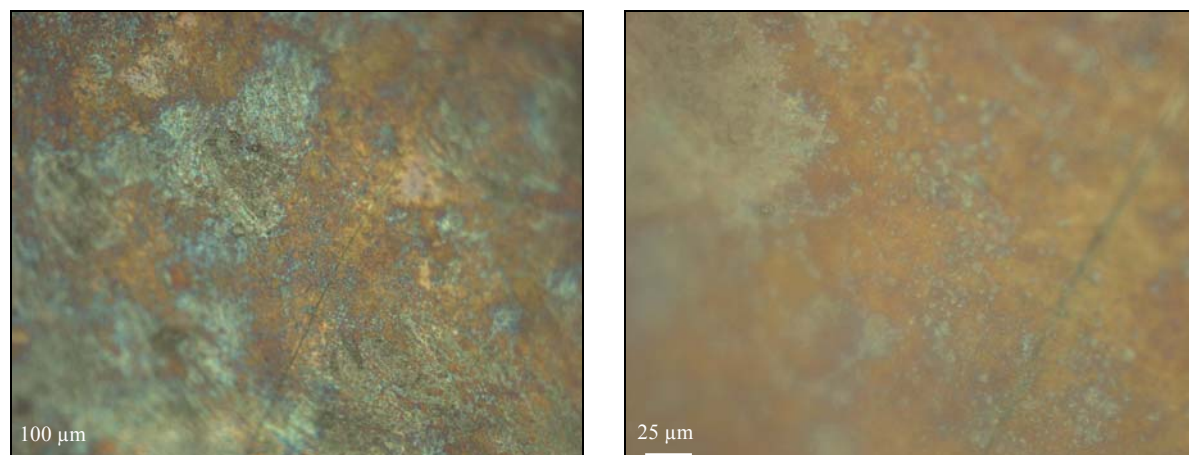


Figure 2-28 : Micrographies optique en lumière polarisée réfléchie de la surface du lustre contemporain n°2.

□ MEB

Les observations au MEB, réalisées directement sur les surfaces des écailles sans préparation spéciale, permettent de distinguer l'existence de particules dispersées (Figure 2-29). A plus fort grossissement, ces particules dont le diamètre est compris entre 300 et 500 nm, apparaissent très nettement (Figure 2-30). Elles sont réparties de façon non homogène dans une matrice de numéro atomique plus faible (Figure 2-31 et Figure 2-32).

Un zoom sur celles-ci en MEB HR (Figure 2-33 et Figure 2-34) a révélé une information complémentaire très intéressante : elles sont en fait constituées d'un ensemble de plusieurs particules de taille comprise entre 50 et 100 nm. Ces agrégats de nanoparticules peuvent être recouverts d'une couche superficielle mais ce n'est pas toujours le cas, les particules peuvent également affleurer en extrême surface. Quelques cavités, exemptes de particules sont observées (Figure 2-33).

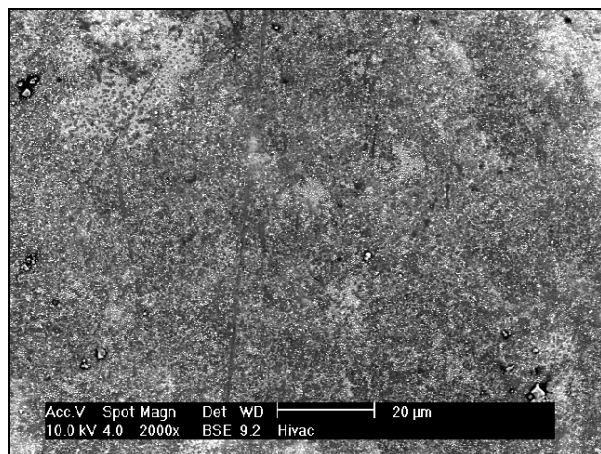


Figure 2-29 : Micrographie au MEB en mode BSE de la surface du lustre contemporain n°1.

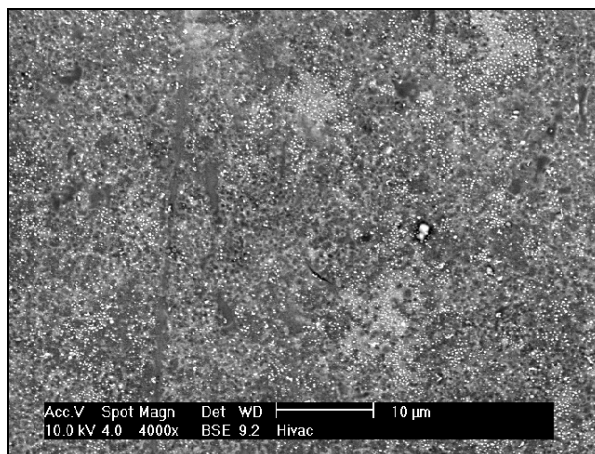


Figure 2-30 : Micrographie au MEB en mode BSE de la surface du lustre contemporain n°1.

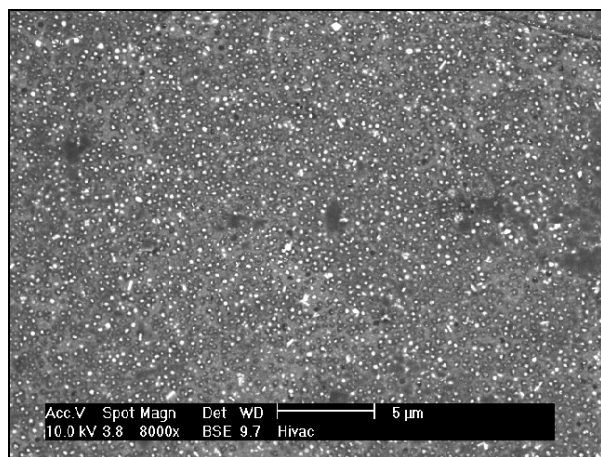


Figure 2-31 : Micrographie au MEB en mode BSE de la surface du lustre contemporain n°1.

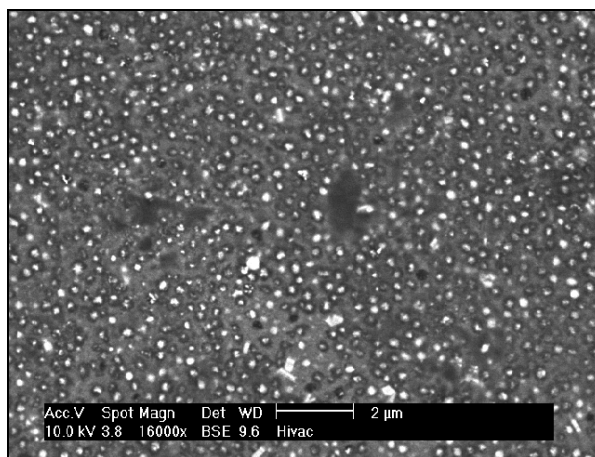


Figure 2-32 : Micrographie au MEB en mode SE de la surface du lustre contemporain n°1.

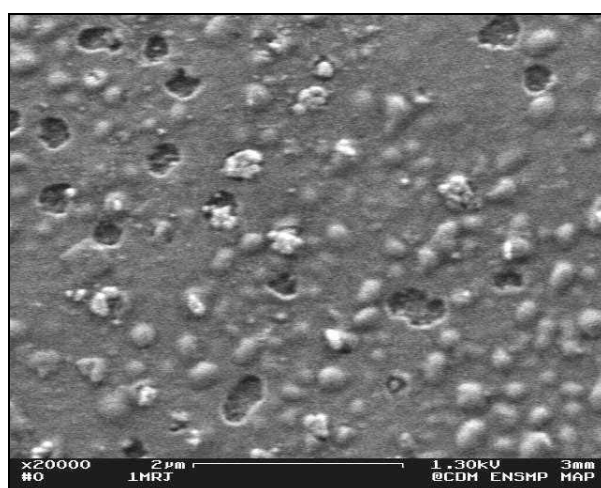


Figure 2-33 : Micrographie au MEB HR de la surface du lustre contemporain n°1.

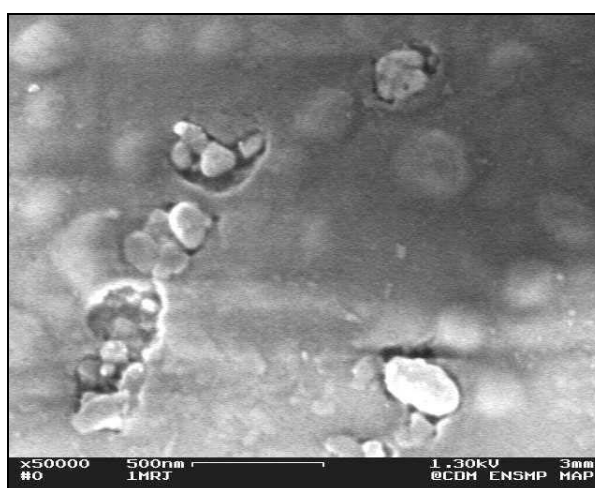


Figure 2-34 : Micrographie au MEB HR de la surface du lustre contemporain n°1.

□ AFM

Les images AFM de la surface effectuées à une échelle de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ révèlent la présence d'un nombre important de protubérances en forme d'îlots (Figure 2-35). Leur taille varie entre 300 et 500 nm (Figure 2-35(b)). Ceux-ci correspondent aux agrégats observés en microscopie électronique (Figure 2-32 et Figure 2-33).

Une autre image, à l'échelle de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, a montré qu'entre ces îlots, il existe d'autres particules de taille plus petite, inférieure à 50 nm (Figure 2-36). La plupart d'entre elles ont des dimensions voisines de 15-20 nm.

Les surfaces lustrées sont rugueuses, la rugosité R_{ms} est de 15 nm. La distance verticale entre le point le plus bas et le point le plus haut est de l'ordre de 200 nm.

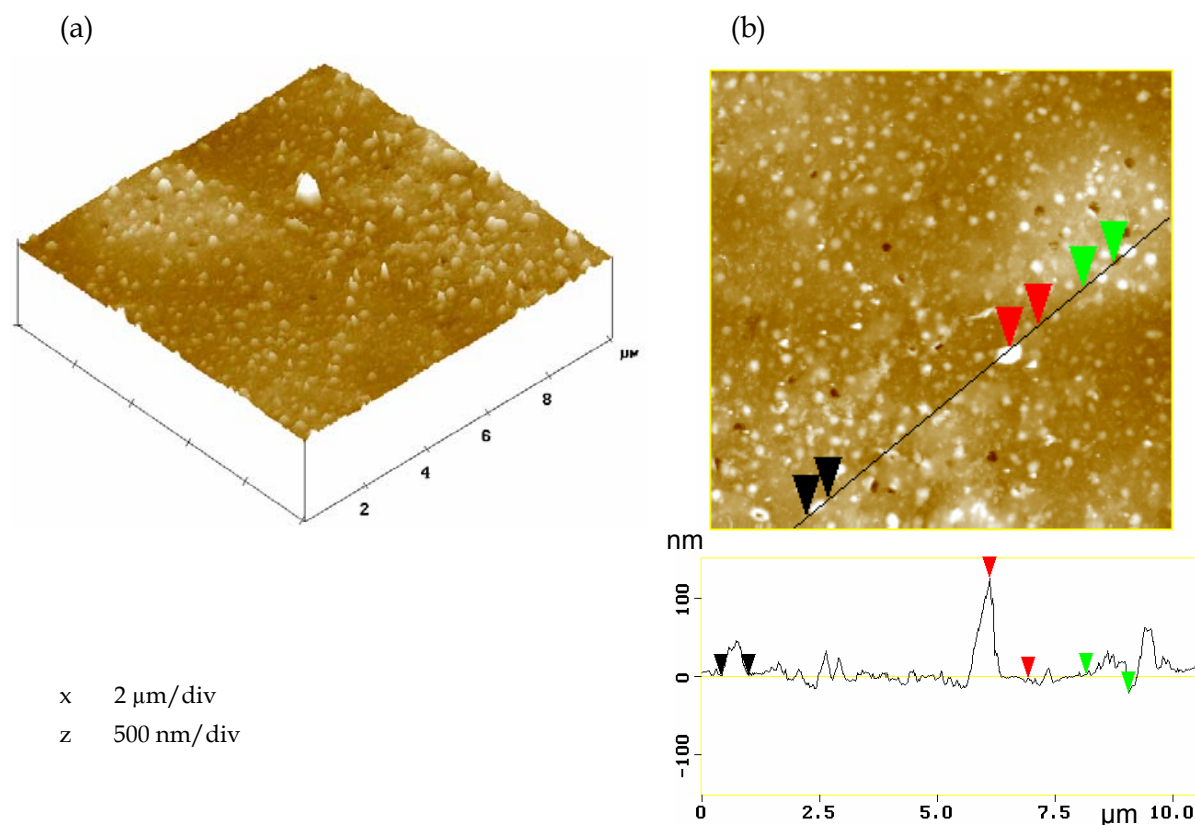


Figure 2-35 : (a) Image AFM en 3D sur une plage de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ de la surface du lustre contemporain n°1 et (b) profil issu d'une section de l'image AFM.

(a)

(b)

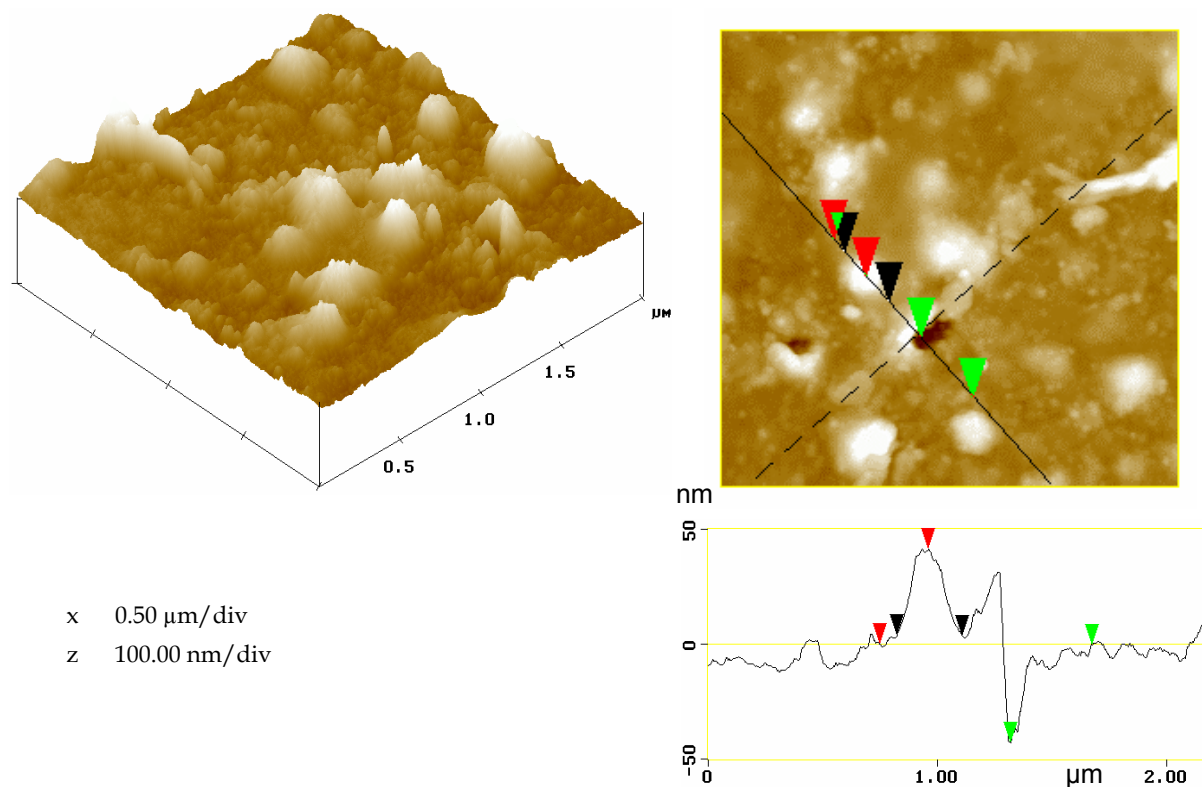


Figure 2-36 : (a) Image AFM en 3D sur une plage de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ de la surface du lustre contemporain n°1 et (b) profil issu d'une section de l'image AFM.

3.2.3 Synthèse des observations

L'ensemble de ces observations, effectuées à différentes échelles, a permis de caractériser l'état de surface des lustres contemporains. Les micrographies au MEB et au MEB HR ont permis de distinguer la présence d'agrégats de tailles comprises entre 300 et 500 nm, eux-mêmes constitués par plusieurs particules nanométriques de dimensions variant entre 50 et 100 nm. Ces agrégats sont distribués de façon relativement uniforme sur la surface et sont très souvent recouverts d'une couche superficielle. L'AFM a complété cette information en révélant l'existence entre ces agrégats, de particules nanométriques encore plus petites, de tailles inférieures à 50 nm.

3.3 Composition chimique des glaçures et des couches lustrées

Les glaçures et les couches lustrées ont tout d'abord été analysées par EDX ainsi que par PIXE. Une analyse RBS sous un faisceau de particules α ($^4\text{He}^+$) a ensuite été mise en œuvre. Des informations complémentaires sur la composition de l'extrême surface des lustres ont également été obtenues par analyses XPS et ToF-SIMS.

3.3.1 Analyse chimique EDX et PIXE des glaçures

Les compositions chimiques moyennes des glaçures obtenues par EDX sont résumées dans le Tableau 2-6. Les mesures ont été réalisées sur des coupes transversales de glaçures,

préalablement enrobées, polies et métallisées au carbone. Les concentrations sont données en pourcentage massique d'oxydes, elles correspondent à une moyenne de cinq séries de mesures (de 60×60 μm²) par glaçure. L'incertitude sur les mesures est représentée par l'écart-type.

Les deux glaçures sont de type alcaline stannifère et ont des compositions très proches. Elles contiennent près de 58% de SiO₂ ; 6% de Na₂O ; 6,6% de Al₂O₃ ; 2,4% de K₂O ; 2,1% de CaO et 0,9% de MgO. La teneur en SnO₂ est de l'ordre de 11%. Une observation au MEB en coupe (Figure 2-37) révèle que l'oxyde d'étain est réparti de façon hétérogène sous la forme de précipités blancs dans la glaçure d'épaisseur variant entre 275 (glaçure n°1) et 540 μm (glaçure n°2).

Des teneurs importantes en ZnO (4,5%) et BaO (5,4%) sont également détectées. Ces deux oxydes sont connus notamment pour accroître l'indice de réfraction et la dureté des matrices vitreuses à base de silicates [Zarzycki, 1982]. Le plomb est présent en faible concentration (2% de PbO). Les oxydes de fer et de titane sont mis en évidence en légères proportions (0,3%).

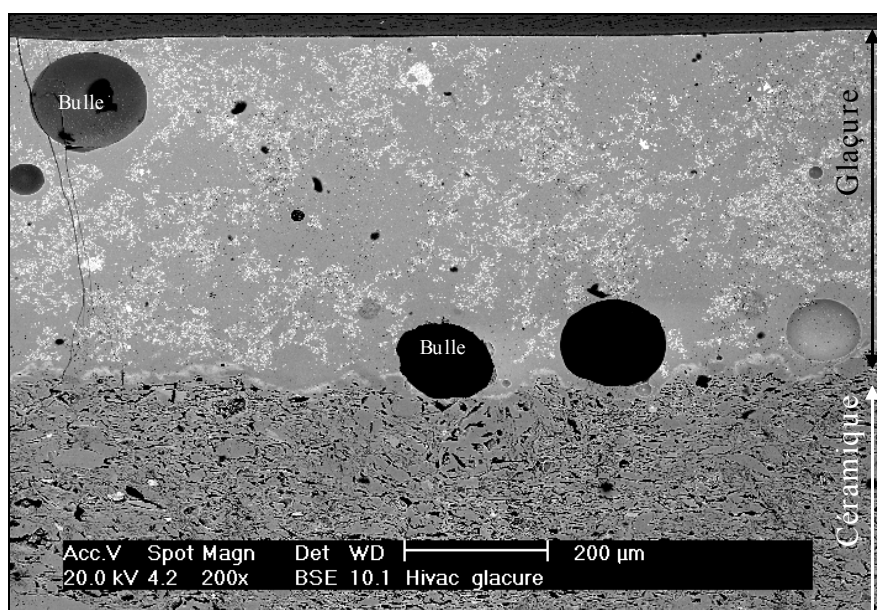


Figure 2-37 : Micrographie au MEB en mode BSE sur une coupe transversale de la céramique glaçurée contemporaine n°2.

Concentrations en oxyde (% massique)

	Na ₂ O Kα	MgO Kα	Al ₂ O ₃ Kα	SiO ₂ Kα	K ₂ O Kα	CaO Kα	TiO ₂ Kα	Fe ₂ O ₃ Kα	ZnO Kα	SnO ₂ Lα	BaO Lα	PbO Mα
Glaçure n°1	5,1	0,8	6,6	58,9	2,7	2,2	0,2	0,3	4,9	10,9	5,7	1,9
Ecart-type	0,3	0,1	0,5	1,0	0,0	0,2	0,1	0,2	0,5	1,9	0,5	0,1

Glaçure n°2	7,0	1,1	6,6	57,6	2,1	2,0	0,4	0,4	4,3	11,7	5,1	1,9
Ecart-type	0,2	0,3	1,1	1,2	0,1	0,2	0,1	0,5	0,8	1,9	0,8	0,4

Tableau 2-6 : Composition chimique des glaçures contemporaines. Analyses effectuées par EDX.

Le Tableau 2-7 rassemble les résultats obtenus sur les surfaces des glaçures en PIXE, ils sont exprimés en pourcentage massique d'oxydes.

Concentrations en oxyde (% massique)

	Na ₂ O K α	MgO K α	Al ₂ O ₃ K α	SiO ₂ K α	K ₂ O K α	CaO K α	TiO ₂ K α	Fe ₂ O ₃ K α	CuO K α	ZnO K α	SnO ₂ K α	BaO L α	PbO L α
n°1	6,22	1,33	7,52	59,12	3,08	1,97	0,19	0,16	0,02	5,17	8,04	4,85	2,36
n°2	6,32	1,79	7,29	56,27	2,99	2,11	0,27	0,16	0,01	4,29	12,36	4,11	2,03

n.d. : non détecté

Tableau 2-7 : Composition chimique des glaçures contemporaines. Analyses PIXE.

Ces résultats sont en bonne corrélation avec ceux obtenus en EDX sur des coupes. Soulignons la présence discrète du cuivre dans les glaçures (entre 100 et 200 ppm) mise en évidence en PIXE.

3.3.2 Analyse chimique EDX et PIXE des couches lustrées

Au préalable, des analyses EDX qualitatives ont été réalisées directement sur des écailles de lustres prélevées au scalpel. Les résultats démontrent que le cuivre et l'argent entrent dans la composition des deux lustres. Plusieurs cartographies chimiques ont également été effectuées afin de localiser la distribution du cuivre et de l'argent sur la surface du lustre. Celles-ci révèlent une répartition uniforme de l'argent et du cuivre ce qui corrobore l'existence de particules de très petites tailles observées en MEB HR et en AFM, que la résolution latérale du MEB ne permet pas de déceler.

Les analyses en PIXE ont permis de confirmer la présence du cuivre et de l'argent sur chaque lustre. La quantification des mesures a été effectuée dans les mêmes conditions que celles décrites à la section 2.3.2 pour les lustres archéologiques. Les concentrations atomiques en cuivre et en argent ainsi que les rapports atomiques Ag/Cu sont reportés dans le Tableau 2-8.

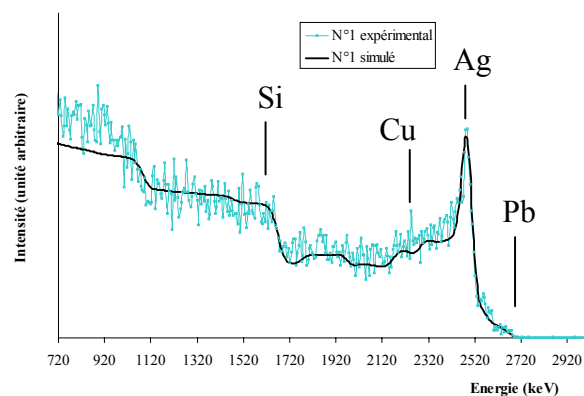
	Ag L α 10 ¹⁵ at. cm ⁻²	Cu K α 10 ¹⁵ at. cm ⁻²	Ag/Cu atomique
n°1	144	81	1,78
n°2	161	108	1,49

Tableau 2-8 : Estimation des rapports atomiques Ag/Cu dans les lustres contemporains n°1 et n°2. Analyses PIXE.

3.3.3 Profils de concentration en RBS α

Deux séries de mesures en RBS α ont été réalisées sur chaque glaçure et chaque couche lustrée. Sur la Figure 2-38, nous avons représenté deux spectres expérimentaux et simulés obtenus sur les lustres.

n° 1



n° 2

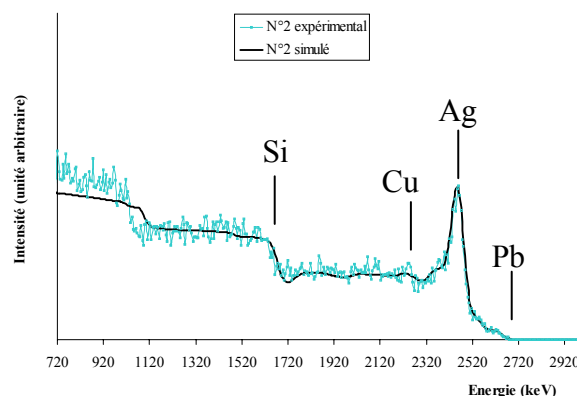


Figure 2-38 : Spectres RBS expérimentaux et simulés des lustres contemporains n°1 et n°2.

Le Tableau 2-9 regroupe la décomposition chimique détaillée ainsi que les épaisseurs associées aux différentes sous-couches.

n° 1

Concentrations en % atomique

Sous-couche	Ag	Cu	Sn	Pb	Ba	Si	O	Zn	Al	K	Na	Ca	Epaisseur équivalente en 10 ¹⁵ atomes.cm ⁻²	Epaisseur estimée en nm
1						34	50,7	1,3	5	2	4	3	150	30
2	17	1,5	0,2	0,2	0,5	30	39,3	1,3	3	2	4	1	300	60
3	3	1,5	0,2	0,2	0,6	30	53,2	1,3	3	2	4	1	800	160
4	2,7	1,5	0,2	0,2	0,6	30	53,5	1,3	3	2	4	1	1600	320
5	1	1,5	0,2	0,2	0,6	30	55,2	1,3	3	2	4	1	1400	280
6	0,2	1,5	0,32	0,2	0,65	30	55,73	1,4	3	2	4	1	2000	400
glaçure			0,32	0,2	0,7	30	57,18	1,6	3	2	4	1	TOTAL :	1250

n° 2

Concentrations en % atomique

Sous-couche	Ag	Cu	Sn	Pb	Ba	Si	O	Zn	Al	K	Na	Ca	Epaisseur équivalente en 10 ¹⁵ atomes.cm ⁻²	Epaisseur estimée en nm
1						34	50	1	6	2	4	3	300	60
2	10	1	0,3	0,2	0,6	30	45,9	1	4	2	4	1	600	120
3	2,5	1	0,3	0,2	0,6	30	54,4	1	3	2	4	1	1300	260
4	1,5	1	0,3	0,2	0,6	30	55,4	1	3	2	4	1	1500	300
5	1	1,5	0,3	0,2	0,6	30	55,4	1	3	2	4	1	800	160
6	1	2	0,35	0,2	0,7	30	54,45	1,3	3	2	4	1	2000	400
glaçure			0,35	0,2	0,7	30	57,45	1,3	3	2	4	1	TOTAL :	1300

Tableau 2-9 : Tableaux récapitulatifs des profils de concentration en profondeur pour les lustres

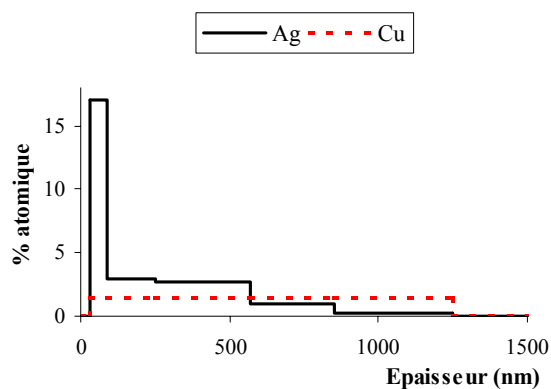
contemporains n°1 et n°2. Analyses RBSα.

Une simple observation des spectres révèle d'ores et déjà que les lustres contiennent de l'argent. La présence du cuivre est moins évidente.

Les données quantitatives issues de la reconstitution des spectres (Tableau 2-9) ont fait apparaître les caractéristiques suivantes :

- Les lustres sont recouverts d'une couche superficielle, son épaisseur semble varier entre 30 et 60 nm. Celle-ci est toujours plus épaisse sur le lustre n°2 comparé au lustre n°1. Elle est principalement composée de silicium et d'oxygène et d'autres éléments tels que le zinc, l'aluminium, le potassium, le sodium et le calcium. Elle ne contient ni argent, ni cuivre, ni plomb, ni baryum, ni étain. Un léger enrichissement en silicium, en aluminium et en calcium est constaté au sein de cette couche par rapport à la glaçure.
- Les couches lustrées sont constituées de cuivre et d'argent ainsi que d'éléments associés à la glaçure (Si, Sn, Pb, Ba, Zn, Ca, Na, K, Al).
- La concentration en argent diminue considérablement de la surface de la couche lustrée vers la glaçure (Figure 2-39). Le cuivre quant à lui, a des concentrations relativement stables dans l'épaisseur de la couche lustrée (Figure 2-39). La proportion d'argent comparée à celle du cuivre est largement plus importante à proximité de la surface. L'argent semble ségréger sous la fine couche vitreuse superficielle, autrement dit entre 30 et 60 nm sous la surface (Figure 2-39). Le rapport atomique Ag/Cu reste supérieur à 1 jusqu'à une profondeur comprise entre 550 et 750 nm. Il semble que le cuivre ait davantage diffusé en profondeur que l'argent (Figure 2-39, lustre n°2 particulièrement).

n° 1



n° 2

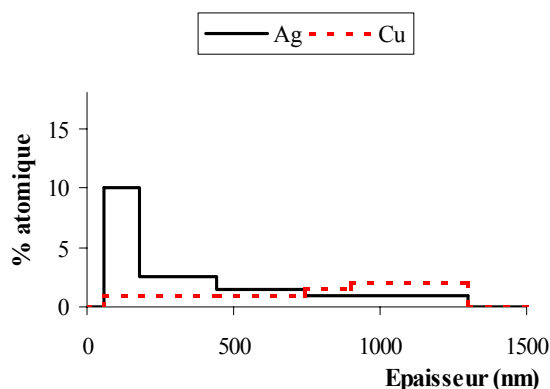


Figure 2-39 : Profils de concentrations suivant la profondeur du cuivre et de l'argent pour les couches de lustres contemporains n°1 et n°2. Analyses RBS α .

En ce qui concerne les épaisseurs des couches de lustre, si on reprend l'hypothèse que nous avons généralement utilisée (10^{15} atomes/cm² \approx 0,2 nm), elles varient entre 1,2 et 1,3 μ m.

Les rapports des concentrations atomiques Ag/Cu ont été calculés pour chaque lustre. Ils sont proches de 1,5 (Tableau 2-10). On s'aperçoit que ces deux valeurs sont en bon accord avec celles calculées précédemment en PIXE (Tableau 2-8). La quantité d'argent (autour de $140 \cdot 10^{15}$ at.cm⁻²) est toujours plus importante que celle du cuivre (autour de $100 \cdot 10^{15}$ at.cm⁻²) dans ces lustres.

	Ag 10 ¹⁵ at. cm ⁻²	Cu 10 ¹⁵ at. cm ⁻²	Ag/Cu atomique
n°1	134,5	91,5	1,47
n°2	158	116	1,36

Tableau 2-10 : Calcul des rapports atomiques Ag/Cu dans les lustres contemporains. Analyses RBS α .

3.3.4 Composition chimique de la surface de la glaçure et de la couche lustrée en ToF-SIMS et XPS

Ces deux techniques analytiques ont été utilisées dans le but de déterminer finement la composition chimique des premiers nanomètres des glaçures et des couches lustrées. En effet, la profondeur explorée dans le cas du ToF-SIMS ne dépasse pas 1 nm et dans le cas de l'XPS, elle est au maximum de 5-10 nm. De plus amples détails sont donnés en annexe 1 sur les conditions analytiques mises en œuvre. La taille de la zone analysée est de $120 \times 120 \mu$ m² en ToF-SIMS, elle est beaucoup plus grande en XPS puisqu'elle a un diamètre de 0,5 cm. Les mesures ont été effectuées sur différentes zones glaçurées et lustrées de chacun des deux tessons.

La première caractéristique remarquable révélée par les analyses en ToF-SIMS, est l'existence de cuivre et d'argent à l'état de traces sur les glaçures (Figure 2-40 et Figure 2-41). Cette constatation est certainement liée au fait qu'à hautes températures le cuivre et l'argent réduits sont volatiles, ce qui entraîne une contamination de la glaçure adjacente au décor. Le ToF-SIMS étant une technique analytique de très haute sensibilité, il n'est pas surprenant

d'en déceler en infimes quantités. Les autres constituants détectés en ToF-SIMS sur les glaçures sont Si, Al, K, Na, Ca, Zn, Mg, Ba, Sn et Pb.

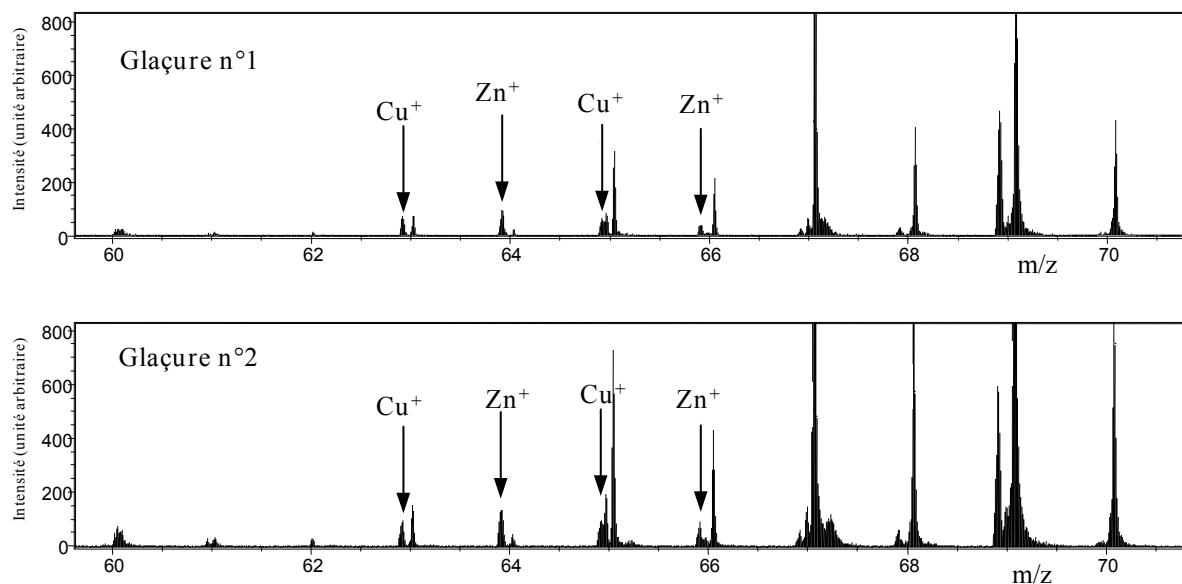


Figure 2-40 : Spectres ToF-SIMS des glaçures contemporaines n°1 et n°2 en ions positifs. m/z compris entre 59,5 et 71 Da.

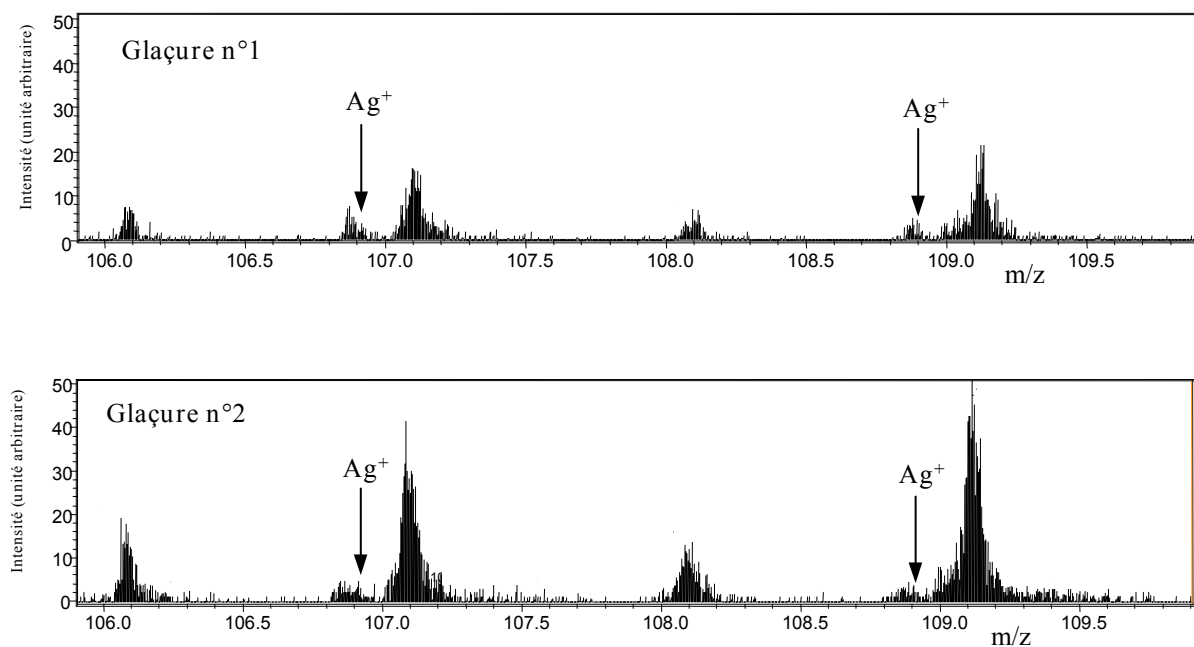


Figure 2-41 : Spectres ToF-SIMS des glaçures contemporaines n°1 et n°2 en ions positifs. m/z compris entre 105,9 et 109,9 Da.

Sur les couches lustrées, plusieurs constatations intéressantes ont pu être faites. A titre d'exemple, les résultats d'analyse obtenus en ToF-SIMS sur une zone du lustre n°1 et du lustre n°2 sont représentés sous la forme d'histogrammes à la Figure 2-42. Ces histogrammes permettent de comparer les proportions en éléments Ag, Cu, Sn, Pb, Ba, Si, Zn, Al, K, Na, Ca et Mg dans la couche lustrée n°1 et n°2. Les intensités ont été normalisées par rapport à la somme totale des intensités correspondantes à chaque élément pris en compte.

Ces histogrammes mettent en exergue la présence très nette de l'argent et dans une moindre mesure du cuivre en extrême surface du lustre n°1. Sur le lustre n°2, la proportion de l'argent et du cuivre reste très faible. Le sodium, le calcium, l'aluminium, le potassium, le zinc, le magnésium et le silicium sont mis en évidence sur chaque plage analysée. Cependant, il existe des particularités concernant le sodium, l'aluminium et le silicium. Ces trois éléments sont préférentiellement enrichis en extrême surface des lustres : le sodium apparaît toujours en proportions importantes sur le lustre n°2, quant au silicium et à l'aluminium, c'est sur le lustre n°1 qu'ils sont toujours présents en plus grandes proportions. L'étain, le baryum et le plomb apparaissent localement à l'état de traces en extrême surface des lustres (Figure 2-43) ; sur le lustre n°1 néanmoins, ces éléments sont toujours détectés en proportions légèrement plus significatives. Les histogrammes de la Figure 2-42 laissent bien apparaître ces dernières dissemblances.

Une précision est à apporter à propos des pics détectés et non identifiés apparaissant sur les spectres ToF-SIMS. Ceux-ci correspondent à des composés organiques dont la présence est partiellement liée au fait que les échantillons n'ont pas été volontairement nettoyés à l'alcool afin de préserver leur état de surface originel. Ainsi, par exemple, l'empreinte d'une contamination de poly(diméthylsiloxane) (PDMS) est mise en évidence (Figure 2-43).

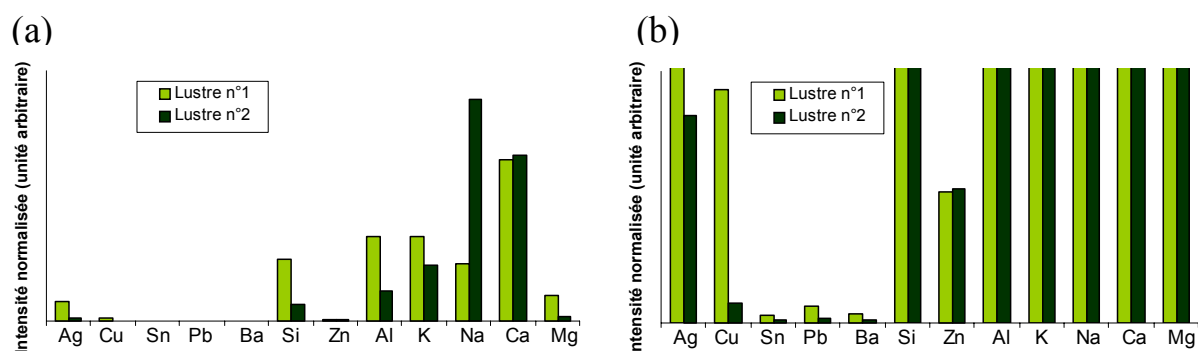
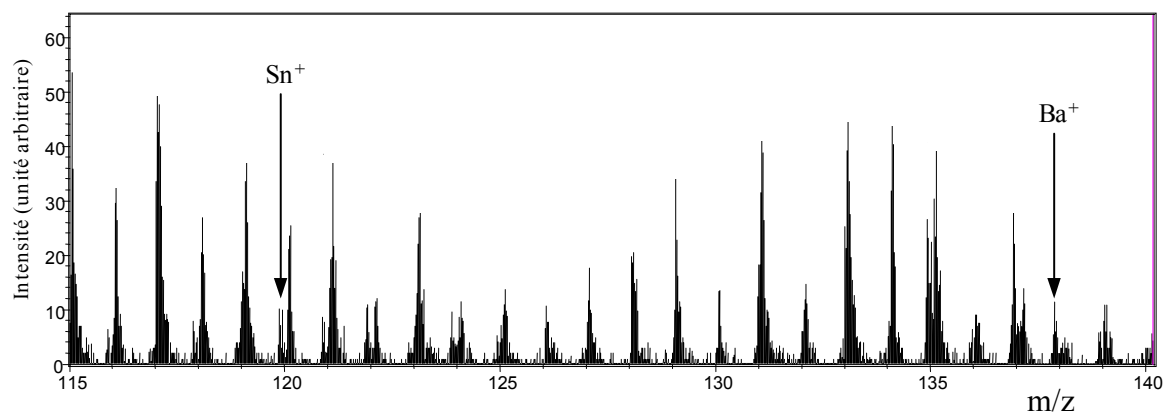


Figure 2-42 : Histogrammes des constituants élémentaires de l'extrême surface des lustres contemporains n°1 et n°2 (a) constituants majeurs et (b) constituants mineurs. Analyses effectuées par ToF-SIMS.

(a)



(b)

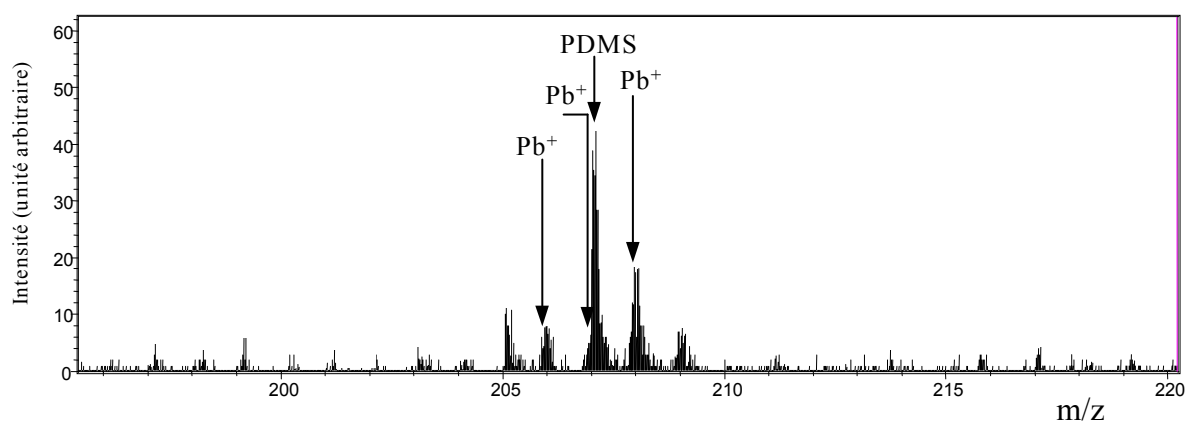


Figure 2-43 : Spectres ToF-SIMS du lustre contemporain n°1 en ions positifs. (a) m/z compris entre 115 et 140 Da et (b) m/z compris entre 195 et 220 Da.

Les analyses par XPS ont permis de valider et de compléter les résultats obtenus en ToF-SIMS. Les spectres obtenus sont étalonnés par rapport au pic référence du carbone C 1s à 285 eV. Les effets de charge sur les lustres sont de + 16 eV.

Sur chaque échantillon, un premier spectre complet a été enregistré entre 0 et 1200 eV. L'un de ces spectres est présenté à la Figure 2-44. Les pics les plus saillants observés sur les lustres n°1 et n°2 correspondent aux éléments oxygène, carbone et silicium. Les pics caractéristiques de l'aluminium, du calcium, du potassium, du sodium, de l'azote et de l'argent sont également bien distingués. Le zinc, le magnésium, le baryum, l'étain et le cuivre existent mais n'apparaissent pas de façon très significative. Quant au plomb, il n'est pas mis en évidence en extrême surface des deux lustres.

On peut remarquer l'existence d'un pic parasite à 857,9 eV liée à la contamination de l'anode par des impuretés en cuivre.

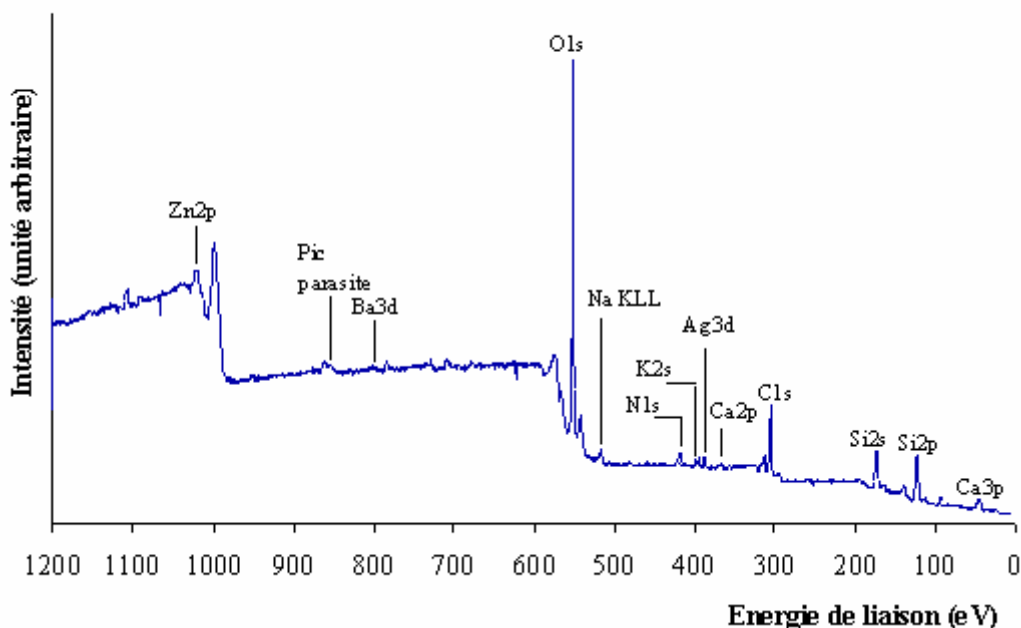


Figure 2-44 : Spectre XPS complet du lustre contemporain n°2.

Afin d'obtenir une meilleure précision, les fenêtres en énergie ont été réduites à [381–388 eV] pour l'argent Ag 3d_{5/2} et à [942-974 eV] pour le cuivre Cu 2p_{3/2}. Les spectres sont enregistrés en mode haute résolution ($\Delta E=0,3$ eV). Ceux-ci laissent clairement transparaître l'existence de l'argent sous forme métallique sur les deux lustres (Figure 2-45). Le cuivre, plus difficilement discernable que l'argent, est lui aussi détecté sur les deux lustres (Figure 2-46). Deux effets sont mis en évidence : un décalage du pic Cu 2p_{3/2} (934 eV) de 1,2 eV vers les plus basses énergies de liaison par rapport au même pic détecté dans du cuivre oxydé Cu²⁺ ainsi que l'apparition d'un très faible pic satellite accompagnant le pic Cu 2p. Ils prouvent que le cuivre se présente en extrême surface sous une forme oxydée Cu⁺ (Cu₂O) [Rosencwaig, 1973]. D'autres travaux ont prouvé l'existence de Cu₂O et/ou de cuivre métallique dans des glaçures stannifères contenant du cuivre et cuites en atmosphère réductrice [Wakamatsu, 1989].

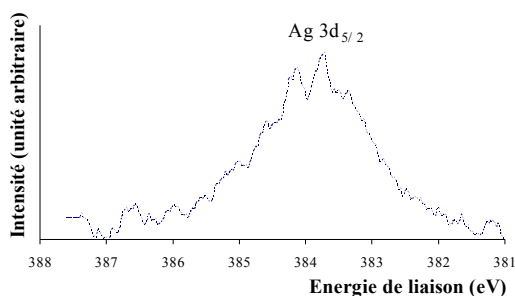


Figure 2-45 : Spectre XPS du lustre contemporain n°2. Fenêtre de l'argent Ag 3d_{5/2}.

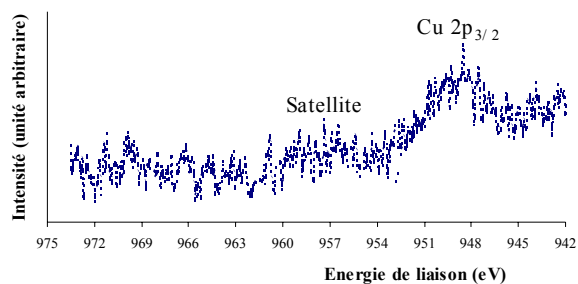


Figure 2-46 : Spectre XPS du lustre contemporain n°2. Fenêtre du cuivre Cu 2p_{3/2}.

Pour les deux lustres et pour une glaçure, l'analyse qualitative en XPS a été accompagnée d'une analyse semi-quantitative. Les facteurs de sensibilité utilisés sont ceux publiés dans le Handbook de Wagner *et al.* [Wagner, 1979]. Pour le sodium, c'est le pic Na 2s qui a été considéré bien qu'il ne corresponde pas au facteur de sensibilité référencé. Il aurait fallu prendre Na 1s à 1072 eV, malheureusement ce pic est difficile à identifier (Figure 2-44).

Le Tableau 2-11 résume les proportions atomiques des différents éléments, calculées selon la procédure développée en annexe 1. Les termes entre parenthèses correspondent aux énergies de liaison associées à chaque pic (en eV).

Concentrations en % atomique

	Ag 3d _{5/2} (368)	Cu 2p _{3/2} (934)	Sn 3d _{5/2} (486)	Ba 3d _{5/2} (780)	Pb 4f _{7/2} (138)	Si 2p (102)	O 1s (531)	C 1s (285)	N 1s (402)	Al 2p _{3/2} (74)	Ca 2p _{3/2} (347)	Na 2s (64)	K 2p _{3/2} (293)	Zn 2p _{3/2} (1022)	Mg 2p (51)
Glaçure n°2	n.d.	n.d.	0,3	0,2	n.d.	9,9	29,2	55,3	1,4	1,5	0,5	t.	0,9	t.	0,6
Lustre n°1	0,1	t.	0,1	0,1	n.d.	14,4	41,2	34,4	2,1	3,9	1,7	t.	1,2	t.	0,7
Lustre n°2	0,2	t.	n.d.	n.d.	n.d.	16,6	43,2	30,7	2,1	3,3	0,5	0,2	2,1	t.	1

n.d. : non détecté ; t. : traces

Tableau 2-11 : Composition chimique de l'extrême surface de la glaçure contemporaine n°2 et des lustres contemporains n°1 et n°2. Analyses effectuées par XPS.

Il apparaît très nettement que le silicium et l'aluminium sont plus abondants en extrême surface des lustres qu'en extrême surface des glaçures. Il en est de même dans une moindre mesure pour le potassium. Un enrichissement localisé en calcium sur l'extrême surface des lustres est également fort probable. Ces surconcentrations peuvent être liées à l'utilisation d'argile et de calcite dans la pâte de préparation du lustre.

Pour le cuivre et l'argent, on retrouve les résultats obtenus en ToF-SIMS. L'argent est mieux détecté que le cuivre en extrême surface ce qui prouve que le cuivre est davantage enfoui dans la matrice vitreuse. La teneur en argent en extrême surface n'est cependant pas très élevée puisqu'elle n'excède pas 0,2% atomique.

L'étain et le baryum ont des concentrations très faibles voire nulles en extrême surface des lustres comparées aux glaçures. Quant au plomb, il est inexistant en extrême surface mais nous l'avons déjà précisé précédemment en RBS (section 3.3.3).

Comme il l'a été constaté en ToF-SIMS, le sodium est plus important en extrême surface du lustre n°2.

3.4 Structure cristallographique des glaçures et des couches lustrées

Comme pour les lustres anciens (cf. section 2.4), l'étude structurale a d'abord été réalisée par DRX en géométrie Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$) sur les glaçures et les couches lustrées puis sous incidence rasante sur les couches lustrées.

L'analyse des diffractogrammes de rayons X enregistrés en mode $\theta/2\theta$ sur les glaçures (Figure 2-47) montre la présence d'un seul composé cristallisé : la cassitérite SnO_2 (tétragonale, paramètres de maille $a=0,4738$ nm et $c=0,31865$ nm).

Concernant les couches lustrées, les diagrammes de diffraction X enregistrés en mode $\theta/2\theta$ (Figure 2-48) mettent en évidence en plus de la cassitérite, l'argent métal (cubique à faces centrées, paramètre de maille $a=0,4074$ nm). Ses deux pics les plus intenses sont clairement identifiés ($d_{111}=2,3600$ Å et $d_{200}=2,0300$ Å). Le cuivre quant à lui n'apparaît pas.

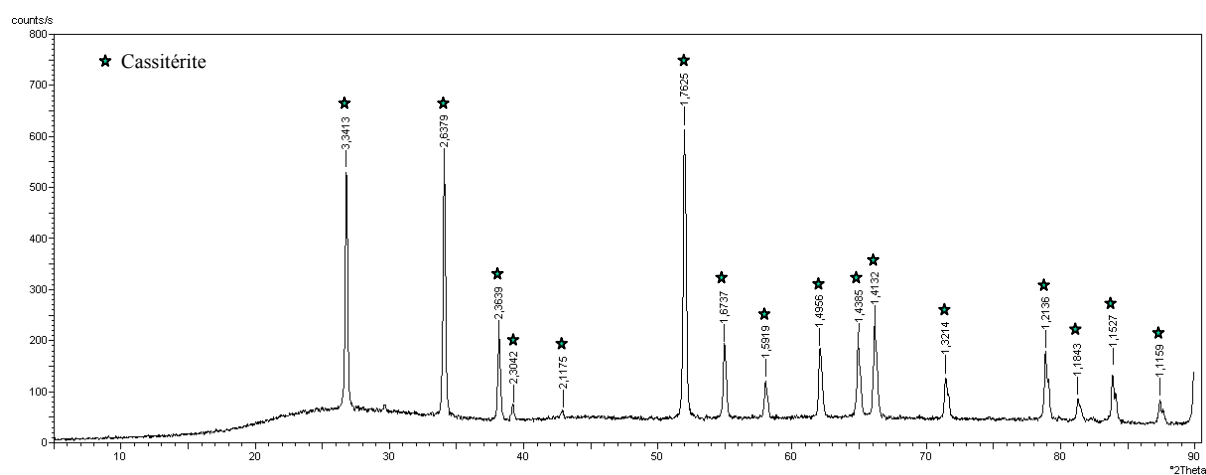


Figure 2-47 : Diagramme de diffraction X typique enregistré sur une glaçure contemporaine en mode $\theta/2\theta$.

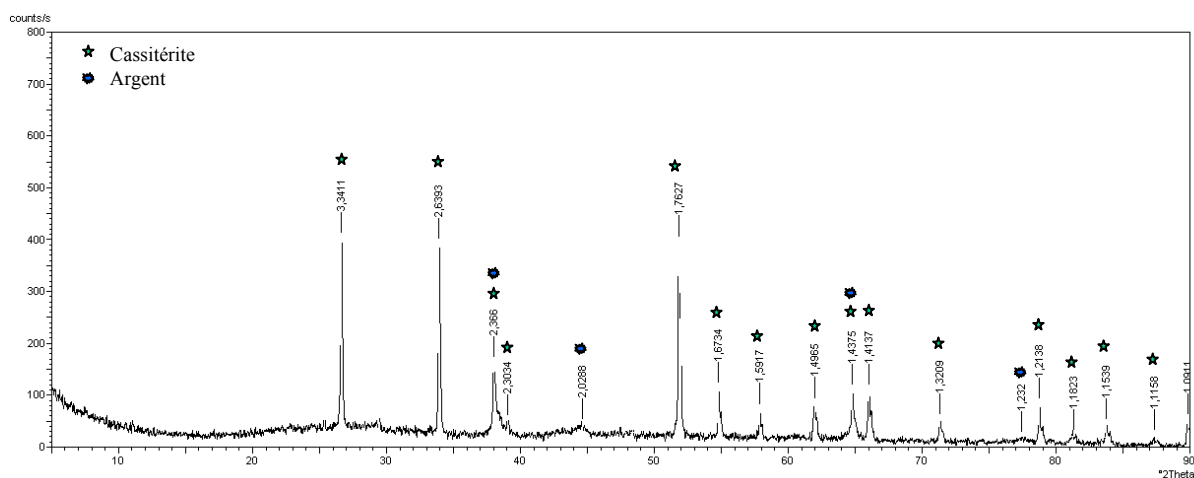


Figure 2-48 : Diagramme de diffraction X enregistré sur le lustre contemporain n°1 en mode $\theta/2\theta$.

En incidence rasante, il faut noter, comme sur les lustres égyptiens, l'apparition très nette d'un pic de diffraction non expliqué à $d=2,3396 \text{ \AA}$ (Figure 2-49).

Les mesures en incidence rasante ne permettent pas d'identifier le cuivre.

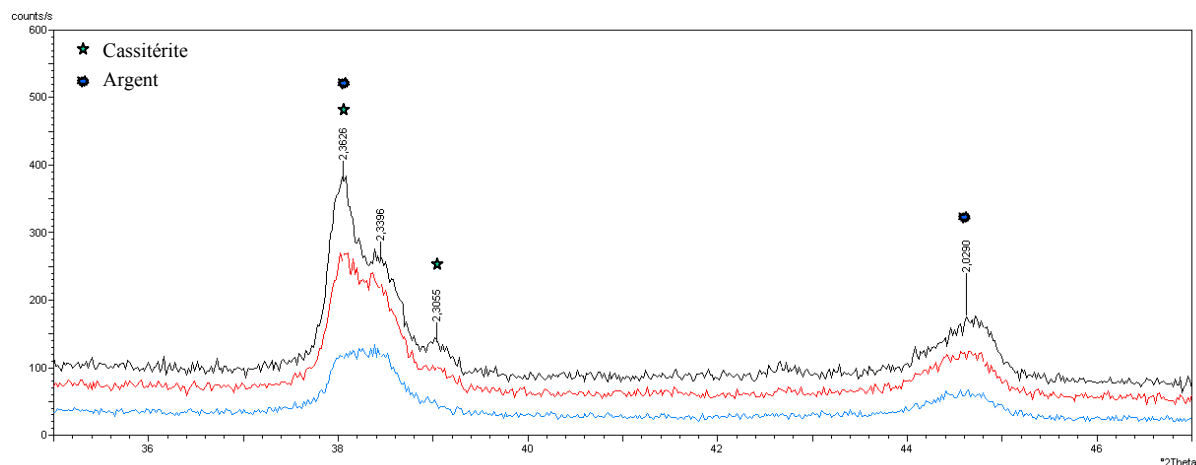


Figure 2-49 : Diagrammes de diffraction X enregistrés sur le lustre contemporain n°1 en incidence rasante à $\alpha=2^\circ$ (bleu), 5° (rouge) et 10° (noir).

L'existence très marquée d'un pic de diffraction de l'argent non perturbé par la présence du pic de la cassitérite ($d_{200}=2,0300 \text{ \AA}$) sur la couche lustrée en incidence rasante, a également permis de déterminer la taille moyenne des particules d'argent. En effet, lorsque le volume d'un cristal diffractant est très petit (dimensions inférieures à quelques centaines de nanomètres), les raies de diffraction s'élargissent de manière perceptible. Cet élargissement, lié également aux aberrations instrumentales, peut être mis à profit pour déterminer la taille de cristallites submicroscopiques compris entre 1 nm et 100 nm. Le calcul se fait via la formule de Scherrer en négligeant les effets dus aux contraintes dans le matériau [Guinier, 1964] :

$$L = \frac{K\lambda}{\cos\theta\sqrt{\beta^2 - \beta_0^2}}$$

- Avec
- L la taille apparente des cristallites
 - K une constante comprise entre 0,9 et 1,4 et fonction de la forme des cristallites (dans le cas d'un réseau cubique à faces centrées $K=0,94$)
 - β la largeur de la raie à mi-hauteur (en radians)
 - β_0 la largeur de la raie à mi-hauteur du standard (en radians)
 - θ l'angle de Bragg
 - λ la longueur d'onde des rayons X (en nm)

Nous avons alors comparé pour différents angles d'incidence compris entre 2° et 20° (et dans des conditions expérimentales rigoureusement identiques), la largeur à mi-hauteur de la raie située à $d_{200}=2,0300$ Å du lustre n°1 avec celle d'un standard d'argent très bien cristallisé. Les diagrammes de diffraction X correspondant à ce standard d'argent sont présentés en annexe 5. Le retrait du bruit de fond et la mesure des largeurs de raies à mi-hauteur ont été effectués à l'aide du logiciel Philips Profile Fit 1.0.

Les résultats, regroupés dans le Tableau 2-12, démontrent que la taille des particules d'argent est comprise entre 12 et 13 nm.

Angle d'incidence	2°	5°	10°	20°
Taille des cristallites d'argent (nm)	13	12	13	12

Tableau 2-12 : Tailles apparentes des cristallites d'argent déterminées à partir de la formule de Scherrer. Variations en fonction de l'angle d'incidence.

Ces mesures coïncident avec celles déterminées à partir des images en AFM (section 3.2.2) mais ne correspondent pas avec ce qui a été observé en MEB HR (tailles des particules comprises entre 50 et 100 nm, cf. section 3.2.2). Cette différence est liée au fait que la formule de Scherrer se base sur la mesure de l'élargissement des raies, autrement dit elle permet uniquement d'estimer la taille des plus petites particules cristallisées. En cas de distribution hétérogène, elle sous estime la taille moyenne de l'ensemble des cristallites.

3.5 Synthèse des observations et des analyses

L'étude des états de surface des lustres contemporains espagnols a mis en évidence la présence hétérogène d'agrégats dont la taille est comprise entre 300 et 500 nm. Le MEB HR a permis de prouver que ces agrégats sont constitués d'un ensemble de particules. La taille de celles-ci varie entre 50 et 100 nm. Elles sont souvent recouvertes d'une couche superficielle mais certaines d'entre elles apparaissent aussi en extrême surface. Les observations en AFM démontrent qu'entre les agrégats, on retrouve de nombreuses particules isolées de dimension variée mais toujours inférieure à 50 nm.

D'après les analyses EDX et PIXE, les glaçures sont alcalines, plombifères et stannifères bien que la teneur en étain en surface ne soit pas très importante. Elles contiennent très peu de cuivre (autour de 200 ppm). Les lustres sont constitués de cuivre et d'argent avec des teneurs en argent légèrement plus grandes qu'en cuivre.

Les analyses en RBS ont confirmé la teneur en argent déterminée en PIXE dans les deux lustres : elle est de l'ordre de $150 \cdot 10^{15}$ atomes.cm⁻². Il en est de même pour le cuivre dont la teneur est très proche de $100 \cdot 10^{15}$ atomes.cm⁻². Les rapports atomiques Ag/Cu dans les

lustres sont donc de 1,5. La distribution en profondeur de l'argent et du cuivre diffère. L'argent ségrège davantage en surface que le cuivre qui diffuse plus profondément. Les autres éléments qui constituent la couche lustrée sont ceux trouvés dans la glaçure. Les épaisseurs des couches de lustre déduites des analyses en RBS sont très proches de 1,2 μm .

L'existence d'une couche superficielle en extrême surface et recouvrant les particules est clairement mise en évidence par les analyses en RBS. Celle-ci a une épaisseur comprise entre 30 et 60 nm. Comme nous l'avons précédemment justifié pour les lustres archéologiques (section 2.5), cette couche comprend une phase vitreuse. Sa composition chimique laisse apparaître quelques particularités :

- une présence d'argent dans des quantités minimales d'après les analyses en ToF-SIMS et en XPS
- une présence quasiment nulle du cuivre, des traces apparaissent uniquement en XPS et en ToF-SIMS
- un enrichissement significatif en silicium et en aluminium suggéré par les analyses en RBS et confirmé par les résultats en XPS
- un léger enrichissement en potassium
- un enrichissement en calcium dans certaines zones en surface
- le plomb, le baryum et l'étain sont détectés seulement en ToF-SIMS mais en infimes teneurs.

Les études en DRX et en XPS révèlent qu'il existe de l'argent sous forme métallique. Par contre, il n'est pas possible de conclure quant à la nature du cuivre au sein de la couche lustrée. La présence de Cu_2O en extrême surface du lustre est plausible selon les analyses en XPS. Il est raisonnable de penser que Cu_2O existe peut-être uniquement en surface et que sa présence résulte d'une oxydation des particules de cuivre par l'oxygène de l'air.

Certains de ces résultats ont été confortés par une étude en MET en collaboration avec le laboratoire EMAT de l'Université d'Anvers [Fredrickx, 2003]. La préparation des échantillons par amincissement ionique est détaillée en annexe 1-techniques expérimentales. L'observation des micrographies obtenues sur des sections perpendiculaires à la surface montre bien la distribution hétérogène en profondeur de nanoparticules au sein de la glaçure. Les nanoparticules ont des formes quasi sphériques. Trois zones se distinguent très nettement de l'extérieur vers l'intérieur (Figure 2-50) :

- ① : une fine couche de glaçure en extrême surface. Son épaisseur varie entre 40 et 70 nm, conformément aux résultats obtenus en RBS.
- ② : une région où la concentration en nanoparticules est très dense jusqu'à une profondeur d'environ 300 nm. Plus précisément, c'est sur les 100 premiers

nanomètres sous la fine couche vitreuse que la ségrégation est très importante, comme il l'a été aussi mis en évidence par les analyses en RBS.

Dans cette zone, les particules ont des tailles de l'ordre de 10-15 nm, ceci est cohérent avec celles déterminées en DRX par la formule de Scherrer aux mêmes profondeurs.

La présence de cristaux de cassitérite (SnO_2) dans cette région est confirmée, parfois ils sont mélangés à des nanoparticules très près de la surface (Figure 2-51). Ils ont des tailles qui s'échelonnent entre 150 et 300 nm.

- ③ : une zone où les nanoparticules sont généralement de plus grandes tailles, de l'ordre de 40 nm.

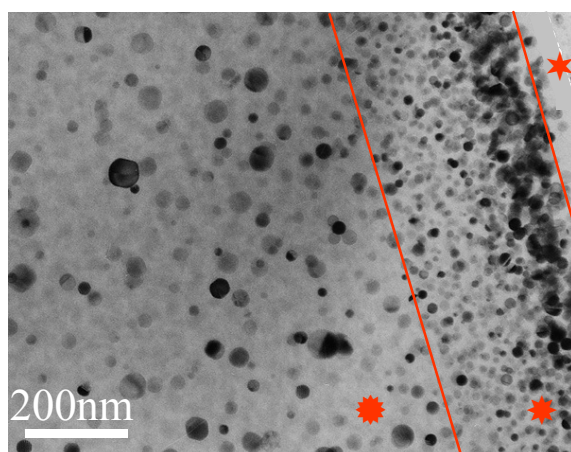


Figure 2-50 : Micrographie au MET de la structure du lustre contemporain n°2.

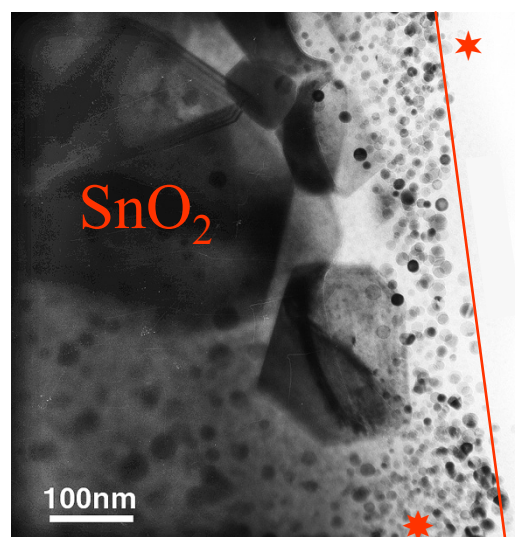


Figure 2-51 : Micrographie au MET de la structure à proximité de la surface du lustre contemporain n°2.

Les nanoparticules sont observées en MET jusqu'à des profondeurs supérieures à celles déterminées en RBS. Sur le lustre n°2 par exemple, elles existent jusqu'à 4,25 μm de profondeur alors qu'en RBS, les sous-couches enrichies en cuivre et en argent, ne dépassent pas 1,3 μm de profondeur. Cette différence est due au fait que le MET permet de détecter des particules individuelles jusqu'à des profondeurs qui ne peuvent être atteintes en RBS à cause des limites de détection.

Une information très intéressante sur la composition structurale de la couche superficielle est suggérée par l'étude en MET. Il semble que contrairement à ce qui a été dit jusqu'ici, cette couche superficielle vitreuse ne soit pas exempte en nanoparticules. Elle en contient quelques unes de diamètre pouvant atteindre 40 nm (cercles en rouge sur la Figure 2-52). Des

agglomérations de nanoparticules de très petites tailles sont aussi visibles (rectangles en vert sur la Figure 2-52 et Figure 2-53).

Notons que les particules qui apparaissent parfois en extrême surface (flèches vertes sur la Figure 2-52) ne sont pas significatives, elles sont liées au mode de préparation de l'échantillon.

On ne retrouve pas en MET les agrégats de 300-500 nm observés sur les surfaces en AFM (Figure 2-35(b)), sans doute parce qu'ils sont extraits au moment de la préparation de l'échantillon.

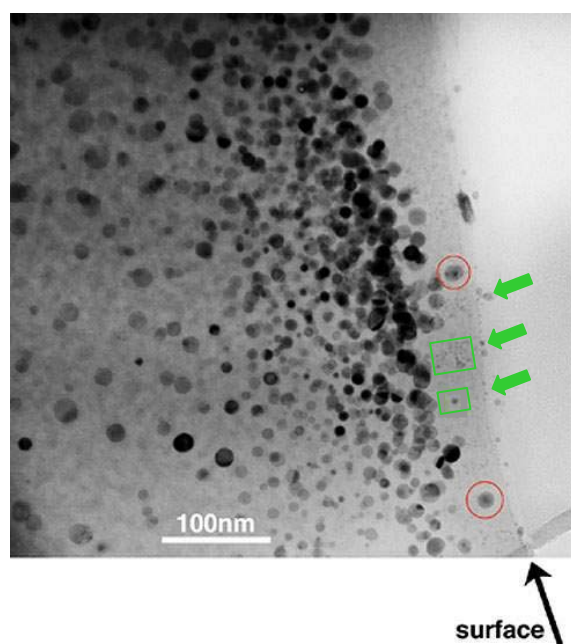


Figure 2-52 : Micrographie au MET de la structure à proximité de l'extrême surface du lustre contemporain n°2.

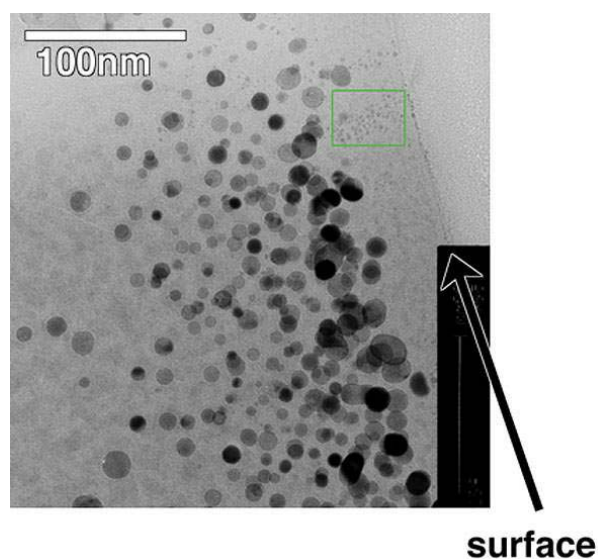


Figure 2-53 : Micrographie au MET de la structure à proximité de l'extrême surface du lustre contemporain n°2.

4 ÉTUDE COMPARATIVE

4.1 Comparaison des états de surface

Il est évident que l'état de surface des lustres contemporains est beaucoup plus homogène et qu'il présente de plus beaux reflets métalliques dorés que dans le cas des lustres archéologiques. Néanmoins, localement, les lustres anciens ont conservé de belles plages lustrées.

Les observations effectuées au MEB et en AFM, dans les mêmes conditions expérimentales, montrent que les états de surface des couches de lustres archéologiques et contemporaines sont légèrement différentes (Figure 2-11 et Figure 2-30). La morphologie de surface est la

même mais les dimensions des agrégats et des particules nanométriques entre ces agrégats diffèrent.

Les agrégats de particules nanométriques sont de plus grandes tailles (voisines du micron) sur les lustres archéologiques que sur les lustres contemporains (leur taille varie entre 300 et 500 nm) (Figure 2-14(a) et Figure 2-35(a)). Pour cette raison, la rugosité R_{ms} est un peu plus importante sur les lustres archéologiques (30 nm au lieu de 15 nm).

La quantité d'agrégats de dimensions comprises entre 300 et 500 nm est très importante sur les lustres contemporains. Entre ces agrégats, les particules nanométriques ont des tailles variées, inférieures à 50 nm. Sur les surfaces des lustres anciens, les agrégats de taille micrométrique sont répartis de façon non uniforme et entre ces agrégats, on distingue une densité importante de particules de dimension 100 nm.

Pour résumer, dans les deux cas, la surface se caractérise par une distribution d'agrégats et de particules nanométriques intermédiaires de tailles différentes.

4.2 Comparaison de la composition chimique

La composition chimique des glaçures contemporaines (Tableau 2-6 et Tableau 2-7) se distingue notablement de celle des glaçures archéologiques (Tableau 2-2).

Premièrement, par la présence de deux oxydes différents en quantités non négligeables. Il s'agit des oxydes de baryum et de zinc (4,5% de ZnO et 5% de BaO).

Deuxièmement, les glaçures contemporaines contiennent des teneurs en plomb moins importantes. Elles se composent d'environ 2% de PbO tandis que dans les glaçures archéologiques, PbO atteint au minimum 6-7%.

Une troisième différence importante concerne l'alumine, présente à 6-7% dans les glaçures contemporaines alors qu'elle ne dépasse pas 3,1% dans les glaçures archéologiques.

Il existe aussi quelques distinctions qui méritent d'être soulignées à propos des éléments présents en très faibles teneurs tels que TiO_2 , Fe_2O_3 , MnO et CuO. La teneur en TiO_2 est légèrement plus importante dans les glaçures contemporaines (0,2-0,3%) que dans les glaçures archéologiques (au maximum 0,13%). A l'inverse, Fe_2O_3 se trouve dans des concentrations supérieures (0,5% au minimum) au sein des glaçures archéologiques. Quant à CuO, il existe uniquement sous forme de traces dans les glaçures contemporaines (0,02%) alors que dans les glaçures archéologiques, il peut atteindre 0,2-0,3%. L'oxyde de manganèse, en traces dans les glaçures archéologiques, n'est pas mis en évidence dans les glaçures contemporaines.

Les autres constituants des glaçures, autrement dit, SiO_2 , SnO_2 , Na_2O , K_2O , MgO et CaO ne présentent pas de différences importantes de concentrations.

On retrouve comme dans les compositions chimiques anciennes, la présence conjointe d'argent et de cuivre dans les lustres contemporains. Toutefois, les concentrations globales

en argent et en cuivre différent dans les lustres archéologiques et contemporains (Figure 2-54). Les premiers sont majoritairement beaucoup moins riches en argent et en cuivre que les seconds. La teneur en argent est de $150 \cdot 10^{15}$ atomes.cm⁻² dans les lustres contemporains, cette valeur est toujours inférieure à $60 \cdot 10^{15}$ atomes.cm⁻² dans les lustres archéologiques à l'exception de deux cas (n°123 et n°211). La teneur en cuivre est de $100 \cdot 10^{15}$ atomes.cm⁻² dans les lustres contemporains et inférieure à $75 \cdot 10^{15}$ atomes.cm⁻² dans les lustres archéologiques sauf dans le cas du n°119 où le cuivre est très important ($146 \cdot 10^{15}$ atomes.cm⁻²).

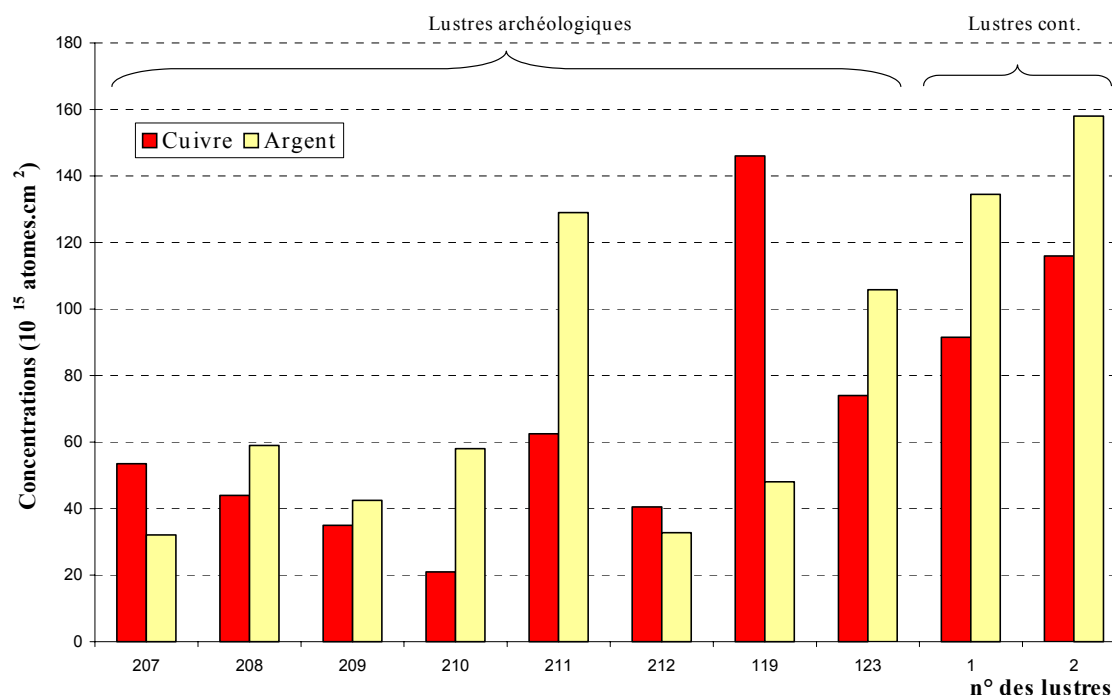


Figure 2-54 : Proportions de cuivre et d'argent dans les lustres contemporains et archéologiques. Analyses RBS α .

Tous les rapports atomiques Ag/Cu varient sensiblement autour de 1 (plus exactement entre 0,33 et 2,7 d'après les Tableau 2-5 et Tableau 2-8) ce qui n'est pas tout à fait corrélé aux données de la littérature. En effet, pour des lustres dorés, il semble que Ag/Cu soit presque toujours supérieur à 1 [Pérez-Arantegui, 2001].

Les épaisseurs des couches lustrées historiques sont deux fois plus fines en moyenne que celles des couches lustrées modernes ($0,6 \mu\text{m}$ au lieu de $1,2 \mu\text{m}$). Toutefois, elles sont toutes plus épaisses que celles mesurées, également à partir d'analyses en RBS, par Jarjis [Jarjis, 1997] qui obtenait $0,3 \mu\text{m}$.

Les lustres anciens et contemporains ont un point commun très marqué. Ils présentent tous en extrême surface une couche superficielle vitreuse dont l'épaisseur est quasi identique (entre 20 et 70 nm). Sa composition chimique se distingue de celle de la glaçure sous-jacente. Elle est enrichie en silicium et en aluminium et est très pauvre en plomb et en étain

(détection uniquement sous forme de traces en ToF-SIMS dans les lustres contemporains). Dans le cas des lustres archéologiques, d'après les analyses en EDX, elle contient également des quantités importantes de fer et de magnésium. Dans le cas des lustres contemporains, elle est souvent plus riche en calcium que la glaçure. Ces constituants sont la trace du liant argileux ayant servi à la préparation du lustre. Pour les lustres archéologiques, ils témoignent probablement de l'utilisation d'une ocre et pour les lustres contemporains, de l'apport de calcite (CaCO_3) ou de marne (argile naturellement carbonatée).

La présence d'une couche vitreuse mais plus fine (10-20 nm) en surface de lustres est également rapportée dans une référence de la littérature [Pérez-Arantegui, 2001]. Ces auteurs ont également constaté un sur-enrichissement en silicium et en aluminium. Ils soulignent l'absence de particules métalliques ce qui est par contre en désaccord avec les résultats que nous avons obtenus en MET, en ToF-SIMS et en XPS sur les lustres contemporains. Les micrographies MET (Figure 2-52 et Figure 2-53) reflètent clairement l'existence de nanoparticules localement dans la couche vitreuse superficielle.

L'ensemble de ces résultats nous conduisent à penser qu'une nouvelle glaçure s'est reformée en extrême surface. Dans le cas des lustres contemporains, elle enrobe une partie des particules de métal mais peut aussi laisser affleurer à l'air libre certaines d'entre elles (essentiellement des particules d'argent d'après les analyses en ToF-SIMS et en XPS).

La distribution en profondeur des particules de cuivre et d'argent laisse apparaître des divergences importantes (Figure 2-22 et Figure 2-39). Les profondeurs maximales auxquelles on retrouve ces particules diffèrent. Dans les lustres archéologiques, le cuivre et l'argent sont détectés jusqu'à une profondeur maximale de l'ordre de 0,8 μm et dans les lustres contemporains, jusqu'à 1,2-1,3 μm .

On peut donc d'ores et déjà supposer que soit les températures imposées pour la cuisson des lustres dans les fours modernes sont plus élevées soit que la durée de traitement thermique est plus grande.

Il est fort probable également que la nature des composés métalliques d'argent et de cuivre utilisés pour produire les lustres (oxydes, sulfates, carbonates ...) ait une influence prépondérante sur la profondeur de pénétration du cuivre et de l'argent dans la glaçure. Jembrih-Simbürger *et al.* [Jembrih-Simbürger, 2002] ont montré récemment que, pour un traitement thermique autour de 600°C, la profondeur de pénétration de l'argent dans un verre sodo-calcique était plus faible dans le cas de l'utilisation d'oxydes d'argent (Ag_2O) (30 μm) que dans le cas de l'utilisation de sulfate d'argent (Ag_2SO_4) (entre 40 et 80 μm).

Une distinction apparaît entre les lustres archéologiques et contemporains au niveau de la distribution en profondeur des particules d'argent. Dans les couches lustrées archéologiques, l'argent est surtout abondant dans les 400 nm sous la couche superficielle vitreuse (Tableau 2-4). Dans les couches lustrées contemporaines, l'argent ségrège également

sous cette couche sur une profondeur pouvant aller de 60 à 120 nm (Tableau 2-9). Au delà de ces profondeurs, les couches lustrées s'appauvrissent en argent.

Le comportement en profondeur du cuivre laisse aussi apparaître quelques différences. Dans les couches lustrées anciennes, sa distribution en profondeur reste très souvent homogène sauf dans deux cas (n°207 et 119) où il suit davantage le comportement de l'argent (Figure 2-22). Dans les couches lustrées contemporaines, sa concentration est toujours à peu près constante en profondeur (Figure 2-39).

En plus de la formation d'une nouvelle glaçure en extrême surface, quatre mécanismes entrent en jeu simultanément au moment de la cuisson :

- ① : un échange ionique qui permet la pénétration des ions métalliques Ag^+ et Cu^+ dans la glaçure. L'échange se produit entre les ions métalliques Ag^+ et Cu^+ et les ions alcalins Na^+ et K^+ présents dans la glaçure [Frischat 1975 ; Berger, 1992 ; Takeda, 2000].
- ② : une migration des ions cuivre et argent dans la glaçure
- ③ : une réduction des ions Ag^+ et Cu^+ en atome de cuivre et d'argent. Cette réduction est induite par l'atmosphère réductrice mais également par la présence d'éléments réducteurs dans la glaçure. L'étain, s'il est présent sous forme ionique Sn^{2+} à certaines profondeurs de la glaçure, peut être un agent réducteur ($2\text{Ag}^+ + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2\text{Ag}^0 + \text{Sn}^{4+}$ [Takeda, 2000] et $2\text{Cu}^+ + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2\text{Cu}^0 + \text{Sn}^{4+}$ [Wakamatsu, 1989]). Le fer Fe^{2+} peut également contribuer à catalyser le processus de réduction [Brill, 1970 ; Cheng, 1981].
- ④ : la formation d'agrégats de petits cristaux par diffusion des atomes de cuivre et d'argent suivant les lois de Fick [Crank, 1975].

4.3 Comparaison de la structure cristallographique

En DRX, les pics caractéristiques de l'argent métallique sont observés sur les deux lustres contemporains ainsi que sur certains lustres archéologiques. L'existence de cuivre métallique et probablement aussi celle de CuO a été mise en évidence sur un lustre archéologique (Figure 2-25). Nous n'avons pas identifié de composés oxydés de cuivre sur les lustres contemporains, peut-être parce que le cuivre est présent en trop faible teneur. Il faut tout de même noter qu'en XPS sur ces lustres, la cuprite Cu_2O a été mise en évidence en extrême surface.

Une caractéristique commune très intéressante, est l'existence d'un pic de diffraction apparaissant en incidence rasante uniquement, à $d=2,33 \text{ \AA}$ (Figure 2-24 et Figure 2-49). Celui-ci est plus large dans le cas des lustres contemporains. Malheureusement, nous ne sommes pas en mesure pour l'instant de justifier la nature exacte de ce pic.

Il n'est malheureusement pas possible de comparer la taille des cristallites d'argent puisque la mesure à partir de la formule de Scherrer n'a pu être effectuée que sur les lustres

contemporains. En effet, cette formule n'a pu être appliquée qu'en prenant la raie de diffraction de l'argent à $d=2,03 \text{ \AA}$, or celle-ci est quasi inexistante sur les lustres archéologiques. On peut constater que les valeurs obtenues sur les lustres contemporains (diamètre de 12-13 nm) sont similaires aux plus petites mesures de nanoparticules obtenues en AFM et en MET par l'équipe d'Anvers.

4.4 Comparaison des propriétés optiques

Nous avons souhaité affiner cette étude en comparant les informations spectrales et colorimétriques délivrées par les différentes couches lustrées. Pour cela, des mesures spectrocromimétriques ont été entreprises. Après avoir évoqué brièvement la notion de couleur, le dispositif et le protocole expérimental mis en œuvre sont détaillés. Les résultats obtenus sont ensuite présentés.

4.4.1 Notion de couleur

La couleur est subjective, elle résulte d'une interprétation par le système visuel du spectre lumineux issu d'un objet éclairé dans des conditions particulières et reçu par l'œil. Pour des matériaux opaques (comme c'est le cas dans cette étude), la composition de la lumière recueillie est liée à l'absorption ou à l'émission de certaines de ses radiations par la matière. L'absorption dans le domaine du visible correspond à la capture de photons par les électrons périphériques des atomes ou des groupements d'atomes qui se trouvent ainsi portés à des niveaux d'énergie excités. L'émission correspond quant à elle à la libération de quanta d'énergie (sous forme de photons) par les électrons périphériques des atomes ou des édifices polyatomiques retournant à un niveau énergétique inférieur après avoir été portés à un niveau supérieur par un apport suffisant d'énergie provenant de la lumière incidente. Ainsi, un objet éclairé par une source lumineuse absorbe juste quelques longueurs d'ondes du spectre électromagnétique et restitue le reste sous la forme d'un flux lumineux. Le flux recueilli peut être diffus c'est à dire réémis dans toutes les directions de l'espace ou spéculaire c'est à dire réémis dans une seule direction de réflexion, symétrique de la direction incidente (Figure 2-55).

Dans le cas de la réflexion spéculaire, la surface rugueuse se comporte comme un ensemble de micro-miroirs plans et le flux réfléchi n'est plus rigoureusement collimaté. Une surface métallique a tendance à réfléchir spéculairement la lumière et la répartition angulaire du flux réfléchi dépend de l'état géométrique de la surface [Elias, 2000].

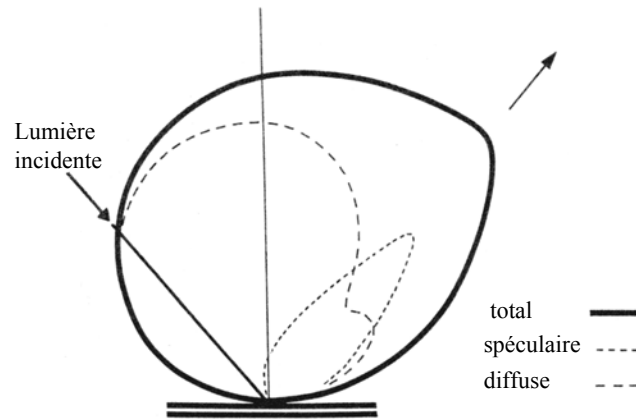


Figure 2-55 : Répartition spatiale du flux lumineux restitué avec les composantes spéculaire et diffuse [Sève, 1993].

En moyenne, notre œil est capable de discerner plus de 35000 couleurs différentes. Pour pouvoir les étudier, il semble impératif de traduire la perception visuelle par des valeurs numériques objectives et adaptées à un observateur humain standard.

Depuis 1931 et grâce au développement de nouvelles méthodes instrumentales liées à la spectrométrie, les travaux de la CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) ont permis de définir un espace colorimétrique et des normes internationales. Le système X, Y, Z, établi par la CIE en 1931, est la base scientifique de la colorimétrie moderne. En 1976, dans l'espace CIELAB et grâce à ses valeurs L^* a^* b^* ou L^* C^* h , nous sommes passés dans un nouvel espace beaucoup plus simple de repérage et également plus uniforme. Le système CIELAB est actuellement le système le plus utilisé en colorimétrie.

Cet espace (Figure 2-56) se matérialise par une sphère comportant trois paramètres [Sève, 1996] :

- la clarté L^* allant de 0% pour le noir à 100% pour le blanc
- les données chromatiques (a^* , b^*) qui varient de -120 à +120. L'axe des abscisses est porteur de la coordonnée a^* , il va du vert au rouge. L'axe des ordonnées représente la coordonnée b^* et va du bleu au jaune.

Toute représentation de la couleur est ainsi une traduction du produit de convolution entre :

- le spectre d'un modèle de source lumineuse : l'illuminant
- le spectre d'un œil standard
- le spectre de l'objet.

L^*
↑

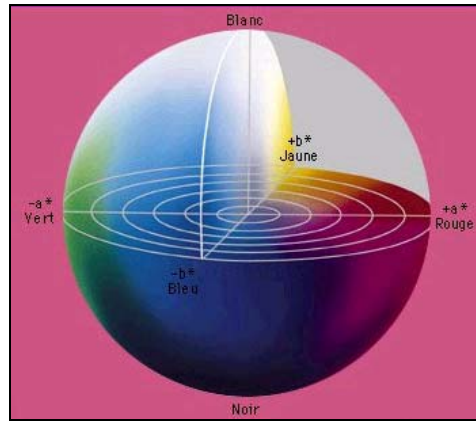


Figure 2-56 : Espace CIELAB : $L^*a^*b^*$. D'après [Kowaliski, 1978].

4.4.2 Présentation du gonio-spectro-photo-colorimètre

Le dispositif utilisé, présenté à la Figure 2-57, permet de mesurer la luminance rétrodiffusée par la surface colorée. Celle-ci est illuminée sur un diamètre de 6 mm par une source de lumière blanche stabilisée (lampe halogène à quartz de 100 W). L'angle d'incidence est variable. La lumière diffusée et/ou réfléchi est collectée dans la même direction que l'illuminant par l'intermédiaire de fibres optiques. Ce type d'analyse en rétrodiffusion constitue une spécificité puisque généralement c'est un dispositif de mesure en réflexion diffuse avec une sphère d'intégration qui est utilisé [Raffaillac-Desfosse, 1994 ; Borgia, 2002].

Cet équipement a été développé au C2RMF en vue de caractériser par des mesures *in-situ*, sans contact et non destructives, la couleur et l'état de surface d'œuvres issues du patrimoine culturel [Elias, 2001].

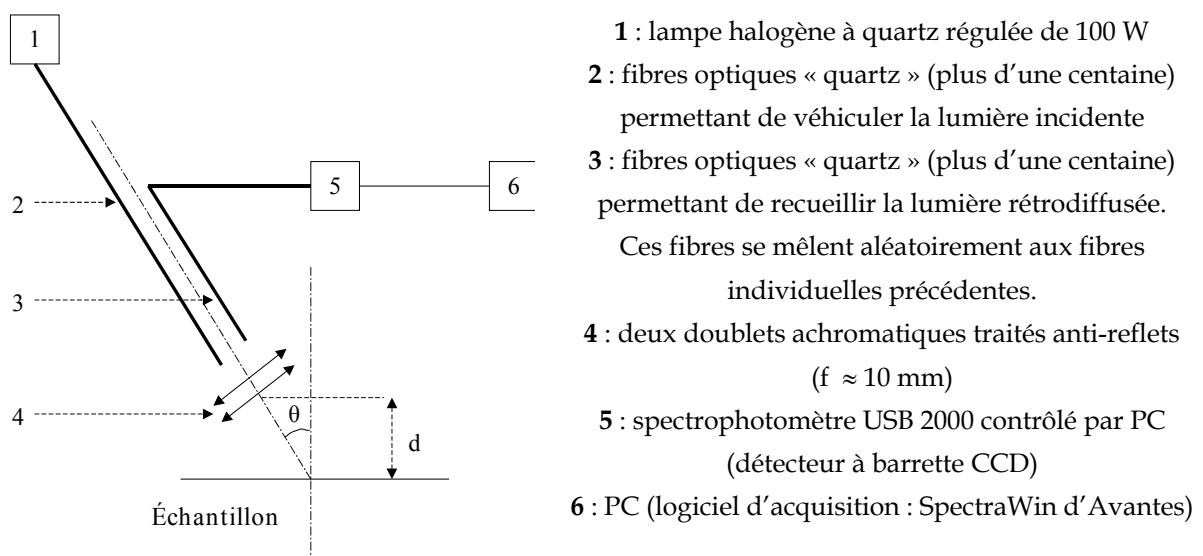


Figure 2-57 : Dispositif expérimental pour les mesures de spectro-photo-colorimétrie.

Ce système permet d'effectuer trois types de mesures :

- la mesure spectrométrique : les spectres de réflectance diffuse sont enregistrés en comparant la réponse de la surface colorée avec celle d'un blanc orthotrope de référence mesuré à angle fixe. Cette réflectance spectrale est une composante intrinsèque du matériau et est indépendante des conditions d'éclairage.
- la mesure colorimétrique : les données colorimétriques CIE-L*a*b* sont obtenues grâce à un logiciel à partir des spectres. L'application du système colorimétrique de la CIE nécessite, afin de normaliser les résultats obtenus, d'une part l'utilisation d'un illuminant standard, en l'occurrence l'illuminant D65 (correspondant à la lumière du jour) et d'autre part l'utilisation d'un « œil standard » défini par la CIE avec une vision sous 2°.
- la mesure goniométrique : il est possible également d'étudier l'influence de la variation de l'angle de rétrodiffusion sur la mesure de la couleur puisque le dispositif possède un goniomètre. On mesure alors, pour une longueur d'onde donnée, la luminance relative en fonction de l'angle de rétrodiffusion et on accède à l'évaluation du rapport h/l de la rugosité efficace sur la longueur de corrélation [Elias, 2000].

Le protocole expérimental mis en œuvre s'articule autour de trois étapes :

- l'enregistrement du bruit de fond du système grâce à un velours noir qui permet de fixer la ligne de base de la réponse spectrale.
- l'enregistrement d'un blanc de référence (Halon de Spectralon) supposé être parfaitement diffusant et orthotrope.
- l'enregistrement du spectre de la surface colorée, dans les mêmes conditions expérimentales.

L'étendue du domaine spectral pris en compte pour le calcul est comprise entre 380 nm et 780 nm (Figure 2-58). Il correspond au domaine pour lequel notre œil est sensible, appelé pour cette raison domaine visible.

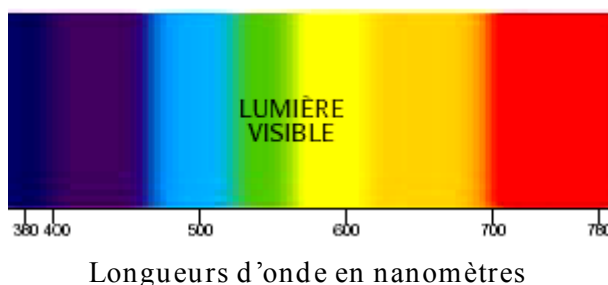


Figure 2-58 : Etendue du domaine visible dans le spectre électromagnétique.

Les longueurs d'onde sont mesurées avec un pouvoir de résolution de 3 nm.

L'angle de rétrodiffusion a été fixé à 22 degrés, ce choix résultant d'une étude préliminaire qui permet de rendre la réflexion spéculaire liée à la rugosité de la surface négligeable devant la diffusion [Kreissler, 2001].

4.4.3 Étude comparée des résultats

Une série de mesures colorimétriques et spectrométriques a été effectuée pour sept glaçures et lustres archéologiques (n°119, n°123, n°207, n°209, n°210, n°211 et n°212) ainsi que pour les deux glaçures et lustres contemporains. Etant donné le caractère inhomogène de certaines zones colorées (constat visuel), les mesures ont été multipliées afin d'obtenir des résultats significatifs.

□ Mesures colorimétriques

Les résultats des mesures colorimétriques dans l'espace $L^* a^* b^*$ effectuées sur chaque glaçure et chaque lustre sont reportés dans le Tableau 2-13. Les coordonnées trichromatiques sont calculées avec une incertitude absolue d'environ 0,1 unité.

Les glaçures ont un L^* plus élevé que les lustres, elles sont plus claires.

	L^*	a^*	b^*
Glaçure archéo.n°119	73,9	0,5	17,1
Glaçure archéo.n°123	87,8	0,4	12,1
Glaçure archéo.n°207	94,4	-0,4	11,3
Glaçure archéo.n°209	70,7	-6,7	10,1
Glaçure archéo.n°210	78,6	-3,7	12,7
Glaçure archéo.n°211	85	-3,1	7,9
Glaçure archéo.n°212	87,2	-0,9	9,5
Glaçure cont.n°1	84,9	0,3	-0,3
Glaçure cont.n°2	83	0,7	0,1
Lustre archéo.n°119	29,9	9,7	18,1
Lustre archéo.n°123	42,7	8	46,7
Lustre archéo.n°207	53,3	0,8	51,5
Lustre archéo.n°209	46,1	-5,3	41,1
Lustre archéo.n°210	48,9	3,1	51
Lustre archéo.n°211	30,6	2	17,9
Lustre archéo. n°212	66,9	1,5	59,1
Lustre cont.n°1	22,3	22,7	46,2
Lustre cont.n°2	17,8	34,4	46,7

Tableau 2-13 : Mesures colorimétriques L^* , a^* , b^* sur les lustres et glaçures.

Nous avons également analysé deux échantillons de métal pur (or et cuivre) et comparé les coordonnées trichromatiques obtenues (Tableau 2-14) à des valeurs issues de la littérature [Cretu, 2000]. Les résultats sont en bon accord, de légères divergences existent : par exemple, pour l'or dans la littérature $a^*=5$ et $b^*=35$ alors que pour nos mesures $a^*=10,2$ et $b^*=45,1$. Celles-ci s'expliquent par une différence dans le système de mesure et dans les conditions expérimentales utilisées (l'auteur ne donne aucune précision sur la configuration expérimentale employée).

	L*	a*	b*
Cuivre de référence	38,6	10,4	18,1
Or de référence	44	10,2	45,1

Tableau 2-14 : Mesures colorimétriques L^* , a^* , b^* sur du cuivre et de l'or purs.

Les coordonnées trichromatiques mesurées (a^* , b^*) sont représentées sur le graphe de la Figure 2-59. Les points de couleur relatifs aux lustres sont tous situés dans la zone $b^*>0$ donc les lustres sont enrichis en jaune. Toutefois, deux plages se distinguent, matérialisées sur la Figure 2-59 par des ellipses en pointillés. L'une d'entre elles correspond aux lustres n°1, 2, 207, 209, 210, 212 et 123, ces lustres ont tous une coordonnée chromatique b^* du même ordre de grandeur que celle de l'or pur de référence ($b^*=45,1$). L'autre plage est représentée par deux lustres archéologiques, les n°119 et 211, dont la coordonnée chromatique b^* est cette fois très proche de celle du cuivre pur de référence ($b^*=18,1$).

En ce qui concerne la coordonnée chromatique a^* , pour tous les lustres à l'exception du n°209, a^* est positif mais certains lustres sont plus saturés en rouge que d'autres. Le cas singulier du lustre n°209 peut être associé au fait que la glaçure sous-jacente (couleur verte très pâle) est particulièrement riche en cuivre (Tableau 2-2). On s'aperçoit d'ailleurs que la coordonnée chromatique a^* de la glaçure n°209 est quasi identique à celle du lustre n°209 (Tableau 2-13).

Toutes les glaçures archéologiques sont placées dans la zone $a^*<0$ donc elles sont légèrement enrichies en vert, ce qui doit être lié à la présence du cuivre (Tableau 2-2). Les glaçures contemporaines se trouvent quant à elles à proximité de la zone de blanc pur ($a^*=b^*=0$; L^* très élevé). De ce fait, nous pouvons dire que la couleur rougeâtre des corps céramiques contemporains ne transparaît pas à travers la glaçure qui est suffisamment épaisse (entre 275 et 540 μm). La non contribution de la pâte céramique à la couleur des lustres contemporains est ainsi soulignée.

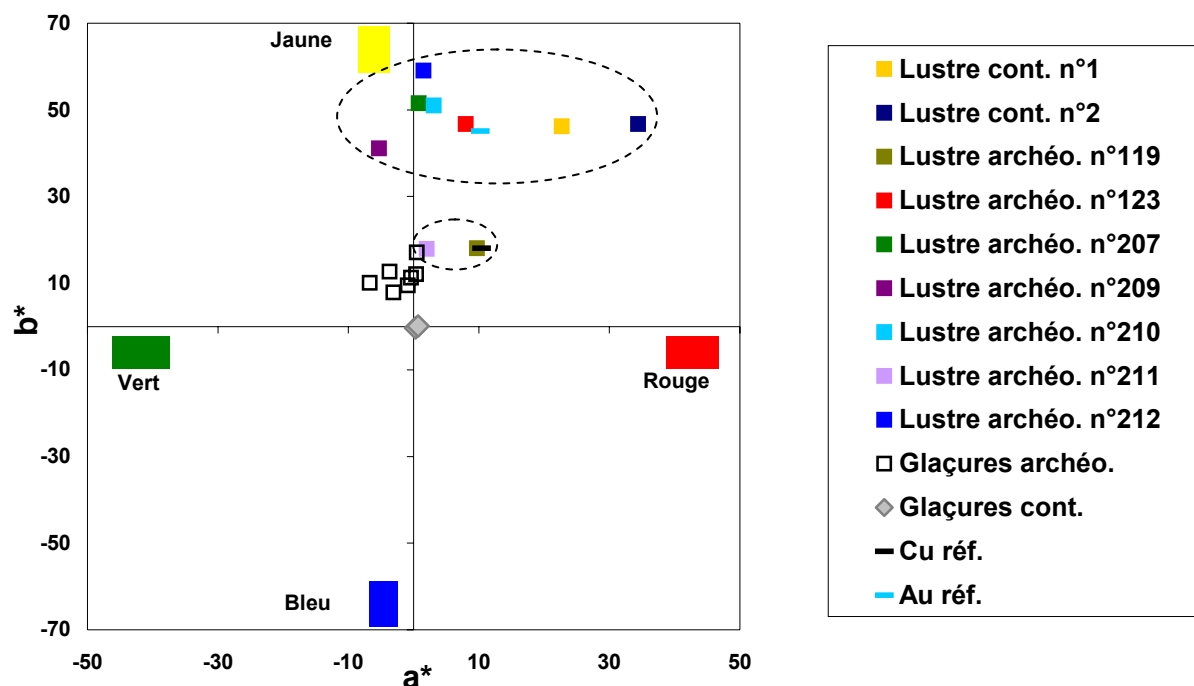


Figure 2-59 : Répartition des coordonnées chromatiques (a^* , b^*) sur l'ensemble des lustres et des glaçures.

Certains auteurs comme Colao *et al.* [Colao, 2002] ont essayé de faire un lien entre les rapports Ag/Cu dans les couches lustrées et les données issues de la colorimétrie. Selon ces auteurs, la nuance rougeâtre vient d'une quantité de cuivre plus importante, associée dans une moindre mesure à la présence du fer.

Nous avons aussi essayé de déterminer une éventuelle corrélation entre les teneurs relatives en cuivre et en argent et les données colorimétriques dans les lustres. Les rapports atomiques Ag/Cu considérés sont ceux obtenus en PIXE (Tableau 2-3 et Tableau 2-8) car ceux-ci tiennent compte de la concentration globale en cuivre contenue à la fois dans la glaçure et dans le lustre.

Il faut souligner que les mesures par faisceau d'ions (PIXE) ont été mises en œuvre sur des zones très petites (diamètre d'analyse égal à 50 μm) alors que les plages analysées en optique sont très grandes (diamètre d'analyse égal à 6 mm). C'est un facteur limitatif considérable qu'il convient de garder à l'esprit pour l'interprétation des résultats colorimétriques surtout dans le cas des lustres archéologiques à cause de leur hétérogénéité. Pour cette raison, parmi les lustres archéologiques, nous ne considérerons que les mieux conservés et les plus homogènes : les n°119, 123 et 207.

Nous avons tracé l'évolution des rapports atomiques Ag/Cu des lustres archéologiques (Tableau 2-3) et des lustres contemporains (Tableau 2-8) en fonction des coordonnées chromatiques a^* et b^* (Figure 2-60 et Figure 2-61). Plus a^* (et b^*) est élevée, plus la composante rouge (et jaune) a une part importante dans la couleur. Pour les lustres archéologiques, les deux rapports atomiques Ag/Cu déduits des deux mesures en PIXE sont indiqués. Dans le cas du lustre n°119, comme le montre le Tableau 2-3 (section 2.3.2), ces deux rapports sont identiques.

Les résultats présentés à la Figure 2-60 sont en désaccord avec ceux obtenus par Colao *et al.* précédemment cité. En effet, les couches lustrées contemporaines n°1 et 2 qui ont les plus grands rapports atomiques Ag/Cu, ont la composante rouge la plus grande ($a^* > 20$). Cette constatation est très intéressante car elle prouve que la coloration rouge ne dépend pas seulement de la quantité de cuivre dans les lustres. D'autres facteurs que les concentrations en cuivre et en argent sont nécessairement à prendre en compte.

Il ne semble pas évident également de relier la composante jaune de la couleur à la quantité d'argent présente dans les lustres (Figure 2-61), d'autant plus que cette coordonnée varie peu d'un échantillon à l'autre. Les lustres n°1 et 2 qui ont le plus grand rapport atomique Ag/Cu ont une composante chromatique b^* élevée ($b^* \approx 46$). Les résultats obtenus par contre sur les lustres n°207 et n°123 confirment qu'il existe d'autres paramètres à considérer puisqu'ils sont plus riches en cuivre qu'en argent et que leur composante chromatique b^* est tout de même très élevée ($b^* > 46$).

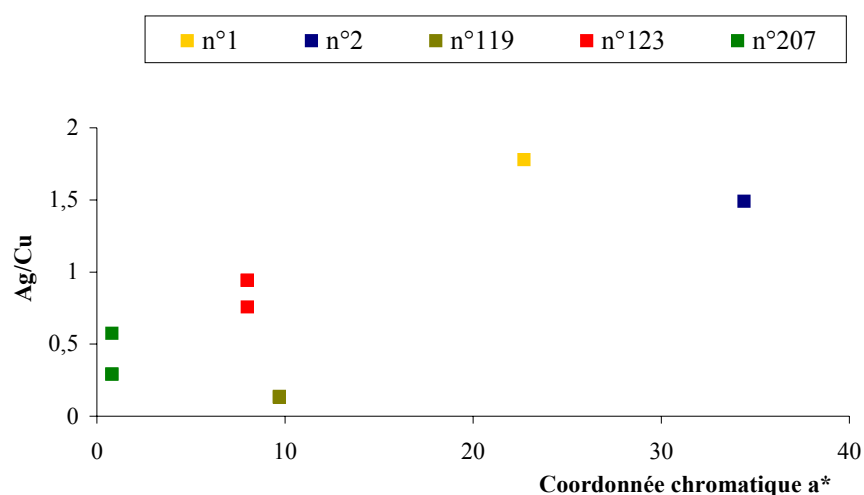


Figure 2-60 : Evolution du rapport atomique Ag/Cu en fonction de la coordonnée chromatique a^* mesurée sur les lustres contemporains n°1 et 2 ainsi que sur les lustres archéologiques n°119, 123 et 207.

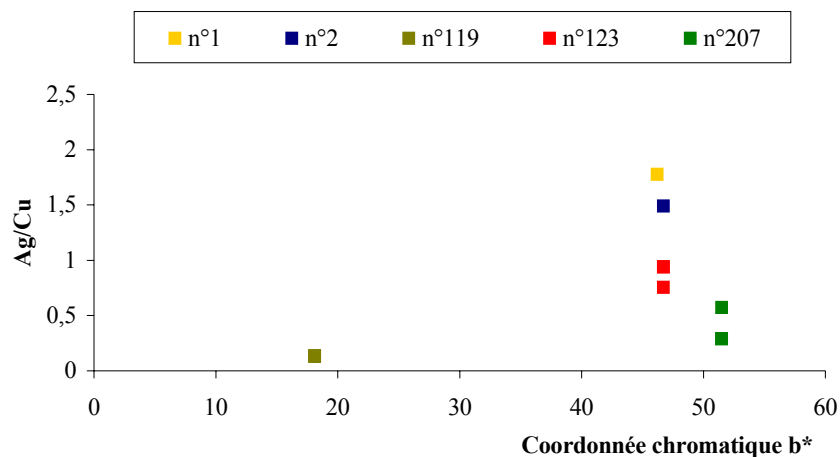


Figure 2-61 : Evolution du rapport atomique Ag/Cu en fonction de la coordonnée chromatique b^* mesurée sur les lustres contemporains n°1 et 2 ainsi que sur les lustres archéologiques n°119, 123 et 207.

Les résultats obtenus sur les lustres de cette étude reflètent que les concentrations en argent et en cuivre dans les lustres ne sont pas les seules origines des couleurs observées. Il est donc certain qu'il existe d'autres facteurs qui conditionnent la couleur tels que la taille des nanoparticules, leur forme, leur distribution spatiale et l'indice de réfraction de la glaçure dans laquelle elles sont dispersées.

L'indice de réfraction de la glaçure joue certainement un rôle prépondérant puisque pour des glaçures de composition chimique identique, comme c'est le cas pour les céramiques lustrées contemporaines n°1 et 2, la corrélation entre la couleur et les concentrations en cuivre et en argent ne fait aucun doute. En effet, plus la teneur en cuivre est importante (le lustre contemporain n°2 contient plus de cuivre que le lustre n°1), plus la composante chromatique a^* est élevée (Figure 2-60). Il en est de même pour l'argent puisque la coordonnée chromatique b^* est légèrement plus élevée pour le lustre contemporain n°2 qui est le plus enrichi en argent (Figure 2-61).

□ Mesures spectrométriques

Il semble possible de rapprocher le comportement spectral des deux lustres contemporains et du lustre archéologique n°119 (Figure 2-62). Leurs spectres de réflectance diffuse présentent un faible facteur de réflectance entre 400 nm et 570 nm correspondant aux teintes bleu-vert. On relève deux caractéristiques significatives :

- un premier changement de pente important autour de 440 nm
- un second changement de pente important autour de 570 nm.

Ces résultats peuvent être attribués à l'existence des nanoparticules métalliques de cuivre et d'argent qui absorbent la lumière visible dans certaines bandes spectrales caractéristiques : typiquement entre 400 et 420 nm dans le cas de l'argent pur et autour de

570 nm dans le cas du cuivre pur [Takeda, 2000 ; Magruder, 1994]. Il s'agit d'un effet lié à l'oscillation collective des électrons libres du cuivre et de l'argent (résonance des plasmons de surface) [Doremus, 1998].

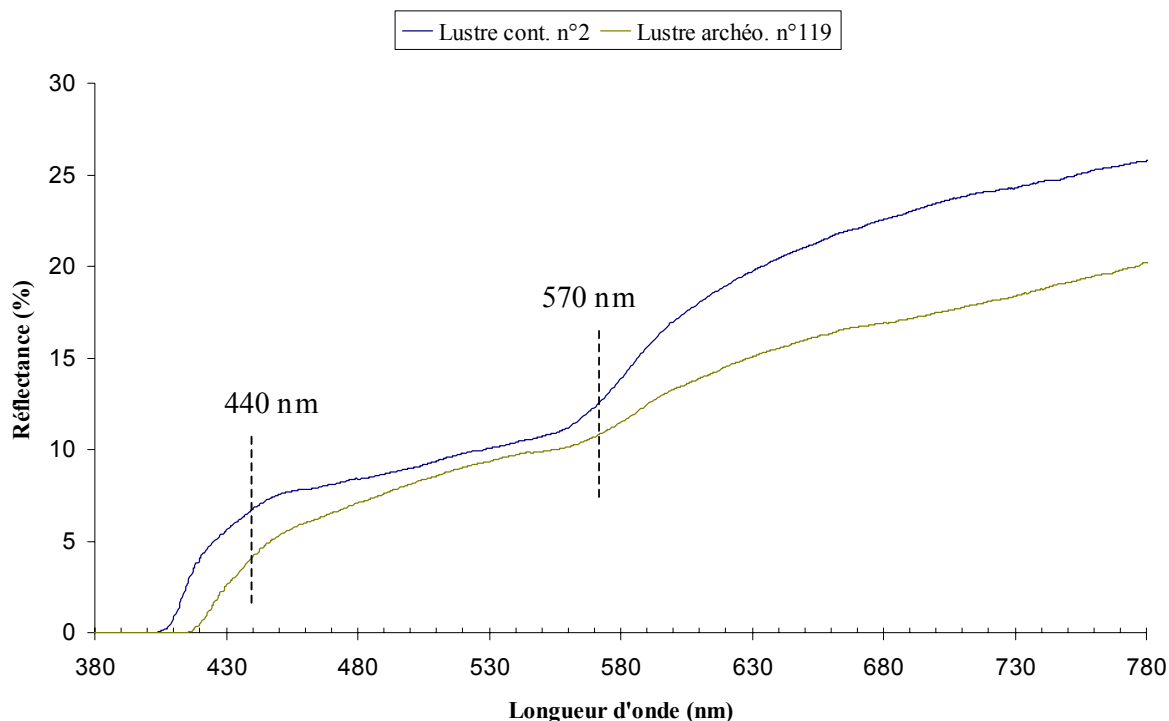


Figure 2-62 : Spectres de réflectance diffuse du lustre contemporain n°2 et du lustre archéologique n°119.

A partir de la construction graphique effectuée à la Figure 2-63, nous proposons dans le Tableau 2-15 Tableau 2- une interprétation possible sur les écarts de rupture de pente aux basses longueurs d'onde (ces écarts étant supérieurs à la résolution de l'appareil). Il se peut que le changement de pente à 422 nm enregistré sur le lustre contemporain n°2 soit corrélé à une influence principale de l'argent. Le déplacement vers une longueur d'onde plus grande (449 nm) mesuré sur le lustre archéologique n°119 serait, lui, lié à une présence très significative du cuivre et peut être aussi à une augmentation de la dimension des nanoparticules d'argent [Bohren, 1983 ; Kreibig, 1995].

Ces interprétations sont renforcées si on se réfère aux rapports atomiques Ag/Cu : l'argent prédomine dans le lustre contemporain n°2 et c'est le cuivre qui prédomine dans le lustre archéologique n°119. Des auteurs tels que Magruder *et al.* [Magruder, 1994] ont également démontré dans le cas de la silice dopée par implantation ionique de particules de cuivre et d'argent, que ce type de décalage dépend des concentrations relatives en cuivre et en argent.

	Rupture de pente aux basses longueurs d'onde (nm)	Interprétation possible	Ag/Cu
Lustre cont.n°2	422 ←	Influence de Ag	1,5
Lustre archéo.n°119	449 ←	Influence de Cu et/ou augmentation de la taille des nanoparticules	0,14

Tableau 2-15 : Interprétation possible des écarts de rupture de pente aux basses longueurs d'onde sur les spectres de réflectance diffuse.

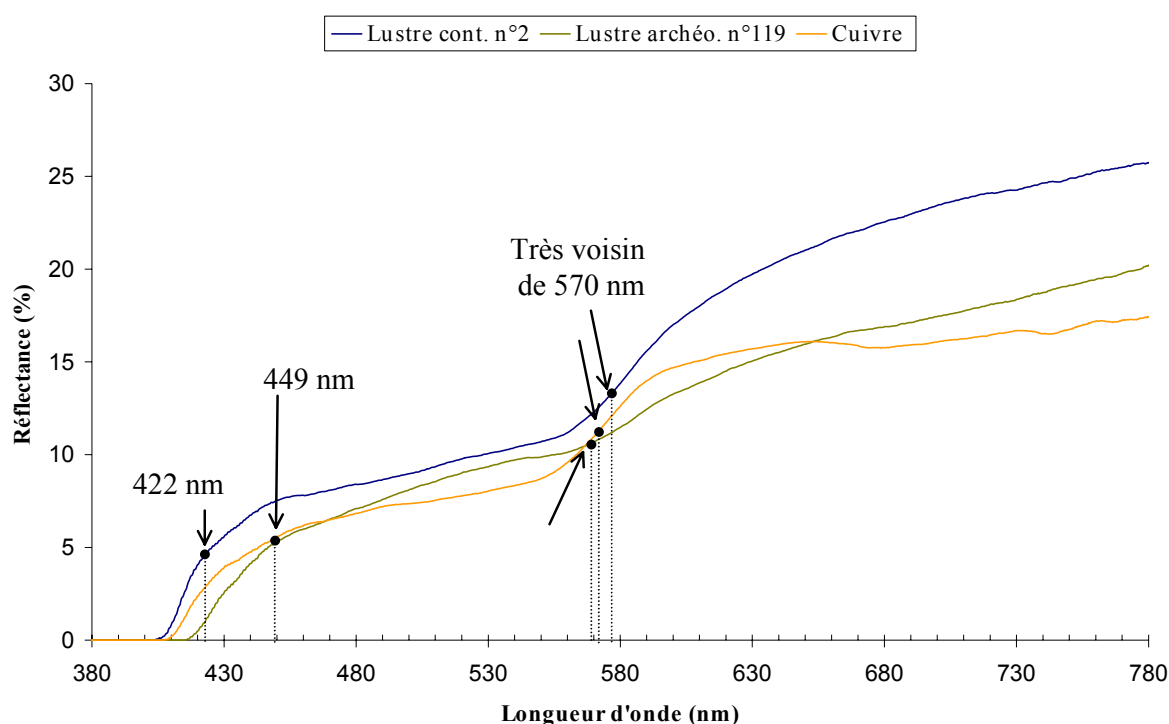


Figure 2-63 : Spectres de réflectance diffuse du lustre contemporain n°2, du lustre archéologique n°119 et du cuivre pur poli.

La forme des spectres de réflectance diffuse correspondants aux autres lustres anciens (Figure 2-64) est très différente de ceux précédemment décrit à la Figure 2-62 : il s'avère que le méplat précédent entre 400 nm et 570 nm est nettement moins marqué, surtout pour les lustres n°212, 207, 210 et 209. Cette différence peut s'expliquer par un critère quantitatif, lié au fait que ces quatre lustres archéologiques sont plus appauvris en particules métalliques (Figure 2-54) que l'ensemble des autres lustres (n°1, 2, 119, 123, 211).

De plus, on s'aperçoit que le passage de certains spectres à d'autres s'effectue par un « semblant » d'homothétie. Un très bon exemple est celui des spectres correspondants aux lustres n°210 et 212. Elias *et al.* [Elias, 2001] ont montré qu'un tel effet pouvait être dû à

l'absorption de la lumière par un milieu absorbant et non diffusant. C'est le cas d'un vernis sur une peinture et très probablement de la couche superficielle de silice sur les lustres. La matrice vitreuse doit également créer le même effet. Or, le lustre n°212 contient moins de silice que le lustre n°210 (59,75% contre 68,25% cf. Tableau 2-2) donc il absorbe moins la lumière, son spectre se situe au dessus. Sa longueur d'onde de coupure λ_c (427 nm) est moins élevée que celle du lustre n°210 (435 nm) puisqu'une homothétie qui fait monter un spectre décale les λ_c vers les basses longueurs d'onde.

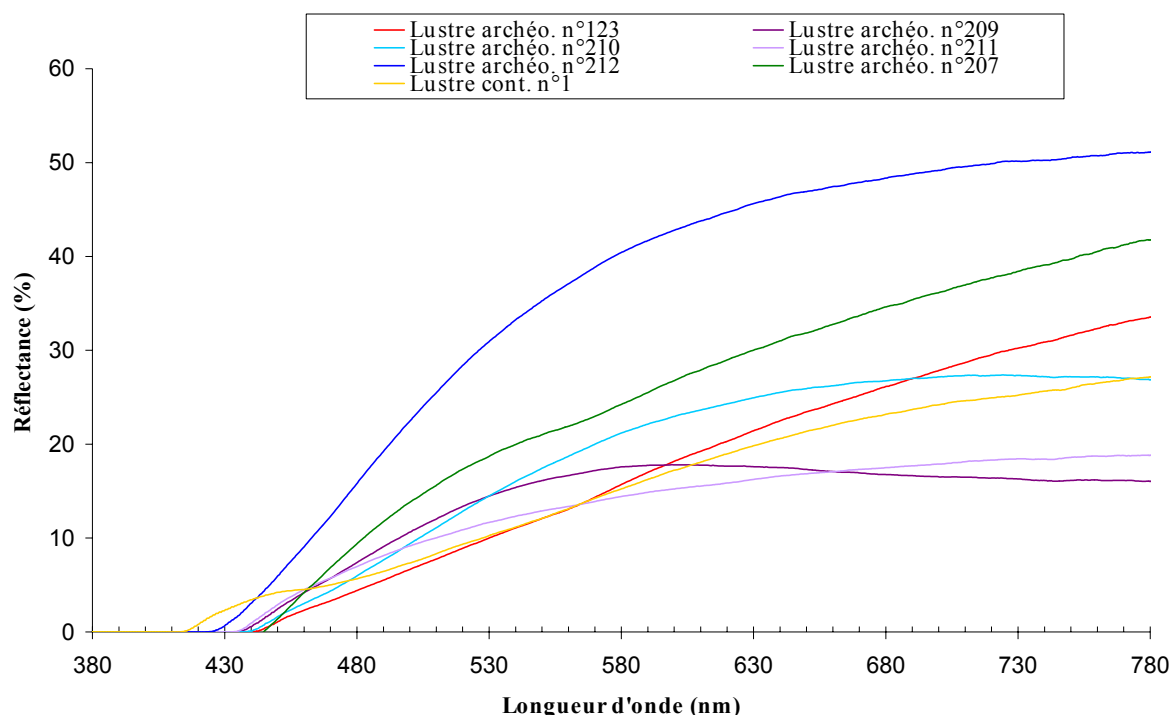


Figure 2-64 : Spectres de réflectance diffuse des lustres archéologiques n°123, 209, 210, 211, 212, 207 et 119.

Les spectres de réflectance diffuse des glaçures archéologiques et contemporaines sont présentés respectivement sur la Figure 2-65 et sur la Figure 2-66.

Le passage d'un spectre à l'autre s'effectue cette fois par une translation verticale. Cet effet peut être relié à l'état de surface : une augmentation de la rugosité entraîne une translation verticale ascendante d'un spectre [Elias, 2000] .

Deux séries de spectres se distinguent : la première correspondant aux glaçures archéologiques n°209, 210 et 211 caractérisées par un maximum de facteur de réflectance vers 600 nm ; la deuxième comprenant les autres glaçures archéologiques et contemporaines ne présente pas ce maximum. L'article de Vendrell *et al.* [Vendrell, 2000], portant sur l'étude des propriétés optiques de glaçures égyptiennes datant de la même période que celles présentées ici, tend à prouver qu'une chute du facteur de réflectance dans le domaine de longueurs

d'onde 600-800 nm est corrélable à une teneur en SnO₂ moins importante. Si on se réfère aux compositions chimiques (Tableau 2-2 et Tableau 2-7), on constate effectivement que les glaçures n°209 et 210 contiennent près de 5% de SnO₂ tandis que celles de la deuxième série en contiennent entre 8 et 12%. La corrélation est par contre moins bonne pour la glaçure n°119 puisqu'elle n'est composée que de 5% de SnO₂. L'interprétation de ces spectres est délicate et nécessiterait une analyse fine de la microstructure de chacune des glaçures afin de pouvoir également considérer les facteurs tels que la taille des particules de SnO₂ et la présence de phases cristallines (diopside, wollastonite, ...).

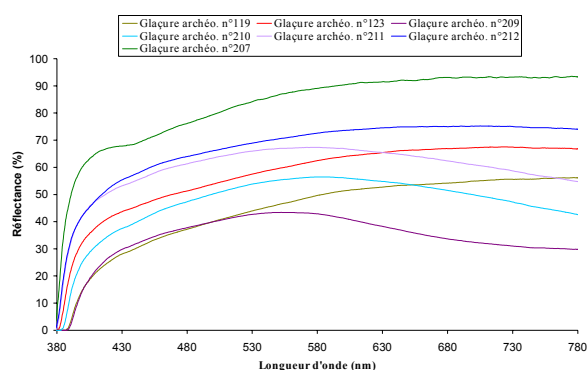


Figure 2-65 : Spectres de réflectance diffuse des glaçures archéologiques n°119, 123, 209, 210, 211, 212 et 207.

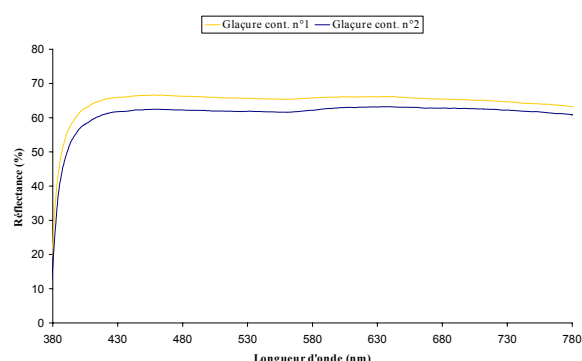


Figure 2-66 : Spectres de réflectance diffuse des glaçures contemporaines n°1 et 2.

La comparaison entre deux spectres de réflectance diffuse correspondant à une glaçure et un lustre de même numéro (Figure 2-67) montre qu'il est difficile d'apprécier la réelle contribution de la glaçure à la réponse spectrale du lustre. En effet, beaucoup trop de paramètres se conjuguent pour qu'une interprétation pertinente puisse être effectuée : mélange de l'absorption par les nanoparticules, de la rugosité de la surface, de l'absorption par la silice et de l'éventuelle diffusion par SnO₂.

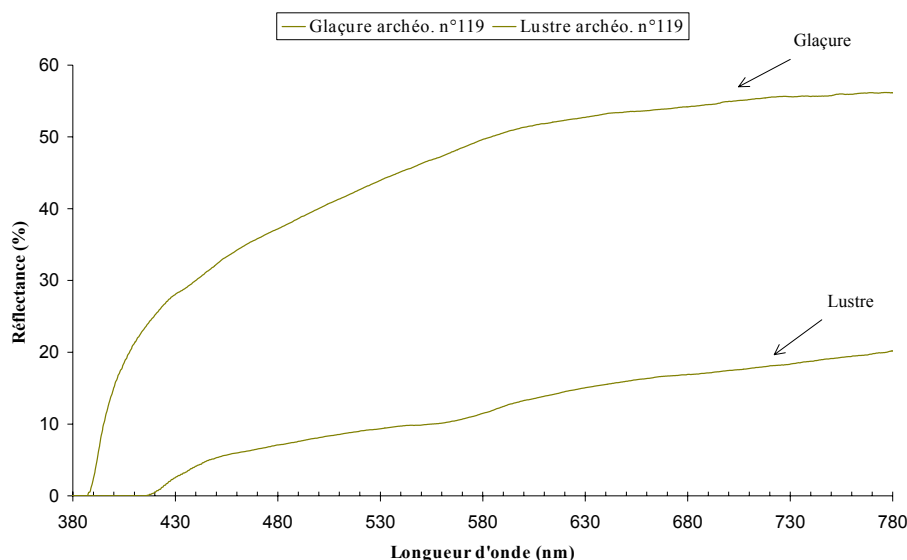


Figure 2-67 : Spectres de réflectance diffuse du lustre et de la glaçure archéologique n°119 .

5 CONCLUSIONS

A l'issue de cette étude, nous avons montré que les lustres métalliques dorés sont des matériaux complexes de par leur structure composite constituée par des nanoparticules de cuivre et d'argent dispersées dans une glaçure. Leur épaisseur extrêmement fine, de l'ordre de 1 μm , rend leur analyse souvent très délicate.

Les résultats obtenus pour la première fois par l'emploi de techniques telles que l'AFM et le MEB HR ont permis de caractériser la morphologie et la rugosité des surfaces des lustres jusqu'à présent non explorées dans la littérature. La DRX sous incidente rasante utilisée également pour la première fois sur des lustres a donné des résultats très intéressants puisqu'elle permet de remonter via la formule de Scherrer à un dimensionnement des nanoparticules. Le seul inconvénient présenté par cette technique est qu'elle est limitée au cas où la quantité de métal présent doit avoir une teneur suffisante pour être détectée, donc pas trop faible.

Les deux techniques qui ont particulièrement permis de rendre compte de la complexité de la structure des lustres sont les analyses par faisceaux d'ions, elles ont permis de déterminer avec précision la concentration en nanoparticules de cuivre et d'argent dans les lustres (PIXE) ainsi que la distribution de ces nanoparticules en profondeur dans la matrice vitreuse (RBS).

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de ce travail :

- 7) L'apparition en surface de nombreux agrégats de dimensions vraisemblablement toujours plus importantes sur les lustres archéologiques que sur les lustres

contemporains. Les agrégats de plus grande taille font 1 μm sur les lustres archéologiques et sont deux fois plus petits sur les analogues contemporains.

- 8) L'existence d'une couche superficielle vitreuse d'épaisseur comprise entre 20 et 60 nm sur les lustres archéologiques et entre 30 et 60 nm sur les lustres contemporains. Des quantités importantes d'éléments contenus dans la composition originelle du mélange de préparation des lustres (silicium, aluminium, calcium, fer ...) sont incorporées dans cette couche. Il a également été montré dans le cas des lustres contemporains qu'elle contenait des nanoparticules métalliques en profondeur et en extrême surface. Nous pensons que le mélange de préparation du lustre participe à la formation de cette nouvelle phase vitreuse superficielle.
- 9) Les profondeurs atteintes par le cuivre et l'argent dans la glaçure sont de l'ordre de 0,8 μm dans les lustres archéologiques et de l'ordre de 1,3 μm dans le cas des lustres contemporains.
- 10) Des concentrations importantes en argent sont observées juste en dessous de la couche protectrice vitreuse et ceci jusqu'à des profondeurs pouvant aller jusqu'à 400 nm pour les lustres archéologiques et comprises entre 60 et 120 nm pour les lustres contemporains. Les observations en MET sur les lustres contemporains ont mis en évidence que cette ségrégation importante est associée à une agrégation de particules sphériques de 10-15 nm de diamètre. Le cuivre présente généralement une répartition en profondeur plus uniforme et diffuse plus profondément dans la glaçure que l'argent.
- 11) L'étude des propriétés colorimétriques a révélé que les lustres se classent en deux groupes selon la composante jaune de leur couleur : elle concorde parfaitement soit à celle d'une référence d'or pur soit à celle d'une référence de cuivre pur. La corrélation entre la couleur et les teneurs en cuivre et en argent ne fait aucun doute dans les lustres qui possèdent des compositions de glaçures identiques.

Sur le plan des propriétés spectrales, les interprétations sont beaucoup plus compliquées à donner étant donné le nombre de paramètres déterminants à considérer. Nous avons tenté de séparer trois facteurs physiques :

- l'absorption par les nanoparticules d'argent et de cuivre qui influence sur les ruptures de pente des spectres de réflectance diffuse autour de 420 nm et 570 nm
- la rugosité de la surface qui génère une translation verticale des spectres de réflectance diffuse

- Lustres dorés sur céramiques glaçurées -

- l'absorption par la matrice vitreuse et/ou par la couche superficielle non diffusante qui provoque une homothétie des spectres.

Le parallèle établi entre les lustres archéologiques égyptiens du IX^{ème}-XI^{ème} siècle et les lustres contemporains espagnols a permis de montrer qu'il existe dès le départ des différences dans la composition des mélanges permettant d'obtenir les glaçures et les dépôts métalliques. Il ne semble pas pour autant que les propriétés optiques des surfaces métallisées contemporaines soient modifiées par rapport à leurs analogues anciens.

CONCLUSION GENERALE PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a permis de mettre en évidence les diverses propriétés physico-chimiques associées à deux types de matériaux vitreux bien définis, présentant un décor sous la forme d'un film doré. Nous nous sommes intéressés exclusivement à des techniques artistiques de décoration remontant à l'Antiquité.

La tesselle dorée, premier matériau sur lequel nous avons porté notre attention, est constituée par une feuille d'or insérée dans un sandwich de verre. L'étude qui lui a été consacrée a mis l'accent sur les particularités chimiques et structurales de ses trois constituants, sur la texture de ses interfaces ainsi que sur sa mise en forme.

La seconde étude a concerné les lustres à reflets métalliques dorés. Ces derniers se caractérisent par une distribution hétérogène de nanoparticules de cuivre et d'argent noyées dans une matrice vitreuse. Dans ce cas, nous avons fait ressortir les caractéristiques suivantes : l'épaisseur du film nanocomposite, la nature de la matrice, les proportions en métal, la cristallinité, les dispersions en taille des nanoparticules, les propriétés optiques (colorimétriques et spectrales).

Nous allons présenter ci-dessous, successivement, les aspects essentiels dégagés par les études entreprises sur les deux catégories de matériaux.

Sur la tesselle dorée, les analyses structurales et chimiques ont révélé que la matrice vitreuse constituant le substrat est composée d'inclusions cristallines de quartz et de bifluorure de calcium. Le verre supérieur est quant à lui, totalement amorphe. La feuille d'or, extrêmement fine (épaisseur mesurée égale à $0,26 \mu\text{m}$), contient de l'or et de l'argent dans un rapport pondéral 48/52. Une fraction conséquente de ces deux éléments diffuse du côté du verre supérieur. Cela est en partie lié à l'importante porosité de la zone interfaciale. La présence de ces « microvides » provoquent de nombreuses discontinuités d'adhésion. En conséquence, à long terme, une pénétration d'eau *via* l'humidité atmosphérique est susceptible de se produire. Le décollement du verre supérieur, déjà observé sur des tesselles dorées très anciennes par d'autres chercheurs, pourrait résulter de ce phénomène.

Une nouvelle méthode expérimentale originale a été développée au laboratoire pour caractériser la rhéologie à chaud de matériaux vitreux. Sur la base de ces résultats, une simulation numérique du procédé de pré-découpe de la tesselle a été entreprise. Elle a confirmé le modèle analytique d'endommagement de la feuille d'or que nous avons proposé. En effet, celle-ci est fortement sollicitée par les contraintes de cisaillement générées à l'interface du côté du verre supérieur. En conséquence, elle commence à se plastifier dès le début de l'indentation et cela se traduit par un amincissement régulier au cours du temps qui

atteint une valeur de l'ordre de 50% à la fin de la pré-découpe. Cette approche a également permis de mieux comprendre les origines associées à l'apparition de plusieurs défauts risquant de compromettre sérieusement l'intégrité du tricouche (affleurement de la feuille d'or aux extrémités, existence des porosités aux différentes interfaces). Une étude préliminaire, toujours en simulation numérique, a montré qu'une phase d'optimisation du procédé de pré-découpe pourrait être d'utiliser des indenteurs pointus. Ceux-ci permettraient de solliciter davantage la feuille d'or à l'entrefer et de réduire la nucléation de porosités aux interfaces.

Sur les lustres, le couplage de plusieurs techniques de caractérisation morphologique, structurale et chimique a permis de mettre en évidence de nombreux résultats concordants. Nous avons montré que les lustres sont constitués par une fine couche vitreuse nanostructurée (environ 1 micron d'épaisseur). Celle-ci est recouverte par une autre couche vitreuse superficielle (épaisseur comprise entre 20 et 60 nm) qui, dans le cas des lustres contemporains, contient aussi des nanoparticules. Ce dernier fait n'est pas anodin, il n'avait jamais été mis en évidence par les travaux antérieurs sur des lustres anciens [Pérez-Arategui, 2001]. Nous avons constaté que cette couche superficielle est enrichie en éléments contenus dans le médium de préparation du lustre : silicium et aluminium ; fer également dans le cas des lustres archéologiques. Ces données confirment ce que l'on retrouve dans les textes anciens, à savoir l'utilisation courante d'un liant argileux à base d'ocre. Par ailleurs, cette couche d'extrême surface est très appauvrie en éléments présents dans la matrice vitreuse sous-jacente (notamment en plomb et en étain ; en baryum également dans le cas des lustres contemporains). Toutes ces données accumulées sur la composition chimique et structurale, est le témoin selon nous, que la couche superficielle s'est formée au cours de la cuisson. Ce phénomène n'avait jusqu'à maintenant pas été envisagé dans les précédentes études.

Nous avons chiffré précisément les proportions en cuivre et en argent dans chaque lustre. Pour les surfaces contemporaines, il ne fait aucun doute que l'argent est présent en quantité sensiblement plus importante que le cuivre (rapport atomique Ag/Cu de 1,5). Pour les surfaces archéologiques, cette constatation est toujours valable dans quatre cas sur huit. Nous avons également déterminé l'organisation en profondeur des nanoparticules et c'est une contribution particulièrement originale de notre travail. Les profondeurs maximales auxquelles on détecte encore des nanoparticules métalliques en RBS sont incontestablement plus importantes dans les couches lustrées modernes qu'anciennes (jusqu'à 1,2-1,3 μm contre 0,6-0,8 μm). L'argent reste toujours prépondérant en surface. Il ségrège à proximité de la couche superficielle vitreuse : plus exactement, juste en dessous dans le cas des lustres contemporains et 100 à 200 nm en dessous dans le cas des lustres archéologiques. De ce fait, de nombreux agrégats d'argent sont observés en surface (tailles variant de 300-500 nm à 1

µm). Le cuivre pénètre toujours plus profondément que l'argent dans la matrice vitreuse. Quand le rapport atomique Ag/Cu est bien inférieur à 1, les analyses en RBS révèlent une ségrégation en cuivre à 300-400 nm de profondeur sous la couche vitreuse d'extrême surface. La dernière technique de caractérisation utilisée afin d'examiner les particularités optiques des lustres a notamment mis en exergue trois aspects spécifiques : l'absorption de la lumière par les nanoparticules métalliques noyées dans la matrice vitreuse, la rugosité de la couche lustrée et l'absorption par la matrice vitreuse et/ou par la couche superficielle non diffusante.

PERSPECTIVES

Ce travail a nécessité une investigation dans plusieurs disciplines. Les perspectives sont donc multiples. Parmi celles-ci, nous pouvons proposer plusieurs axes de recherches qui nous semblent pertinents.

- 1) Il nous semble essentiel de poursuivre l'étude en simulation numérique et de passer à une phase de modélisation numérique plus complexe du procédé de mise en forme de la tesselle dorée. Il faudrait intégrer un couplage thermique mais cela nécessiterait de déterminer précisément plusieurs paramètres manquants comme la température des cylindres et celle du verre supérieur préchauffé au chalumeau. Pour optimiser le procédé de pré-découpe, des réflexions sont à mener sur la forme, sur le décalage et sur la lubrification des outils.
- 2) Une caractérisation par des observations en MET des lustres archéologiques comme nous l'avons fait pour les lustres contemporains, s'avère indispensable. D'une part, cela permettrait de conforter les analyses effectuées en RBS et d'autre part il serait alors possible d'interpréter les propriétés spectrales en fonction de paramètres que nous n'avons pas pu prendre en considération (taille et forme des nanoparticules).
- 3) Nous avons montré que la présence d'argent sous la forme métallique (réseau cubique à faces centrées) ne fait aucun doute. Il faudrait aussi affiner les connaissances sur la nature chimique du cuivre dans la matrice vitreuse. Selon nos analyses en XPS sur les lustres contemporains, le cuivre peut se trouver partiellement sous la forme oxydée Cu_2O . Des analyses structurales en

microscopie électronique à haute résolution devraient permettre d'élucider ce point.

- 4) La profondeur réellement impliquée dans le phénomène de coloration des lustres nous semble également être une caractéristique très intéressante à étudier. L'érosion progressive de couches lustrées contemporaines pourrait être envisagée. Elle permettrait la réalisation de mesures intermédiaires de couleur et de propriétés spectrales.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [Agius, 1990] B. Agius, M. Froment et co-auteurs, *Surfaces, interfaces et films minces Observation et analyse*, Ed. Dunod, Paris, 1990.
- [Allan, 1973] J.W. Allan, *Abu'l Qasim's Treatise on Ceramics*, Iran, 11, p. 111-120, 1973.
- [Ammou, 1989] M. Ammou, *Microcaractérisation des solides – Méthode d'observation et d'analyse*, Valbonne : CRAM/LPSES/CNRS, 1989.
- [Angeli, 2000] F. Angeli, T. Charpentier, J. Virlet, P. Faucon et J.C. Petit, Influence of glass chemical composition on the Na-O bond distance : a ^{23}Na ^{3}Q -MAS NMR and molecular dynamics study, *J. Non-Cryst. Solids*, 276, p. 132-144, 2000.
- [Assal, 1997] J. Assal, B. Hallstedt et L.J. Gauckler, Thermodynamic assessment of the silver - oxygen system, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 12, p. 3054-3060, 1997.
- [Barton, 2000] J. Barton, Les verres colorés, *Verre*, 6, 3, p. 36, 2000.
- [Bastin, 1984] G. F. Bastin, H. J. M. Heijligers et F. J. J. Van Loo, The performance of the modified $\phi(\rho z)$ approach as compared to the Loved and Scott, Ruste and standard ZAF correction procedures in quantitative electron probe microanalysis, *Scanning*, 6, p. 58-68, 1984.
- [Berger, 1992] A. Berger, Concentration and size depth profile of colloidal silver particles in glass surfaces produced by sodium-silver ion-exchange, *J. Non-Cryst. Solids*, 151, p. 88-94, 1992.
- [Blondel, 2001] N. Blondel, *Céramique : vocabulaire technique*, Ed. du patrimoine, Paris : Monum, 2001.
- [Boccaccini, 1998] A.R. Boccaccini, On the viscosity of glass composites containing rigid inclusions, *Mater. Lett.*, 34, p. 285-289, 1998.
- [Bohren, 1983] C.F. Bohren et D.R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*, Wiley-Interscience, New York, 1983.
- [Borgia, 2002] I. Borgia, B. Brunetti, I. Mariani, A. Sgamellotti, F. Cariati, P. Fermo, M. Mellini, C. Viti et G. Padeletti, Heterogeneous distribution of metal nanocrystals in glazes of historical pottery, *Appl. Surf. Sci.*, 185, p. 206-216, 2002.
- [Böse, 2001] N. Böse, G. Klingenberg et G. Meerlender, Viscosity measurements of glass melts - Certification of reference material, *Glastech. Ber. Glass. Sci. Technol.*, 74, 5, p. 115-126, 2001.

- [Brill, 1970] R.H. Brill, Chemical studies of islamic luster glass, *Scientific Methods in Medieval Archaeology*, University of California Press, Los Angeles, p. 351-377, 1970.
- [Bulgarelli, 1999] V. Bulgarelli, Method for manufacturing glass and gold slabs for mosaics, *Etats-Unis, Brevet n° 5 974 832*, 2 novembre 1999.
- [Bustacchini, 1973] G. Bustacchini, Gold in mosaic art and technique, *Gold Bull.*, 6, 2, p. 52-56, 1973.
- [Cabannes, 1990] F. Cabannes, Pyrométrie optique, *Techniques de l'ingénieur, Traité Mesures et Contrôles*, R 2610, 1990.
- [Caiger-Smith, 1985] A. Caiger-Smith, *Lustre Pottery Technique : Tradition and Innovation in Islam and the Western World*, The Herbert Press, London, 1985.
- [Calligaro, 2000] T. Calligaro, J.C. Dran, E. Ioannidou, B. Moignard, L. Pichon et J. Salomon, Development of an external beam nuclear microprobe on the Aglae facility of the Louvre museum, *Nucl. Instr. and Meth. B* 161-163, p. 328-333, 2000.
- [Callisto, 2002] Serveur Callisto dédié à l'enseignement et à la recherche, recueil d'images relatives aux croisades et à l'histoire byzantine, disponible sur Internet : <http://www.callisto.si.usherb.ca/~croisade/IMAGES/Webimages.htm>, 15 décembre 2002.
- [Cheng, 1981] J. Cheng et J. Huang, Cinétique de diffusion des ions Ag⁺ à la surface du verre, *Verres Réfract.*, 35, 1, p. 98-101, 1981.
- [Chenot, 2001] J.L. Chenot et R.H. Wagoner, *Metal forming analysis*, Cambridge University Press, Cambridge, 2001.
- [Colao, 2002] F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic et V. Spizzichino, Laser-induced breakdown spectroscopy for semi-quantitative and quantitative analyses of artworks-application on multi-layered ceramics and copper based alloys, *Spectrochimica Acta Part B* 57, p. 1219-1234, 2002.
- [Cormier, 2001] L. Cormier, L. Galois, J. M. Delaye, D. Ghaleb et G. Calas, Short and medium range structural order around cations in glasses: a multidisciplinary approach, *C. R. Acad. Sci. Paris*, T.2, série IV, p. 249-262, 2001.
- [Crank, 1975] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [Cretu, 2000] C. Cretu et E. Van der Lingen, Coloured gold alloys, *Gold Technology*, 30, p. 31-40, 2000.
- [Cseh, 1997] G. Cseh, N.Q. Chinh, P. Tasnádi, P. Szommer et A. Juhász, Indentation tests for the investigation of the plasticity of glasses, *J. Mater. Sci.*, 32, p. 1733-1739, 1997.

- [Cseh, 1998] G. Cseh, N.Q. Chinh et A. Juhász, Indentation curves and viscosity measurements on glasses, *J. Mater. Sci. Lett.*, 17, p. 1207-1209, 1998.
- [Cutler, 1985] A. Cutler, *L'Art byzantin, Histoire de l'Art*, Larousse, Paris, 1985, p. 201-224.
- [Darque-Ceretti, 2002] E. Darque-Ceretti, D. Hélyary et M. Aucouturier, An investigation of Gold/Ceramic and Gold/Glass interfaces, *Gold Bull.*, 35, 4, 2002.
- [Daum, 1984] N. Daum, *La pâte de verre*, Ed. Denoël, Paris, 1984.
- [Doremus, 1998] R. Doremus, Optical absorption of island films of noble metals : wave length of the plasma absorption band, *Thin Solids Films*, 326, p. 205-210, 1998.
- [Douglas, 1965] R.W. Douglas, W.L. Armstrong, J.P. Edward et D. Hall, A penetration viscometer, *Glass Tech.*, 6, 2, p. 52-55, 1965.
- [Eberhart, 1989] J.P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Ed. Dunod, 1989.
- [Elias, 2000] M. Elias et M. Menu, Experimental characterization of a random metallic rough surface by spectrophotometric measurements in the visible range, *Opt. Commun.*, 180, p. 191-198, 2000.
- [Elias, 2001] M. Elias et M. Menu, Characterisation of surface states on patrimonial works of art, *Surf. Eng.*, 17, 3, p. 225-229, 2001.
- [Elias, 2001] M. Elias, L. Simonot et M. Menu, Bidirectional reflectance of a diffuse background covered by a partly absorbing layer, *Opt. Commun.*, 191, p. 1-7, 2001.
- [Farneti, 1993] M. Farneti, *Glossario tecnico-storico del mosaico*, Longo Editore, Ravenna, 1993.
- [Felder, 2001] E. Felder, Effet thermique de la mise en forme - Théorie et phénomènes volumiques, *Techniques de l'Ingénieur, Traité matériaux métalliques*, M3012, 2001.
- [Feldman, 1986] L.C. Feldman et J.W. Mayer, *Fundamentals of surface and thin film analysis*, Ed. North-Holland, New York, 1986.
- [Fermo, 2002] P. Fermo, F. Cariati, C. Cipriani, M. Canetti, G. Padeletti, B. Brunetti et A. Sgamellotti, The use of small X-ray scattering (SAXS) for the characterisation of lustre surfaces in Renaissance majolica, *Appl. Surf. Sci.*, 185, p. 309-316, 2002.

- [Fontana, 1969] E.H. Fontana, A versatile parallel plate viscometer for glass viscosity measurements to 1000°C, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 49, 6, p. 594-597, 1969.
- [Franchet, 1906] M.L. Franchet, Etude sur les dépôts métalliques obtenus sur les émaux et sur les verres (lustres et reflets métalliques), *Annales de chimie et de physique*, 8^{ème} série, Tome IX, Paris, p. 37-75, 1906.
- [Fredrickx, 2003] P. Fredrickx, D. Héлары, D. Schryvers et E. Darque-Ceretti, A TEM study of nanoparticles in glazes, *E-MRS 2003 Spring Meeting*, Strasbourg, 10-13 juin 2003.
- [Frischat, 1975] G.H. Frischat, *Ionic diffusion in oxide glasses*, Trans Tech. Publications, Aedermannsdorf, 1975.
- [Fulcher, 1925] G.S. Fulcher, Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses, *J. Am. Ceram. Soc.*, 8, p. 339-355, 1925.
- [Goldreverre, 2002] Serveur dédié aux verres dorés à la feuille, disponible sur Internet, <http://www.goldreverre.com/history/canosa.html> , 15 décembre 2002.
- [Greber, 1947] E. Greber, *Traité de céramique : terres cuites, produits réfractaires, faïences, grès, porcelaine*, Société Française d'Éditions Littéraires et Techniques, Paris, 1947.
- [Groh, 1995] H. Groh, Precious metal preparations : composition, applications and special decorative effects, *Rapport du séminaire DKG « Industrial glazing » tenu à Höhr Grenzhausen*, 72, 3, 1995.
- [Guinier, 1964] A. Guinier, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Ed. Dunod, Paris, 1964.
- [Hackspill, 1968] L. Hackspill, J. Besson et A. Hérold, *Chimie minérale II*, Presses Universitaires de France, Paris, 1968.
- [Haisma, 2002] J. Haisma, Contact bonding, including direct-bonding in a historical and recent context of materials science and technology, physics and chemistry - Historical review in a broader scope and comparative outlook, *Materials Science and Engineering R* 37, p. 1-60, 2002.
- [Heynes, 1961] M.S.R. Heynes et H. Rawson, An investigation into some high melting point glass systems and their use as solvents for uranium dioxide, *Physics and Chemistry of Glass*, 2, 1, p. 1-11, 1961.
- [Hilliard, 1968] J.E. Hilliard, Measurement of Volume in Volume, *Quantitative Microscopy*, Ed. T. DeHoff et F.N. Rhines, McGraw Hill Book Company, New York, 1968.
- [Ioannidou, 1999] E. Ioannidou, Développement d'une méthode d'analyse par faisceaux d'ions extraits à l'air : application aux patines des objets du patrimoine en alliage base-cuivre, *Thèse de l'Université de Paris VII*, 1999.

- [Jansen, 1999] M. Jansen et A.V. Mudring, The chemistry of gold oxides, *Gold – Progress in chemistry, biochemistry and technology*, Ed. H. Schmidbaur, John Wiley and sons, New York, p. 753-754, 1999.
- [Jarjis, 1997] R. Jarjis, Ion beam archaeometry of Islamic lustre glazes, *Key Eng. Mater.*, 132-136, p. 1434-1437, 1997.
- [Jembrih-Simbürger, 2002] D. Jembrih-Simbürger, C. Neelmeijer, O. Schalm, P. Fredrickx, M. Schreiner, K. De Vis, M. Mäder, D. Schryvers et J. Caen, The colour of silver stained glass – analytical investigations carried out with XRF, SEM/EDX, TEM and IBA, *J. Anal. At. Spectrom.*, 17, p. 321-328, 2002.
- [Jiménez, 1990] M.R. Jiménez, *La Epopeya del Barro - The Epic of Clay*, Copartgraf, Grenade, 1990.
- [Johnson, 1985] K.L. Johnson, *Contact mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge, p. 192, 1985.
- [Kingery, 1986] W.D. Kingery et P.B. Vandiver, An islamic lusterware from Kashan, *Ceramic masterpieces : art, structure and technology*, The Free Press, New York, p. 111-121, 1986.
- [Klein, 1993] C.J. Klein et S. Hurlbut, *Manual of Mineralogy*, 21^{ème} Ed., John Wiley & Sons, New York, 1993.
- [Kleinmann, 1986] B. Kleinmann, History and development of early Islamic pottery glazes, *Proceedings of the 24th international archaeometry symposium*, Smithsonian Institution Press, Washington, p. 73-84, 1986.
- [Kowaliski, 1978] P. Kowaliski, *Vision et mesure de la couleur*, Ed. Masson, Paris, 1978.
- [Kreibig, 1995] U. Kreibig et M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*, Springer Series in Materials Science, 25, 1995.
- [Kreissler, 2001] A. Kreissler, Limites et potentialités d'une méthode de quantification des relations entre physico-chimie et couleur des couches superficielles présentant un caractère métallique, *rapport de stage de maîtrise Physique-Chimie de l'Université de Bordeaux 1*, 2001.
- [Lappe, 1997] V. Lappe, How to use non contact thermometers to measure glass temperature, *Glass Processing Days*, p. 81-84, 13-15 sept. 1997.
- [Lavagne, 1976] H. Lavagne, Développement d'une connaissance scientifique, *Les dossiers de l'Archéologie – Mosaïques décors de sols*, 15, p. 108-113, 1976.
- [Lozinskii, 1961] M.G. Lozinskii, *High temperature metallography*, Pergamon Press, Oxford, 1961.

- [Lyng, 1970] S. Lyng, J. Markali, J. Kroh-Moe et N.H. Lundberg, On the crystallisation in aluminosilicate glasses containing fluoride and magnesia, *Physics and Chemistry of glasses*, 11, 1, p. 6-10, 1970.
- [Magruder, 1994] H. Magruder III, D.H. Osborne Jr. et R.A. Zuhr, Nonlinear optical properties of nanometer dimension Ag-Cu particles in silica formed by sequential ion implantation, *J. Non-Cryst. Solids*, 176, p. 299-303, 1994.
- [Mason, 1997] R.B. Mason et M.S. Tite, The beginnings of tin-opacification of pottery glazes, *Archaeometry*, 39, 1, p. 41-58, 1997.
- [Maxwell, 1995] J. A. Maxwell et W.J. Teesdale, J.L. Campbell, *Nucl. Instr. and Meth. B* 95, p. 407-421, 1995.
- [Mayer, 1998] M. Mayer, SIMNRA © Max-Planck- Institut für Metallphysik, 1997-1998.
- [McGraw-Hill, 1987] *McGraw-Hill Encyclopedia of science and technology*, 8, New York, 1987, p. 160.
- [McMillan, 1964] P.W. McMillan, *Glass-Ceramics*, Academic Press, London, 1964.
- [Molera, 1997] J. Molera, M. Vendrell-Saz et M. Garcia-Vallés, Technology and colour development of hispano-moresque lead glazed pottery, *Archaeometry*, 39, 1, p. 23-39, 1997.
- [Molera, 2001] J. Molera, M. Mesquida, J. Pérez-Arantegui, T. Pradell et M. Vendrell, Lustre recipes from a medieval workshop in Paterna, *Archaeometry*, 43, 4, p. 455-460, 2001.
- [Munier, 1957] P. Munier, *Technologie des faïences*, Ed. Gauthier Villars, Paris, 1957.
- [Newman, 1987] H. Newman, *An illustrated dictionary of glass*, Thames and Hudson, Londres, 1987.
- [Nicolini, 1990] G. Nicolini, *Techniques des ors antiques*, Ed. Picard, Paris, 1, p. 65-96, 1990.
- [Oddy, 1981] A. Oddy, Gilding through the ages, *Gold Bull.*, 14, 2, p. 75-79, 1981.
- [Orsoni, 2002] Serveur dédié à la manufacture vénitienne Orsoni, disponible sur Internet, <http://www.orsoni.com/lavoreng.htm>, 15 décembre 2002.
- [Paleo, 2000] Copie de l'Essai de Théophile - moine artisan du XII^{ème} siècle - traduit par C. de l'Escalopier en 1863, *Essai sur divers arts – Recettes pratiques de l'enluminure, l'orfèvrerie, l'ivoire, le vitrail, la fresque et autres divers arts*, Ed. Paleo, Clermont-Ferrand, 2000.
- [Pascal, 1963] P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, Ed. Masson et Cie, Tome IV, p. 310, 1963.

- [Pérez-Arantegui, 2001] J. Pérez-Arantegui, J. Molera, A. Larrea, T. Pradell, M. Vendrell-Saz, I. Borgia, B. Brunetti, F. Cariati, P. Fermo, M. Mellini, A. Sgamellotti et C. Viti, Luster pottery from the thirteenth century to the sixteenth century : a nanostructured thin metallic film, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 2, p. 442-446, 2001.
- [Raffaillac-Desfosse, 1994] C. Raffaillac-Desfosse, Céramiques glaçurées médiévales - Recherche de données physiques sur les techniques de fabrication et sur l'altération, *Thèse de l'Université de Bordeaux III*, 1994.
- [Rao, 1996] P. Rao et R. Doremus, Kinetics of growth of nanosized gold clusters in glass, *J. Non-Cryst. Solids*, 203, p. 202-205, 1996.
- [Rhodes, 1976] D. Rhodes, *Terres et glaçures*, Ed. Tessain et Tolra, Paris, 1976.
- [Romani, 2000] A. Romani, C. Miliani, A. Morresi, N. Forini et G. Favaro, Surface morphology and composition of some « lustro » decorated fragments of ancient ceramics from Deruta (Central Italy), *Appl. Surf. Sci.*, 157, p. 112-122, 2000.
- [Rosencwaig, 1973] A. Rosencwaig et G.K. Wertheim, X-ray photoemission satellites ; surface or bulk effect ?, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1, p.493-496, 1973.
- [Scholze, 1980] H. Scholze, *Le verre - Nature, structure et propriétés*, Institut du verre, Paris, 1980.
- [Scofield, 1976] J. H. Scofield, Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-sections at 1254 and 1487 eV", *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenomena*, 8, p. 129-137, 1976.
- [Sève, 1993] R. Sève, Problems connected with the concept of gloss, *Color Research and Application*, 18, 4, p. 241-252, 1993.
- [Sève, 1996] R. Sève, *Physique de la couleur, de l'apparence colorée à la technique colorimétrique*, Ed. Masson, Paris, 1996.
- [Smithells, 1976] C.J. Smithells, *Metals reference book*, 5^{ème} édition, Butterworths, Londres, 1976.
- [Sotheby's, 1987] *Sotheby's - Ancient glass*, London, 43, p. 24, 20 nov. 1987.
- [Soustiel, 1985] J. Soustiel, *La céramique islamique*, Ed. Office du Livre, Fribourg, 1985.
- [Tabor, 1951] D. Tabor, *The Hardness of Metals*, Clarendon Press, Oxford, 1951.
- [Takeda, 2000] S. Takeda, K. Yamamoto et K. Matsumoto, Coloration due to colloidal Ag particles formed in float glass, *J. Non-Cryst. Solids*, 265, p. 133-142, 2000.

- [Timpel, 1998] D. Timpel et K. Scheerschmidt, Molecular dynamics investigations of silver diffusion in glass, *J. Non-Cryst. Solids*, 232-234, p. 245-251, 1998.
- [Vendrell, 2000] M. Vendrell, J. Molera et M.S. Tite, Optical properties of tin-opacified glazes, *Archaeometry*, 42, 2, p. 325-340, 2000.
- [Verità, 1996] M. Verità, Glass mosaic and smalti : technique, materials, decay and conservation, *I colori della luce*, Marsilio Editori, Venise, 1996.
- [Verità, 2000] M. Verità, R. Falcone, M. Vallotto et P. Santopadre, Study of the weathering mechanisms and chemical composition of ancient mosaic tesserae, *Proceedings of the Conference GS 2000*, Venise, p. 33-44, 6-9 novembre 2000.
- [Vieillard-Troiekourov, 1978] M. Vieillard-Troiekourov, Germigny des Prés - l'oratoire privé de l'abbé Théodulphe, *Les dossiers de l'Archéologie - Charlemagne et la Renaissance carolingienne*, 30, p. 25-40, 1978.
- [Wagner, 1979] C. Wagner, W. Riggs, L. Davis et J. Moulder, *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy*, Ed. G.E. Muilenberg, Minnesota, 1979.
- [Wakamatsu, 1989] M. Wakamatsu, N. Takeuchi et H. Nagai, Chemical states of copper and tin in copper glazes fired under various atmospheres, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 1, p.16-19, 1989.
- [Wilson, 1974] W.R.D. Wilson, An isoviscous model for the hydrodynamic lubrication of plane strain forging processes with flat dies, *J. Lub. Techn. (Trans. ASME)*, 95, 4, p. 539-546, 1974.
- [Zarzycki, 1982] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*, Ed. Masson, Paris, 1982.
- [Ziegler, 1999] J.F. Ziegler et J.P. Biersack, *The stopping and range of ions in solids*, John Wiley, Londres, 1999.
Le code SRIM 2000 est disponible sur Internet : <http://www.SRIM.org>.

ANNEXES

ANNEXE 1 – TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous avons décidé dans ce mémoire, de ne pas reprendre de manière approfondie la description des méthodes classiques utilisées telles que :

- la microscopie optique,
- la microscopie électronique à balayage (MEB),
- la microscopie électronique en transmission (MET),
- la microscopie à force atomique (AFM),
- l'analyse d'images,
- la spectrométrie de rayons X dispersive en énergie (EDX),
- la spectrométrie d'ions secondaires (ToF-SIMS),
- la spectrométrie de photoélectrons (XPS),
- la diffraction des rayons X (DRX).

Ces différentes méthodes ont fait l'objet de très nombreuses descriptions individuelles notamment dans les Techniques de l'Ingénieur - Traité d'Analyse chimique et Caractérisation ainsi que dans d'autres ouvrages généraux tels que [Agius, 1990 ; Ammou, 1989 ; Eberhart, 1989]. La description développée ici vise essentiellement à souligner les performances et les limites de chaque méthode ainsi que les conditions expérimentales appliquées.

Il nous a par contre paru souhaitable de détailler davantage certaines techniques moins bien connues comme l'analyse par faisceaux d'ions extraits à l'air (l'émission de rayons X induite par des particules chargées : PIXE et la rétrodiffusion élastique : RBS), la diffraction des rayons X en incidence rasante et la pyrométrie optique.

... Microscopie optique

Les microscopes optiques utilisés sont de type : OLYMPUS PMG3 inversé à réflexion et LEICA DM-RX droit à réflexion et transmission. Les observations sont réalisées en lumière directe ou en lumière polarisée.

... Microscopie électronique à balayage (MEB et MEB Haute Résolution)

Le principe du MEB consiste à balayer point par point la surface de l'échantillon par un faisceau très fin d'électrons accélérés. Sous l'impact de ce faisceau, des électrons secondaires

(SE) et des électrons rétrodiffusés (BSE) entre autres, sont émis par la cible et recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent le signal à un écran cathodique synchronisé sur le balayage de la surface de l'échantillon.

Les électrons secondaires fournissent des informations d'ordre topographique tandis que la détection des électrons rétrodiffusés met en évidence les contrastes chimiques de l'échantillon.

L'échantillon émet également des rayons X qui sont détectés pour réaliser des analyses de la composition chimique (EDX décrite ci-dessous).

La résolution est liée au diamètre du faisceau à la surface, à la composition chimique du matériau, à la tension d'accélération et à la nature des électrons choisis pour former les images. Les électrons secondaires de plus faible énergie, proviennent d'une région proche de la surface, les électrons rétrodiffusés sont émis à des couches plus profondes.

Le MEB utilisé est un PHILIPS XL30 ESEM équipé d'un canon LaB6. Les observations sont toutes effectuées en mode sous vide classique avec une tension d'accélération de 20 keV ou de 15 keV. Pour les observations de surface de couches dorées, les échantillons ne subissent pas de préparation particulière. Pour les observations sur coupes transversales, les échantillons sont enrobés dans de la résine (temps de prise proche de 12 heures), polis manuellement (disques en carbure de silicium jusqu'au papier 4000 et pâte diamantée de granulométrie 3 μm et 1 μm) puis métallisés par une fine couche de carbone d'environ 20 nm d'épaisseur.

Des micrographies ont également été effectuées à très basse tension (1,30 keV) sur les lustres avec un MEB HR de type LEO Gemini 982, équipé d'un canon à émission de champ (taille du spot de l'ordre de 1 nm). Ces observations ont été réalisées au Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris à Evry.

... Microscopie électronique à transmission (MET)

Le MET permet d'observer des échantillons d'épaisseur suffisamment faible (quelques dizaines de nanomètres) pour être transparent aux électrons. Cette technique est particulièrement bien adaptée à l'étude structurale et chimique de couches minces puisqu'elle permet la visualisation de détails structuraux à l'échelle de quelques nanomètres.

Cette méthode a été utilisée pour analyser la distribution en profondeur des nanoparticules dans les couches de lustres. Elle donne accès à la taille des nanoparticules et renseigne de plus sur leur structure. Pour cette étude, une collaboration a été réalisée avec le laboratoire EMAT de l'Université d'Anvers.

Les échantillons ont été préparés par amincissement ionique (Figure 1). Ils sont préalablement collés sur un anneau de cuivre ou de tungstène. L'ensemble est aminci par bombardement ionique sous argon (5 kV, 1,5 mA) avec un angle d'incidence de 8°. Les ions Ar⁺ pénètrent très peu dans les échantillons, leur rôle est d'arracher un à un les atomes superficiels tandis que les échantillons tournent d'un angle de 30° pour assurer une meilleure régularité de l'opération. Le processus est arrêté lorsqu'il se forme un trou au milieu des échantillons. Ce sont les zones minces qui constituent les bords du trou qui sont intéressantes.

Les observations ont été effectuées sous une tension d'accélération de 200 kV au moyen d'un MET Philips CM20.

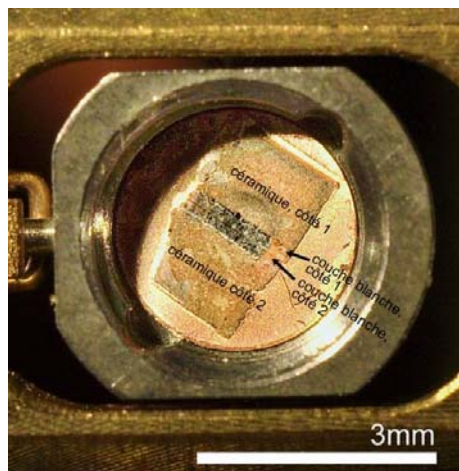


Figure 1 : Exemple de deux échantillons amincis, insérés dans le porte objet du MET.
Echantillons correspondant à la céramique lustrée contemporaine n°2.

... Microscopie à force atomique (AFM)

Le fonctionnement d'un AFM est basé sur le fait qu'il existe, à des distances de l'ordre de quelques angströms, des forces qui s'exercent entre les atomes de la pointe sonde et ceux de la surface d'un échantillon. Par balayage de la pointe, des images morphologiques tridimensionnelles sont obtenues à très haute résolution latérale et verticale ainsi que les paramètres de rugosité. Selon la nature des forces mises en jeu, différentes propriétés de la surface du matériau telles que l'adhésion, la dureté, ... peuvent être étudiées.

L'AFM utilisé est un NANOSCOPE IIIa de marque Digital Instruments. Les mesures ont été réalisées au CRHEA (Centre de recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications) à Sophia-Antipolis.

Les observations ont été réalisées en mode « Tapping » afin de caractériser la topographie des couches lustrées et de calculer leur rugosité de surface. La pointe sonde est en silicium.

La limite évidente des mesures AFM se manifeste lorsque l'échantillon n'est pas plan et lorsqu'il est nécessaire d'observer des profils aux reliefs trop accidentés.

... Analyse d'images

L'analyse d'images permet de décrire de façon quantitative des images. Celles-ci sont codées en 256 niveaux de gris et transformées grâce au seuillage en images binaires pour être traitées et analysées.

Le logiciel que nous avons utilisé est Visilog commercialisé par Noesis. Nous avons appliqué cette technique pour quantifier la proportion de phases cristallisées au sein de la pâte de verre constituant le substrat de la mosaïque. Le comptage a été effectué par un balayage de plusieurs images acquises depuis un microscope optique. Le seuillage a été facilité du fait du fort niveau de contraste existant entre la matrice vitreuse et les cristaux.

... Spectrométrie de rayons X dispersive en énergie (EDX)

Le MEB est équipé d'un système de détection Si(Li) des rayons X avec fenêtre polymère ultra-mince. Ce système de type Link ISIS d'Oxford Instrument permet de faire diverses analyses qualitatives et semi-quantitatives en fonction de l'énergie. Tous les éléments à partir du bore ou du béryllium peuvent être détectés.

Pour l'analyse semi-quantitative, les effets de matrice (absorption et fluorescence) sont pris en compte par la méthode de correction Phi-Rho-Z [Bastin, 1984].

Les conditions analytiques sont les suivantes : 20 keV, distance de travail=10 mm, durée d'analyse 50 s, calibration sur le cobalt.

L'émission X se produit dans une « poire » dont les dimensions dépendent essentiellement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans la pratique, pour les couches minces dorées étudiées (en moyenne 0,5 μm d'épaisseur), les dimensions du volume analysé sont de l'ordre du micromètre. En conséquence, la résolution spatiale de l'analyse est de l'ordre du micromètre et la profondeur analysée est aussi de l'ordre du micromètre ce qui pose des problèmes pour l'analyse de la couche mince et des petites particules (dans le cas des lustres).

... Spectrométrie d'ions secondaires en mode statique (ToF-SIMS)

Par opposition au SIMS en mode dynamique qui dégrade et érode la surface bombardée, le ToF-SIMS est une méthode d'ionisation douce. L'utilisation d'une très faible dose d'ions

primaires permet de limiter la profondeur d'analyse à l'extrême surface (environ 1 nm). Un analyseur de masse à temps de vol (ToF) permet d'extraire et de connaître le temps de parcours des ions secondaires jusqu'au détecteur. L'utilisation d'un spectromètre de masse permet ensuite d'identifier les ions et fragments arrachés à la surface.

Le spectromètre utilisé est un Charles Evans de type RIFT 1. La source d'ions primaire est constituée d'ions Ga⁺ d'énergie 15 keV. La surface étudiée est de 120×120 μm².

Le Tof-SIMS a permis d'effectuer une analyse élémentaire et moléculaire en extrême surface sur les feuilles d'or des tesselles ainsi que sur les lustres. L'une de ces grandes caractéristiques est sa très forte sensibilité puisque les seuils de détection sont très bas, de l'ordre en général du ppm.

... Spectrométrie de photoélectrons (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X repose sur l'effet photoélectrique. L'échantillon irradié par des rayons X émet des photoélectrons. La mesure de l'énergie cinétique de ces photoélectrons émis permet de remonter à l'énergie de liaison des électrons. Le spectre obtenu provient de l'ensemble des électrons émis, avec un écart d'énergie dépendant de leur énergie cinétique. La relation de conservation de l'énergie de ce processus s'écrit :

$$h\nu = E_{\text{cin}} + E_{\text{liaison}} + E_{\text{recul}}$$

L'énergie de recul (travail de sortie de l'électron de l'échantillon) est connue (4 eV). Travaillant avec une source d'énergie déterminée $h\nu$ (l'énergie du photon incident fourni généralement par une anticathode en Al ou en Mg), l'énergie cinétique E_{cin} de l'électron extrait est mesurée, on en déduit alors l'énergie de liaison de l'électron.

Cette technique permet d'identifier une espèce chimique et ses différents états de valence ou degrés d'oxydation entre les 5 et 10 premiers nanomètres de l'échantillon. Le seuil de détection de l'XPS est d'environ 0,1% soit 1000 ppm.cm⁻².

Il est possible de réaliser une analyse semi-quantitative en utilisant l'équation suivante qui donne l'expression de la concentration atomique :

$$C_i = \frac{S_i / F_i}{\sum S_i / F_i}$$

avec C_i la concentration atomique en élément i
 S_i la surface sous le pic attribué à l'élément i
 F_i le facteur de sensibilité pour l'élément i et pour le niveau énergétique considéré pour la mesure de S_i . Dans cette étude, les facteurs de sensibilité utilisés sont ceux donnés par Wagner et *al.* [Wagner, 1979], ils sont calculés avec les sections efficaces de Scofield [Scofield, 1976].

La surface sous le pic est calculée après retrait du fond continu suivant le modèle de Shirley.

Les spectres XPS sont enregistrés sous ultravide à l'aide d'un spectromètre RIBER-MAC 2 doté d'une source de rayons X non monochromatique Al $K\alpha$ d'énergie 1486,6 eV. L'aire analysée représente une surface de diamètre 0,5 cm. Les échantillons ont subi d'abord un balayage global en énergie de façon à déterminer les éléments présents dans l'échantillon analysé. Ensuite, une fois les pics identifiés à partir des valeurs d'énergie de référence [Wagner, 1979], des accumulations de mesure (fenêtres) sur les pics principaux sont effectués de manière à obtenir des spectres à haute résolution énergétique.

Comme les échantillons étudiés sont isolants, il existe un décalage en énergie lié aux effets de charge. En conséquence, tous les spectres sont calibrés par rapport au pic référence du carbone C1s à 285 eV.

L'XPS a été utilisée en complément avec les analyses en Tof-SIMS sur les lustres contemporains pour étudier la composition chimique de l'extrême surface.

... Diffraction des rayons X (DRX)

La technique de diffraction des rayons X a été utilisée pour caractériser la structure cristalline des matériaux. La diffraction a pour origine un phénomène de diffusion élastique sur l'élément de la structure cristalline. Les atomes étant arrangés de façon périodique en un réseau, les rayons X diffusés ont des relations de phases entre eux, relations qui peuvent être destructives ou constructives suivant leurs directions. Les directions constructives correspondant aux faisceaux diffractés, sont définies par la loi de Bragg :

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

où d représente la distance interréticulaire, θ l'angle d'incidence du faisceau X sur les plans réticulaires et λ la longueur d'onde du faisceau incident.

Comme un réseau cristallin est constitué d'un ensemble d'atomes, rangés en plans réticulaires équidistants, les cristaux vont se comporter comme un réseau optique et donner des figures de diffraction, à condition que la longueur d'onde utilisée soit du même ordre de grandeur que la distance entre les plans ce qui est le cas pour les rayons X (généralement longueur d'ondes comprises entre 0,05 et 0,2 nm).

L'analyse par diffraction des rayons X « classique » fait intervenir une profondeur de pénétration des rayons X comprise entre le micromètre et le millimètre. En incidence rasante par contre, la profondeur irradiée diminue proportionnellement à l'angle d'incidence du faisceau de rayons X. Cette diminution est liée d'une part à la géométrie du montage et d'autre part à l'effet de réflexion totale du rayonnement. Expérimentalement (Figure 2), l'angle d'incidence α (angle entre le faisceau incident et la surface) est fixé et de faible valeur, par variation de l'angle du détecteur (2θ) l'ensemble du spectre est collecté. Le faisceau récolté n'est plus focalisé comme en configuration classique ce qui implique que les surfaces à tester doivent être d'autant plus grandes que l'incidence est rasante. Une taille de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ est souhaitable.

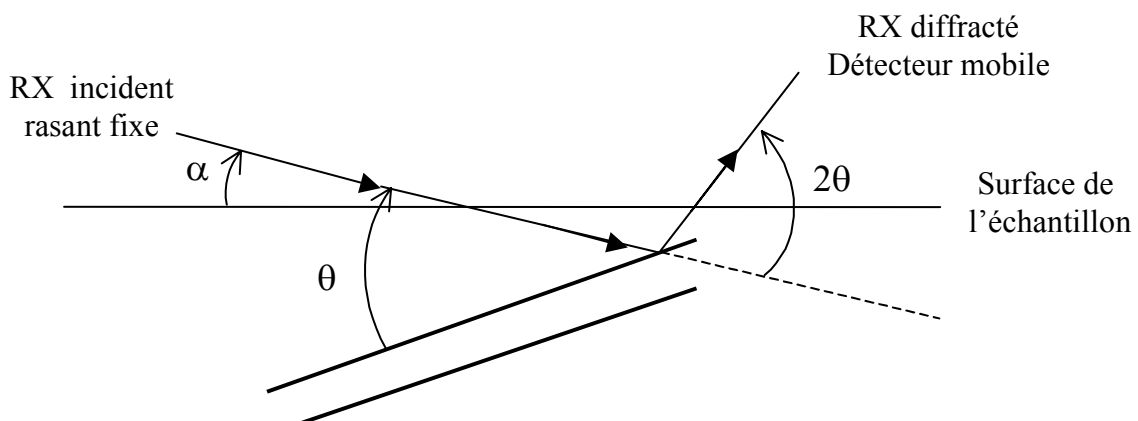


Figure 2 : Parcours du faisceau de RX dans le matériau pour un angle d'incidence α .

Les expériences de diffraction des rayons X ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Philips de type X'Pert PRO. La source de rayons X utilisée est la radiation $K\alpha$ d'une anticathode de cuivre ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$).

Généralement c'est la configuration « classique » en $\theta/2\theta$ qui a été mise en œuvre. La fente d'analyse se déplace alors à la vitesse de $0,002^\circ$ par seconde.

Dans le cas des lustres, afin d'optimiser la sensibilité d'analyse des premières couches de surface, nous avons effectué des analyses en incidence rasante. Un pas de 2θ égal à $0,02^\circ$ et un temps par pas de 4 s ont été choisis pour toutes les mesures. L'augmentation successive de l'angle d'incidence permet ainsi d'évaluer la répartition en profondeur des différentes

phases présentes en extrême surface et dans la couche lustrée. Une estimation des profondeurs explorées en fonction de l'angle d'incidence est donnée en annexe 4.

Les problèmes majeurs rencontrés en DRX concernent principalement les lustres en raison de la faible quantité de matière diffractante (en particulier le cuivre), de la très petite taille des cristaux et du chevauchement entre certaines raies caractéristiques. Il faut également noter dans le cas de la DRX en incidence rasante, que pour des angles très rasants, les résultats sont très dépendants de la rugosité du matériau.

... Emission de rayons X induite par des particules chargées (PIXE)

La technique PIXE consiste à irradier le matériau à analyser avec des ions légers (généralement des protons ou des ions He) d'énergie comprise entre 1 et 5 MeV et à détecter les rayons X émis par les atomes de la cible. A cette gamme d'énergie, les ions se ralentissent essentiellement par interaction avec les électrons. Lors de leur collision avec un atome, il y a une forte probabilité d'éjecter des électrons d'une couche profonde K ou L créant ainsi des lacunes. Celles-ci sont alors comblées par des électrons d'orbites supérieures et l'énergie libérée par le transfert se manifeste par l'éjection d'électrons Auger ou l'émission de rayons X caractéristiques de l'atome excité.

Les limites de détection de cette technique sont extrêmement basses et inférieures au ppm dans les cas les plus favorables. Tous les éléments de numéro atomique supérieur à celui du sodium sont détectés.

Les analyses PIXE ont été effectuées sur l'accélérateur tandem AGLAE (Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire) de 2 MV installé au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France [Calligaro, 2000]. Ce dispositif expérimental permet l'analyse directe des objets sans prélèvement, par le biais d'un microfaisceau extrait à l'air à travers une fenêtre de sortie ultra-mince. Afin de limiter les pertes et dispersion d'énergie du faisceau dans l'air, un dispositif d'injection d'hélium est installé. Nous avons utilisé un faisceau de protons de 3 MeV. Les rayons X caractéristiques sont captés à l'aide de deux détecteurs Si(Li) : le premier est optimisé pour détecter les rayons X jusqu'à 15 keV et le second, ceux compris entre 5 et 30 keV. Le diamètre d'analyse est de 50 μm .

Le traitement des spectres est réalisé à l'aide du code de calcul GUPIX [Maxwell, 1995] utilisé en configuration « cible épaisse » ou « couche mince de surface ». Cette dernière option suppose que les éléments de la couche de surface sont complètement différents de ceux du substrat.

Afin de corrélérer les concentrations entre les deux fichiers de données correspondants aux deux détecteurs, le fer est utilisé comme étalon interne.

Les compositions sont généralement obtenues avec une précision de l'ordre de 5%.

Les profondeurs explorées ont été calculées à l'aide d'un code de calcul qui permet de simuler la pénétration des ions incidents dans la matière suivant les conditions expérimentales. Il s'agit de SRIM 2000 (The Stopping and Range of Ions in Matter) dont le principe consiste à simuler par une méthode de « Monte Carlo » chaque événement survenant au cours de la cascade de collisions [Ziegler, 1999].

L'exemple donné à la Figure 3 montre, sur la base d'une couche mince d'or de 1 μm d'épaisseur déposée sur un substrat en verre, la trajectoire suivie par des protons de 3 MeV. La profondeur de pénétration des protons est de l'ordre de 80 μm . L'émission X ne concerne que le début du parcours (premier quart environ) si bien que la profondeur d'analyse avoisine les vingt premiers microns.

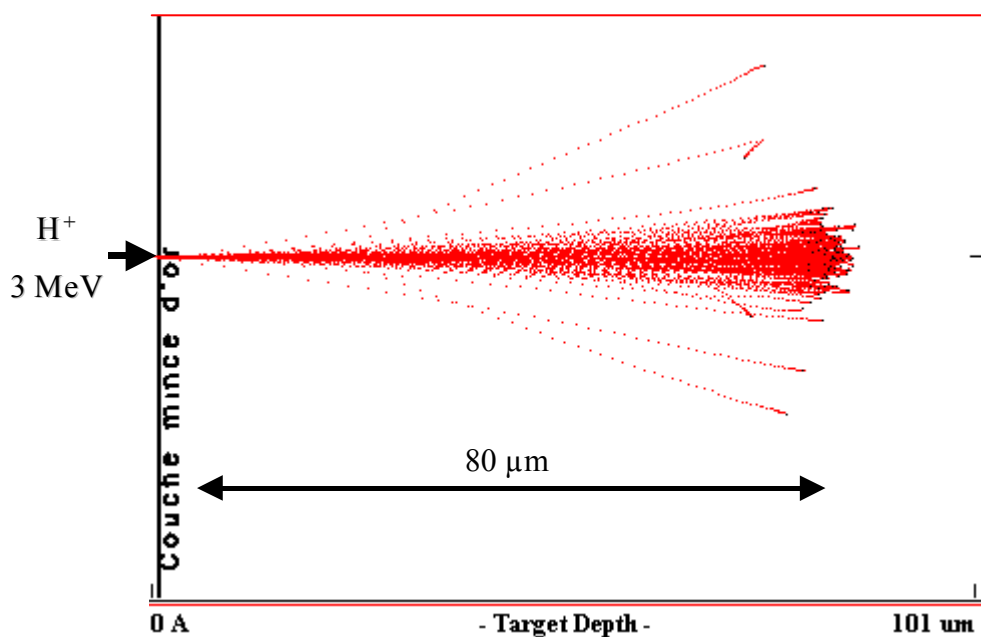


Figure 3 : Trajectoires calculées des protons de 3 MeV dans une couche mince d'or (1 μm) déposée sur du verre ordinaire. Simulation SRIM 2000.

La méthode PIXE a été utilisée notamment pour déterminer l'analyse compositionnelle quantitative des glaçures et des couches lustrées.

... Spectrométrie de rétrodiffusion élastique (RBS)

La spectrométrie de rétrodiffusion élastique Rutherford fait aussi partie comme le PIXE, des techniques d'analyse par faisceau d'ions. C'est une technique qui permet d'identifier les éléments présents dans un échantillon mais aussi leur répartition en profondeur.

La RBS consiste à envoyer des ions légers (le plus souvent des protons ou des particules alpha) monocinétiques de haute énergie (0,3 à 4 MeV) sur un échantillon. Une fraction de ces ions est rétrodiffusée à un angle θ dans le détecteur qui permet de mesurer individuellement leur énergie (Figure 4).

Les ions incidents qui pénètrent dans la matière subissent progressivement un ralentissement car ils interagissent avec les électrons de la cible. Par conséquent, les ions incidents perdent de l'énergie et cette perte est directement proportionnelle à la distance parcourue dans la matière [Feldman, 1986].

Il se peut également que les ions incidents entrent en collision avec les noyaux de la cible. La Figure 4 schématise le choc élastique d'un ion incident d'énergie E_0 de masse m_1 et d'un noyau cible de masse m_2 . L'énergie E_1 de cet ion diffusé juste après le choc est inférieure à son énergie initiale E_0 , en effet le noyau diffuseur emporte dans son recul, une énergie de recul E_r . A cause de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement lors d'une collision élastique, l'énergie E_1 s'écrit selon :

$$E_1 = K \cdot E_0 = \left[\frac{m_1 \cos \theta + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta}}{m_1 + m_2} \right]^2 \cdot E_0$$

Le terme K , appelé facteur cinématique, représente le facteur de proportionnalité entre l'énergie des particules rétrodiffusées et celle des particules incidentes. E_0 , θ et m_1 étant fixés expérimentalement, la connaissance de E_1 permet donc de déterminer m_2 . Autrement dit, la perte d'énergie des ions incidents rétrodiffusés est fonction de la masse du noyau diffuseur donc de sa nature.

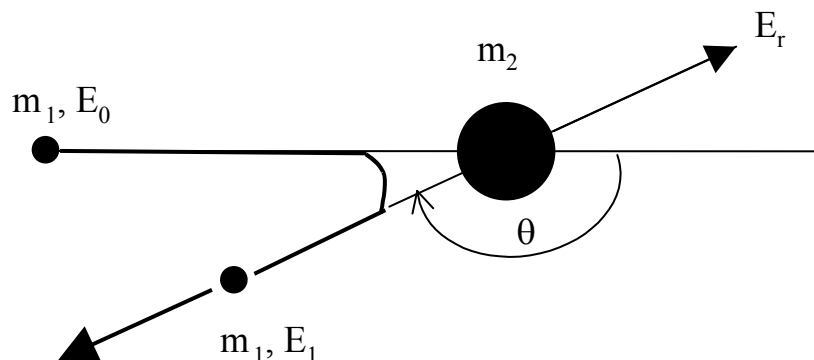


Figure 4 : Représentation schématique de la collision élastique.

Le facteur cinématique a une influence directe sur la résolution en masse de la technique. Si la différence entre les masses des atomes de deux éléments de la cible est Δm_2 , la relation $E_1 = K.E_0$ donne :

$$\Delta E_1 = E_0 \frac{dK}{dm_2} \Delta m_2$$

Pour $m_2 \gg m_1$ et un angle de détection proche de 180° , on peut écrire l'équation précédente sous la forme :

$$\Delta E_1 = E_0 (4 - \delta^2) \frac{m_1}{m_2} \Delta m_2$$

avec $\theta = \pi - \delta$ où δ est petit

Cette dernière relation montre que la séparation entre les éléments augmente avec la masse du projectile. La résolution en masse est donc meilleure en RBS sous alpha qu'en RBS sous protons.

La sensibilité de la méthode est liée à la section efficace différentielle de diffusion Rutherford $d\sigma/d\Omega$ qui s'exprime, pour une direction θ et dans un angle solide de détection $d\Omega$:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{4 \cdot E_0} \right)^2 \cdot \frac{4}{\sin^4 \theta} \cdot \frac{\left\{ \left[1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \cdot \sin \theta \right)^2 \right]^{1/2} + \cos \theta \right\}^2}{\left[1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \cdot \sin \theta \right)^2 \right]^{1/2}}$$

avec Z_1 le numéro atomique de la particule incidente
 Z_2 le numéro atomique de l'atome cible
 e la charge électrique élémentaire

Cette dernière expression montre clairement les facteurs importants suivants :

-la dépendance en Z_1^2 : la section efficace est plus grande pour les particules alpha que pour les protons, la résolution en profondeur est donc meilleure avec l'utilisation des particules alpha ;

-la dépendance en Z_2^2 : les atomes lourds ont logiquement une plus grande probabilité de diffuser les particules incidentes ;

-la dépendance en E_0^{-2} : le rendement est plus important pour un faisceau de basse énergie.

Au même titre que le PIXE, la RBS a été mise en œuvre sur l'accélérateur AGLAE. Deux types de faisceaux ont été utilisés, des protons ou des particules alpha ($^4\text{He}^+$) de 3 MeV. La dimension du spot est de 50 μm .

Le dépouillement des spectres RBS a été fait à l'aide du logiciel SIMNRA [Mayer, 1998]. Il permet de modéliser les spectres, en spécifiant outre les conditions expérimentales, un certain nombre de couches différentes dans l'échantillon ainsi que leur composition respective. L'épaisseur des couches est exprimée en 10^{15} atomes/ cm^2 et les compositions en pourcentage atomique. L'étalonnage canal-énergie est fait à partir d'une couche d'or déposée sur de la silice.

La limite de détection est de l'ordre du pour-cent atomique, elle croît avec le numéro atomique de l'élément détecté (par exemple, elle est de 0,01% pour Au et 5% pour O) . Les profondeurs analysées sont également estimées comme le PIXE à partir de SRIM 2000 en divisant par deux les profondeurs de pénétration (aller-retour des particules incidentes). Ainsi, avec un faisceau de particules alpha de 3 MeV, l'épaisseur d'analyse est de quelques microns (Figure 5), elle est par contre de quelques dizaines de microns sous protons de 3 MeV (Figure 3).

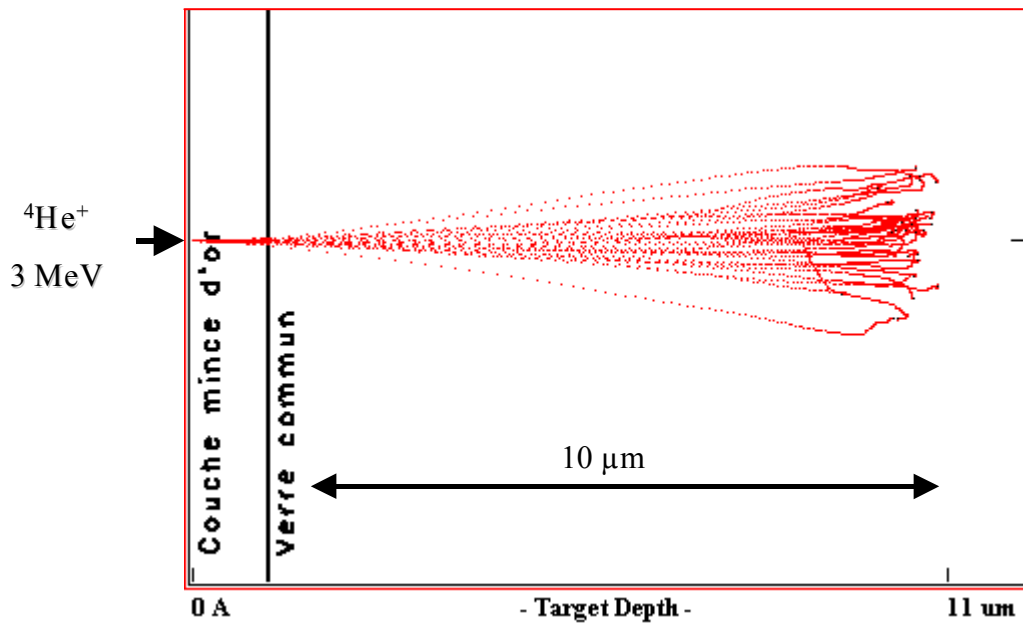


Figure 5 : Trajectoires calculées des particules alpha de 3 MeV dans une couche mince d'or (1 μm) déposée sur du verre ordinaire. Simulation SRIM 2000.

La méthode RBS a été utilisée tout au long de ce travail. Elle est en effet très bien adaptée à nos cas d'études puisqu'elle est particulièrement performante pour doser et profiler des éléments lourds (or, argent, cuivre ...) dans une matrice légère (un verre par exemple). Plusieurs problèmes peuvent néanmoins venir compliquer l'interprétation des résultats. Tout d'abord, la non unicité de simulation, particulièrement concernant les éléments légers et également concernant la contribution en profondeur des éléments lourds (leur contribution est « cachée » par le substrat). Une rugosité de surface trop importante ou la présence de porosités dans la couche rendent aussi l'interprétation plus délicate.

... Pyrométrie optique

Un pyromètre est un instrument simple qui permet de mesurer instantanément (temps de réponse très rapide) la température d'une cible en mouvement (métaux, plastiques, verres ...) en l'absence de tout contact.

Tout corps émet des radiations infra-rouge visibles à l'œil humain pour des températures supérieures à 600°C (par exemple du verre chauffé à « rouge »). L'étendue du domaine spectral de l'infra-rouge se situe entre 0,7 et 1000 μm . Les corps noirs absorbent et émettent 100 % des radiations correspondant à leur propre température. Les radiations de tous les autres corps sont comparées avec celles du corps noir. Ce rapport est appelé émissivité pour une longueur d'onde donnée (dans le cas du verre, l'émissivité est de 0,98 pour une longueur d'onde comprise entre 4,8 et 5,3 μm [Lappe, 1997]).

Un pyromètre infra-rouge bi-chromatique Raytek Marathon MR1S a été utilisé. Sa gamme de mesure s'étend de 600 à 1450°C avec une précision de $\pm 0,75\%$. La gamme spectrale de ce pyromètre est comprise entre 0,75 et 1,1 μm . Sa résolution optique (rapport entre la distance appareil de mesure-cible et le diamètre du spot) est de 130 : 1 pour un temps de réponse de 10 ms.

Ce type de pyromètre présente l'avantage par rapport à un appareil mono-chromatique, de mesurer directement la température tout en s'affranchissant de la connaissance de l'émissivité. Le pyromètre effectue deux mesures d'énergie à deux longueurs d'ondes λ_1 et λ_2 différentes. Il suffit, pour obtenir la température, de calculer le rapport des énergies reçues pour les deux couleurs λ_1 et λ_2 . Les relations entre les énergies émises et la température sont décrites dans l'article de Cabannes publié dans les Techniques de l'Ingénieur [Cabannes, 1990].

ANNEXE 2 – GENERALITES SUR LE VERRE

L'ensemble des verres étudiés appartient à la famille des verres d'oxydes et plus précisément des verres de silicates. Le développement qui suit porte donc essentiellement sur ce type de verre. Notre but n'est pas ici de décrire l'ensemble des propriétés physico-chimiques du verre mais simplement d'apporter quelques précisions pour une meilleure compréhension de ce mémoire.

... Définition

Le terme « verre » désigne un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse [Zarzycki, 1982]. L'état physique de la matière correspondant est appelé « état vitreux ».

La transition vitreuse est le passage d'un liquide surfondu à un verre et correspond à un changement brutal du volume et du coefficient de dilatation (Figure 1).

La figure 1(a) permet de comprendre la formation d'un verre. Partant de la phase liquide haute température, l'abaissement de température provoque une diminution du volume du système jusqu'à la température de fusion T_f . A ce stade, deux phénomènes peuvent se produire. Si le refroidissement se produit à l'équilibre thermodynamique (courbe en traits pointillés), le liquide cristallise entraînant une baisse significative du volume. Si le refroidissement est rapide, le liquide passe dans un domaine de température où il se trouve dans un état de surfusion. C'est un état métastable qui se fige progressivement pour donner naissance au verre à T_g appelée température de transition vitreuse. Le passage par T_g correspond quel que soit le verre, à une viscosité du liquide voisine de $10^{12,3}$ Pa.s.

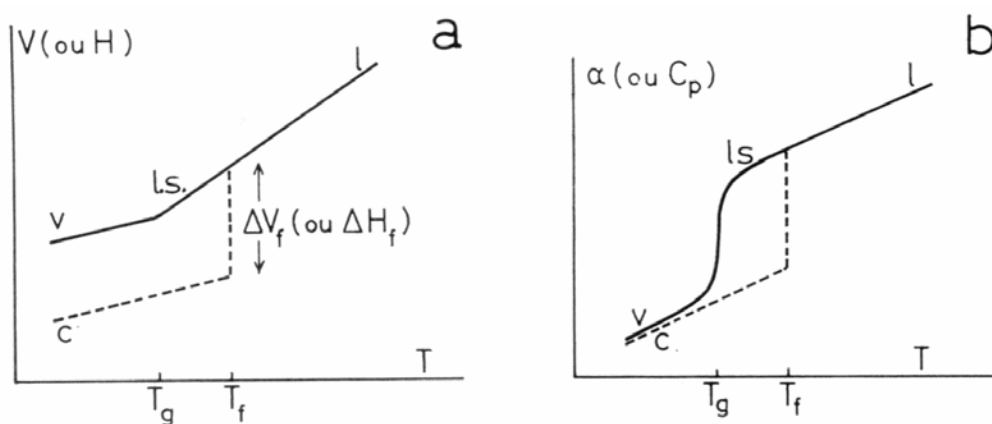


Figure 1 : Définition de la température de transition vitreuse T_g . Variation avec la température T a) du volume spécifique V (ou enthalpie H) et b) du coefficient de dilatation α (ou chaleur spécifique C_p). (l : liquide ; l.s. : liquide surfondu ; c : cristal ; v : verre) [Zarzycki, 1982].

A température ambiante, le volume du verre est supérieur à celui du cristal correspondant. Sa structure « ouverte », que nous allons décrire ci-dessous, facilite la diffusion des espèces chimiques de faible taille.

... Approche structurale

De nombreuses approches ont été proposées pour expliquer la structure des verres d'oxydes. C'est principalement l'hypothèse du réseau désordonné émise par Zachariasen (1932) qui a permis de grandes avancées dans la compréhension de la structure des verres d'oxydes [Zarzycki, 1982].

Il a établi que pour qu'un oxyde simple A_xO_y forme un verre, il doit satisfaire les quatre règles suivantes :

- la coordinence de A doit être petite (3 ou 4)
- un ion oxygène ne doit pas être lié à plus de deux cations A
- les polyèdres construits par les oxygènes peuvent avoir des sommets communs mais aucune arête ni faces communes
- au moins trois sommets de chaque polyèdre sont reliés avec des polyèdres voisins.

Zachariasen a également défini trois classes d'oxydes suivant leur rôle dans le réseau vitreux :

- les « oxydes formateurs », oxydes qui par refroidissement conduisent à un verre. Pour les verres de silicates, il s'agit de SiO_2 . Ils constituent le squelette du réseau vitreux par formation de polyhèdres. Ces polyèdres sont principalement des tétraèdres SiO_4 liés entre eux par leurs atomes d'oxygène qui sont alors dits « pontants ». Les liaisons entre l'atome de Si et les atomes d'oxygène sont partiellement covalentes.
- les « oxydes modificateurs » principalement constitués par des oxydes alcalins et alcalinoterreux. Ils dépolymérisent le réseau vitreux en provoquant une rupture au niveau des liaisons siloxanes (Si-O-Si) et font ainsi apparaître des oxygènes « non pontants » (oxygène lié à un seul Si). Les nouvelles liaisons établies sont essentiellement ioniques.
- les « oxydes intermédiaires », oxydes qui se comportent soit comme formateurs soit comme modificateurs suivant la composition du verre dans laquelle ils entrent. C'est le cas par exemple de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , PbO , ZnO ...

Une représentation plane de la structure d'un verre d'oxyde selon le modèle de réseau désordonné de Zachariasen est donnée à la figure 2.

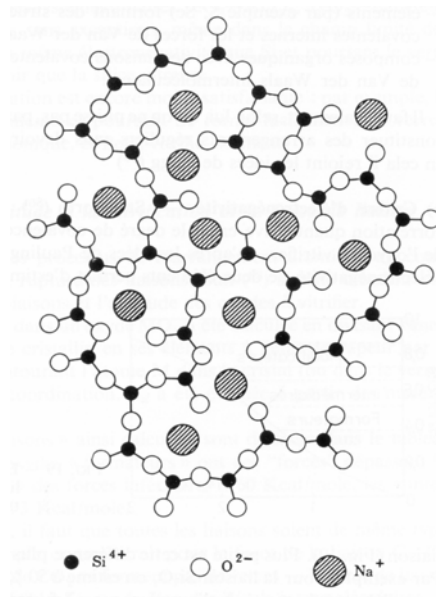


Figure 2 : Représentation plane de la structure d'un verre silicaté selon le modèle du réseau désordonné de Zachariasen (1932) [Zarzycki, 1982] .

L'arrangement structural des verres silicatés est très complexe et encore discuté. Dans un verre, il n'existe qu'un ordre à courte distance, évalué entre 6 et 10 Å [Zarzycki, 1982]. Le désordre atomique complique la description de la structure. De nombreuses études en spectroscopie et en dynamique moléculaire ont récemment été entreprises pour mieux caractériser la structure de l'état vitreux [Cormier, 2001 ; Angeli, 2000 ; entre autres].

... Caractéristiques principales des composants

Comme il l'a été dit précédemment, la silice (SiO_2) constitue le formateur du réseau vitreux. Cette substance vitrifiante possède un point de fusion élevé (1710°C) et une importante viscosité à l'état liquide ce qui entraînent des difficultés de travail et d'usinage.

Pour réduire la température de fusion et abaisser la viscosité, la soude (Na_2O), la potasse (K_2O) mais aussi l'oxyde de plomb (PbO), la chaux (CaO) et la magnésie (MgO) sont ajoutés en tant qu'agent fondant.

L'adjonction de soude ou de potasse seule diminue considérablement la résistance chimique des verres en augmentant leur solubilité dans l'eau. Pour éviter cette solubilité, il est nécessaire d'utiliser des agents stabilisants tels que l'alumine (Al_2O_3) et la chaux (CaO).

En plus de ces composants essentiels, le verre peut contenir divers autres oxydes métalliques afin de l'opacifier ou de le colorer. L'agent opacifiant le plus couramment utilisé est l'oxyde d'étain qui forment des précipités au sein de la matrice vitreuse. Quant à la couleur, elle dépend certes du métal ajouté mais aussi, entre autres, des conditions de cuisson (atmosphère réductrice ou oxydante) et de la composition chimique du verre.

ANNEXE 3 – REFERENCES ASTM POUR LA DRX

... Références ASTM relatives aux phases cristallisées identifiées sur la mosaïque dorée :

CaF₂ (01-1274)

a=5,45 Å

d (en Å)	Intensité	hkl
3,1600	67	111
1,9300	100	220
1,6500	50	311
1,3700	23	400
1,2600	23	331
1,1200	30	422
1,0500	10	511
0,9700	5	440
0,9300	7	531
0,8700	5	620
0,7300	5	642
0,7100	3	731
0,6400	1	822

... Références ASTM relatives aux phases cristallisées identifiées sur les lustres dorés :

Ag (03-0921)

a=4,074 Å

d (en Å)	Intensité	hkl
2,3600	100	111
2,0300	80	200
1,4400	80	220
1,2300	80	311
1,1800	60	222
0,9360	80	331
0,9130	80	420

Cu (01-1241)

a=3,6077 Å

d (en Å)	Intensité	hkl
2,0800	100	111
1,8100	53	200
1,2800	33	220
1,0900	33	311
1,0400	9	222
0,9100	3	400

SnO₂ (71-0652)

a=4,738 Å ; c=3,1865 Å

d (en Å)	Intensité	hkl
3,3502	999	110
2,6441	755	101
2,3690	212	200
2,3089	35	111
2,1189	12	210
1,7644	563	211
1,6751	130	220
1,5932	64	002
1,4982	117	310
1,4827	2	221
1,4388	122	112
1,4150	152	301
1,3558	2	311
1,3220	60	202
1,2734	2	212
1,2148	90	321
1,1845	29	400
1,1544	61	222
1,1491	3	410
1,1167	28	330
1,0914	73	312

CuO (78-0428)

a=4,245 Å

d (en Å)	Intensité	hkl
2,4508	769	111
2,1225	999	200
1,5008	450	220
1,2799	171	311
1,2254	109	222

SiO₂ (05-0490)

a=4,913 Å ; c=5,405 Å

d (en Å)	Intensité	hkl
4,2600	35	100
3,3430	100	101
2,4580	12	110
2,2820	12	102
2,2370	6	111
2,1280	9	200
1,9800	6	201
1,8170	17	112
1,8010	<1	003
1,6720	7	202
1,6590	3	103
1,6080	<1	210
1,5410	15	211
1,4530	3	113
1,4180	<1	300
1,3820	7	212
1,3750	11	203
1,3720	9	301
1,2880	3	104
1,2560	4	302
1,2280	2	220
1,1997	5	213
1,1973	2	221
1,1838	4	114
1,1802	4	310
1,1530	2	311
1,1408	<1	204
1,1144	<1	303
1,0816	4	312
1,0636	1	400
1,0477	2	105
1,0437	2	401
1,0346	2	214
1,0149	2	223
0,9896	2	115
0,9872	2	313
0,9781	<1	304
0,9762	1	320

0,9607	2	321
0,9280	<1	410

ANNEXE 4 – CALCULS DES PROFONDEURS EXPLORÉES EN DRX SOUS INCIDENCE RASANTE

... Calcul de l'intensité totale diffractée pour une raie à $2\theta_i$ dans le cas d'un solide semi-infini :

La loi d'absorption générale pour un trajet l des rayons X et pour un coefficient d'atténuation linéaire μ dans un matériau s'exprime :

$$I = I_0 \exp(-\mu l)$$

avec I l'intensité du faisceau transmis
 I_0 l'intensité du faisceau incident

Le calcul du trajet l des rayons X diffractés sous un angle de Bragg θ_i (Figure 2 - annexe 2) à une profondeur x , est égal à la somme du trajet incident et du trajet du rayonnement diffracté :

$$l = x \left[\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin(2\theta_i - \alpha)} \right] = A_i \cdot x \quad (\text{équation 1})$$

A_i est donc une variable qui dépend de α et de la raie de diffraction considérée θ_i .

En considérant l'atténuation d'un faisceau d'incidence faible α sur la surface du matériau, l'expression de l'intensité diffractée issue d'une tranche infinitésimale dx est :

$$\frac{dI_i}{I_0} = Q_i \exp(-\mu_i A_i x) \frac{dx}{\sin \alpha} \quad (\text{équation 2})$$

Q_i est donnée par la relation suivante [Guinier, 1964] :

$$Q_i = r_e^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta_i}{2} \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta_i} \frac{1}{V_{ci}^2} F_i^2$$

où r_e est le rayon de l'électron ($r_e^2 = 7,9 \times 10^{-26} \text{ cm}^2$)

$\frac{1 + \cos^2 2\theta_i}{2}$ est le facteur de polarisation

$\frac{\lambda^3}{\sin 2\theta_i}$ est appelé facteur de Lorentz

V_{ci} est le volume de la maille élémentaire

F_i est le facteur de structure de la réflexion i à l'angle de Bragg θ_i

En intégrant l'équation 2, on obtient l'intensité totale diffractée pour une raie à $2\theta_i$:

$$\frac{I_i(\infty)}{I_0} = \int_0^\infty \frac{dI_i}{I_0} = Q_i \int_0^\infty \exp(-\mu_i A_i x) \frac{dx}{\sin \alpha} = \frac{Q_i}{\mu_i A_i \sin \alpha} \quad (\text{équation 3})$$

Remarque : en géométrie Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$), $\alpha = \theta$ donc $A_i = \frac{2}{\sin \theta}$ et

$$\frac{I_i(\infty)}{I_0} = \frac{Q_i}{2\mu_i} \quad (\text{Formule qui figure dans le Guinier [Guinier, 1964]}).$$

... Calcul de la profondeur explorée dans le cas d'un solide semi-infini :

Il est possible maintenant de calculer la part de l'intensité diffractée provenant de la profondeur X pour une raie à $2\theta_i$:

$$\frac{I_i(X, \alpha)}{I_0} = \int_0^X \frac{dI_i}{I_0} = Q_i \int_0^X \exp(-\mu_i A_i x) \frac{dx}{\sin \alpha} = \frac{Q_i}{\mu_i A_i \sin \alpha} (1 - \exp(-\mu_i A_i X)) \quad (\text{équation 4})$$

D'après l'équation 3, on obtient ainsi :

$$I_i(X, \alpha) = I_i(\infty) (1 - \exp(-\mu_i A_i X)) \quad (\text{équation 5})$$

En considérant un rapport de 90% entre l'intensité diffractée venant de la profondeur x et l'intensité totale, on a la relation :

$$(1 - \exp(-\mu_i A_i X)) = 0,9$$

La profondeur explorée X pour 90 % de l'intensité diffractée totale est donc égale à :

$$X = - \frac{\ln(0,1)}{\mu_i A_i} = \frac{2,3}{\mu_i A_i} \quad (\text{équation 6})$$

... Profondeurs explorées pour les lustres dorés :

L'étude réalisée sur les couches lustrées montrent qu'elles sont constituées d'une microstructure complexe : une dispersion hétérogène en surface et en profondeur de nanoparticules de cuivre et d'argent enveloppés dans une matrice vitreuse.

Calculer la profondeur d'exploration en DRX sous incidence rasante en fonction des angles d'incidence s'avère difficile dans la mesure où on se trouve dans le cas d'un matériau composite métal/verre (donc pas entièrement cristallisé) et dont la concentration en métal varie avec la profondeur.

Un calcul simple à partir de l'équation 6 a donc été effectué dans le cas de l'argent pur compact. Ce calcul est à prendre à titre indicatif, il permet d'avoir un ordre de grandeur des profondeurs minimales atteintes selon les angles d'incidence choisis.

Ainsi, pour de l'argent pur (forte densité : 10,5), avec le rayonnement Cu K α égal à 8048 eV, on obtient $\frac{1}{\mu} = 4,36 \mu\text{m}$ [Smithells, 1976].

Pour le calcul de A_i , on prend une valeur de l'angle de Bragg θ égal à 19,05°, correspondant à la raie la plus intense de l'argent ($d_{111}=2,3600 \text{ \AA}$).

Avec les angles d'incidences choisis ($\alpha=2^\circ, 5^\circ$ et 10°), les profondeurs d'exploration pour de l'argent pur compact sont les suivantes :

- $\alpha=2^\circ$ \rightarrow $X=330 \text{ nm}$
- $\alpha=5^\circ$ \rightarrow $X=770 \text{ nm}$
- $\alpha=10^\circ$ \rightarrow $X=1250 \text{ nm}$.

ANNEXE 5 – DIAGRAMME DE DIFFRACTION X DE L'ÉTALON D'ARGENT

L'étalon d'argent utilisé pour évaluer la largeur instrumentale est un coupon d'argent Johnson Matthey.

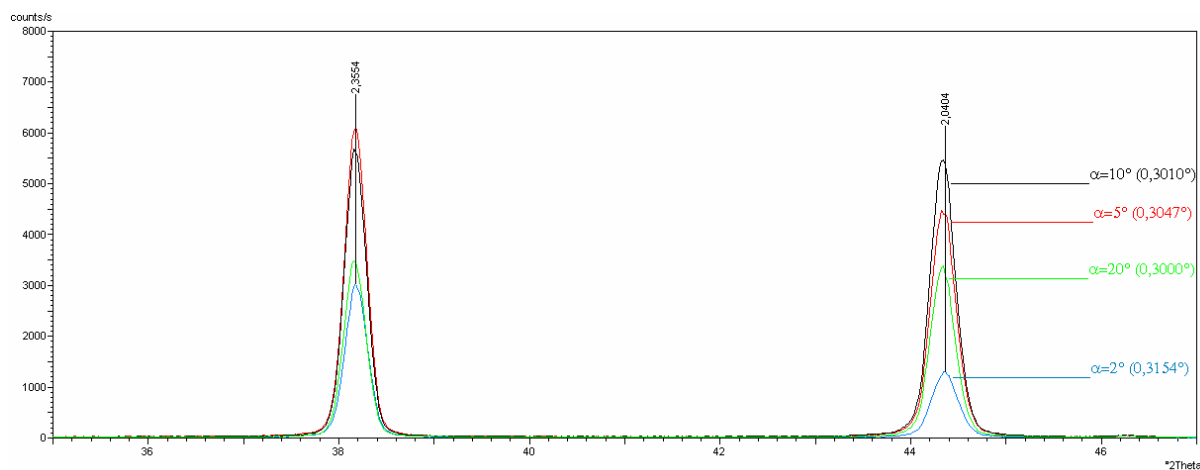
Il a subi un traitement thermique composé d'un recuit pendant 1 h à 340°C sous vide secondaire et d'un refroidissement contrôlé. Puis il a été poli et attaqué. La composition du bain d'attaque est la suivante :

- 10 ml H₂SO₄
- 100 ml K₂CrO₇ saturé
- 2 ml NaCl saturé

Cette composition est diluée 10 fois dans l'eau.

L'étalon d'argent obtenu est ainsi très bien recristallisé. Sa taille de grains observée en microscopie optique varie entre 50 et 100 µm.

La figure suivante représente le diagramme de diffraction X enregistré sur l'étalon d'argent à différents angles d'incidence α . Les largeurs de raies à mi-hauteur sont indiquées entre parenthèses en degrés pour la seconde raie la plus intense de l'argent. Elles doivent être traduites en radians pour appliquer la formule de Scherrer utilisée pour déterminer la taille des cristallites d'argent dans les lustres contemporains (Partie 2 paragraphe 3.4).



ABREVIATIONS
LISTE DES TABLEAUX
TABLE DES FIGURES

ABBREVIATIONS

ASTM	American Standards for Treatments and Materials
AFM	Atomic Force Microscopy
BSE	Back Scattered Electron
DRX	Diffraction des Rayons X
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectrometry
GIXD	Grazing Incidence X-ray Diffraction
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MEB HR	Microscope Electronique à Balayage à Haute Résolution
MET	Microscope Electronique en Transmission
PIXE	Particles Induced X-ray Emission
RBS	Rutherford Back Scattering spectrometry
RBS α	RBS sous faisceau de particules α ($^4\text{He}^+$)
RBSp	RBS sous faisceau de protons (H^+)
SE	Secondary Electron
ToF-SIMS	Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry
XPS	X-ray Photoelectron Spectrometry

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Composition chimique en pourcentage élémentaire atomique du verre supérieur et de la pâte de verre. Analyses effectuées par EDX. _____	17
Tableau 1-2 : Composition chimique en pourcentage massique d'oxydes et de fluorure du verre supérieur et de la pâte de verre. Analyses effectuées par EDX. _____	17
Tableau 1-3 : Composition chimique de la feuille d'or. Analyses effectuées par EDX. _____	19
Tableau 1-4 : Tableau récapitulatif des mesures de températures réalisées sur le site de production au cours de la mise en forme de la tesselle. Mesures effectuées par pyrométrie optique. _____	26
Tableau 1-5 : Résultats des calculs de viscosité sur le verre supérieur. _____	36
Tableau 1-6 : Résultats des calculs de viscosité sur la pâte de verre. _____	37
Tableau 1-7 : Coefficients de la loi de Vogel – Fulcher – Tammann pour le verre supérieur et pour la pâte de verre dans la gamme de températures [700°C - 900°C]. _____	37
Tableau 1-8 : Dureté de l'or pur et de l'argent pur [Lozinskii,1961]. _____	41
Tableau 1-9 : Consistance de la feuille d'or dans la gamme de températures [700°C - 900°C]. _____	42
Tableau 1-10 : Tableau récapitulatif d'un profil de concentration en profondeur réalisé sur la tesselle dorée. Analyses RBSp. _____	57
Tableau 1-11 : Quantités d'or et d'argent présents dans la feuille d'or résiduelle ainsi que dans la feuille de verre. Analyses RBSp. _____	61
Tableau 2-1 : Composition chimique EDX d'un lustre doré provenant de Deruta (Italie, XVI-XVII ^{ème} siècle) [Romani, 2000]. _____	69
Tableau 2-2 : Composition chimique des glaçures de Fustat. Analyses PIXE. _____	81
Tableau 2-3 : Estimation des rapports atomiques Ag/Cu dans les lustres de Fustat. Analyses PIXE. _____	84
Tableau 2-4 : Tableaux récapitulatifs des profils de concentration en profondeur pour les lustres de Fustat n°123, n°207, n°119 et n°209. Analyses RBS α . _____	86
Tableau 2-5 : Calcul des rapports atomiques Ag/Cu dans les lustres de Fustat. Analyses RBS α . _____	88
Tableau 2-6 : Composition chimique des glaçures contemporaines. Analyses effectuées par EDX. _____	98
Tableau 2-7 : Composition chimique des glaçures contemporaines. Analyses PIXE. _____	98
Tableau 2-8 : Estimation des rapports atomiques Ag/Cu dans les lustres contemporains n°1 et n°2. Analyses PIXE. _____	99
Tableau 2-9 : Tableaux récapitulatifs des profils de concentration en profondeur pour les lustres contemporains n°1 et n°2. Analyses RBS α . _____	100
Tableau 2-10 : Calcul des rapports atomiques Ag/Cu dans les lustres contemporains. Analyses RBS α . _____	101
Tableau 2-11 : Composition chimique de l'extrême surface de la glaçure contemporaine n°2 et des lustres contemporains n°1 et n°2. Analyses effectuées par XPS. _____	106
Tableau 2-12 : Tailles apparentes des cristallites d'argent déterminées à partir de la formule de Scherrer. Variations en fonction de l'angle d'incidence. _____	109
Tableau 2-13 : Mesures colorimétriques L*, a*, b* sur les lustres et glaçures. _____	121
Tableau 2-14 : Mesures colorimétriques L*, a*, b* sur du cuivre et de l'or purs. _____	122
Tableau 2-15 : Interprétation possible des écarts de rupture de pente aux basses longueurs d'onde sur les spectres de réflectance diffuse. _____	127

TABLE DES FIGURES

Figure 1-1 : Bol de Canosa. Feuille d'or gravée et placée entre deux couches de verre. III ^{ème} siècle avant J.C. [Goldreverre, 2002].	7
Figure 1-2 : Bouteille en verre polychrome avec des bandes de feuilles d'or. Datée aux environs du I ^{er} siècle après J.C. [Sotheby's, 1987].	7
Figure 1-3 : Mosaique byzantine représentant l'Impératrice Theodora, épouse de Justinien (Ravenne, église Saint Vital, aux environs de 540 après J.C.) [Callisto, 2002].	8
Figure 1-4 : Représentation de la « galette » écrasée utilisée actuellement pour la mise en forme de tesselles dorées. Manufacture vénitienne Orsoni.	9
Figure 1-5 : Tesselle dorée fabriquée actuellement par la manufacture vénitienne Orsoni.	9
Figure 1-6 : Vue du dessus en (a) et du dessous en (b) de la tesselle dorée.	10
Figure 1-7 : Représentation schématique d'un profil de la tesselle dorée.	11
Figure 1-8 : Description schématique du procédé de fabrication de la tesselle.	12
Figure 1-9 : Vue de la sortie de coulée et du laminoir.	12
Figure 1-10 : Vue du « feeder » servant à fabriquer la feuille de verre transparente.	12
Figure 1-11 : Représentation schématique de la tesselle dorée (a) en trois dimensions et (b) en coupe. Mise en évidence des empreintes générées au cours du laminage .	13
Figure 1-12 : Diagrammes de diffraction X enregistrés sur le verre supérieur (rouge) et sur le substrat en pâte de verre (bleu) de la tesselle dorée. Mise en évidence de cristaux de CaF ₂ dans la pâte de verre. ____	14
Figure 1-13 : Micrographies au MEB en mode BSE de la tesselle dorée en coupe transversale (a) présence de phases cristallisées dans la pâte de verre uniquement et (b) mise en évidence d'un endommagement par microfissuration liée au comportement thermique. _____	15
Figure 1-14 : Cartographie chimique sur une coupe transversale de la pâte de verre. Mise en évidence de grains de quartz et de CaF ₂ . Analyses EDX. _____	15
Figure 1-15 : Stabilité des polymorphes de la silice, SiO ₂ [Klein, 1993]. _____	16
Figure 1-16 : Quantification de la proportion de phases cristallisées dans la pâte de verre par analyse d'images. (a) Image en niveaux de gris et (b) seuillage des cristaux. _____	16
Figure 1-17 : Micrographie optique en lumière directe réfléchie de la surface de la tesselle dorée. _____	19
Figure 1-18 : Micrographie optique en lumière directe transmise de la surface de la tesselle dorée. ____	19
Figure 1-19 : Micrographie optique en lumière directe réfléchie révélant des traces de corrosion de la feuille d'or sur les bords des carreaux. _____	20
Figure 1-20 : (a) vue macroscopique du carreau ayant servi à l'analyse en ToF-SIMS de la corrosion de la feuille d'or, (b) et (c) micrographies optiques en lumière directe réfléchie de la surface présentée en (a). _____	20
Figure 1-21 : Spectres ToF-SIMS de la feuille d'or en ions négatifs sur une zone intacte et sur une zone présentant un voile de corrosion orangé. (a) m/z compris entre 30,75 et 32,35 Da et (b) m/z compris entre 38 et 104 Da. _____	21
Figure 1-22 : Comparaison des proportions relatives en S ⁻ , O ₂ ⁻ , SO ⁻ , SO ₂ ⁻ , SO ₃ ⁻ et SO ₄ H ⁻ en extrême surface d'une feuille d'or sur une zone corrodée et intacte. Analyses effectuées par ToF-SIMS. _____	22
Figure 1-23 : Micrographies au MEB en mode BSE de tesselles en coupe transversale. Mise en évidence de la rugosité et de la porosité des interfaces. _____	23
Figure 1-24 : Micrographies au MEB en mode BSE sur des coupes transversales de tesselles. Affleurement à l'air libre de la feuille d'or. _____	23
Figure 1-25 : Micrographie au MEB en mode BSE sur une face latérale brute d'une tesselle. Affleurement de la feuille d'or aux extrémités de la tesselle. _____	24
Figure 1-26 : Localisation des points de mesures de températures réalisés au cours de la mise en forme. _____	26
Figure 1-27 : Mise en évidence du bourrelet de matière à l'entrée des deux premiers cylindres. _____	27
Figure 1-28 : Montage expérimental de l'essai d'indentation à haute température (a) représentation schématique et (b) photographie du montage sur la presse. _____	28

Figure 1-29 : Vue de dessus d'un moule effectuée après une série d'indentations sur la pâte de verre à 900°C. Les colorations sur les bords sont liées à la migration lors du traitement thermique d'éléments colorants (fer, chrome ...) venant du moule dans la pâte de verre..	29
Figure 1-30 : Exemple de courbe Force-Déplacement expérimentale enregistrée sur le verre de référence à 730°C. Comparaison avec le calcul théorique de Johnson. Vitesse d'indentation 6 mm.s ⁻¹ .	32
Figure 1-31 : Exemple de courbe Force au carré-Déplacement obtenue sur le verre de référence à 730°C. Comparaison des données expérimentales et calculées à partir de la formule de Johnson. Vitesse d'indentation 6 mm.s ⁻¹ .	32
Figure 1-32 : Simulation numérique de l'essai d'indentation. Verre de référence à 730°C. Vitesse d'indentation : 6 mm.s ⁻¹ .	33
Figure 1-33 : Evolution de la courbe Force-Déplacement calculée numériquement. Comparaison avec la courbe obtenue à partir de la formule de Johnson. Verre de référence à 730°C. Vitesse d'indentation : 6 mm.s ⁻¹ .	34
Figure 1-34 : Exemples de courbes Force au carré-Déplacement obtenues sur le verre supérieur (a) à 700°C, (b) à 750°C, (c) à 800°C, (d) à 850°C et (e) à 900°C. Vitesse d'indentation : 6 mm.s ⁻¹ .	35
Figure 1-35 : Exemples de courbes Force au carré-Déplacement obtenue sur la pâte de verre (a) à 700°C, (b) à 750°C, (c) à 800°C, (d) à 850°C et (e) à 900°C. Vitesse d'indentation : 6 mm.s ⁻¹ .	36
Figure 1-36 : Variation de la viscosité en fonction de la température pour le verre supérieur et pour la pâte de verre dans la gamme de températures [700°C – 900°C].	37
Figure 1-37 : Représentation schématique du passage entre les cylindres empreinteur et contre empreinteur.	40
Figure 1-38 : Représentation schématique du « squeeze film » [Wilson, 1974].	43
Figure 1-39 : Configuration schématique d'écrasement de la feuille d'or.	43
Figure 1-40 : Profil de deux tesselles accolées après passage entre les cylindres empreinteur et contre empreinteur. Simulation numérique avec une température du verre supérieur et de la pâte de verre identique et égale à 800°C.	47
Figure 1-41 : Profil de deux tesselles accolées après passage entre les cylindres empreinteur et contre empreinteur. Vue à la loupe binoculaire.	47
Figure 1-42 : Profil de deux tesselles accolées après passage entre les cylindres empreinteur et contre empreinteur. Simulation numérique avec une température du verre supérieur de 650°C et une température de la pâte de verre de 800°C.	48
Figure 1-43 : Evolution quasiment linéaire de l'épaisseur de la feuille d'or en fonction du temps. Epaisseur initiale de la feuille d'or modélisée égale à 13 µm.	50
Figure 1-44 : Vue de profil de deux tesselles accolées après passage entre les cylindres empreinteur et contre empreinteur. (a) Contraintes longitudinales σ_{xx} , (b) contraintes normales σ_{yy} et (c) contraintes de cisaillement σ_{xy} dans la feuille d'or.	51
Figure 1-45 : Evolution analytique et numérique de la contrainte longitudinale σ_{xx} en fonction de différentes épaisseurs initiales de feuille d'or.	52
Figure 1-46 : Représentation schématique de la configuration de rupture fragile de la feuille d'or.	52
Figure 1-47 : (a) Vue de profil de deux tesselles accolées après passage entre les cylindres empreinteur et contre empreinteur. Utilisation d'indenteurs usés. (b) zoom sur l'apparition de porosités à l'interface et (c) zoom sur la distribution du champ de vitesse.	53
Figure 1-48 : Micrographie au MEB en mode BSE de deux tesselles accolées en coupe transversale. Mise en évidence de cavités allongées dans la zone « coudée ».	54
Figure 1-49 : Vue de profil de deux tesselles accolées après passage entre les cylindres empreinteur et contre empreinteur. Utilisation d'indenteurs très pointus. (a) Contraintes longitudinales σ_{xx} , (b) absence de porosités à l'interface et (c) distribution du champ de vitesse.	55
Figure 1-50 : Spectre RBSp expérimental et simulé de la tesselle dorée.	57
Figure 1-51 : Comparaison des spectres RBSp simulés de la tesselle dorée avec l'option «feuille d'or compacte» et l'option «feuille d'or poreuse» .	58
Figure 1-52 : (a) Gradients de concentrations suivant la profondeur de l'or et de l'argent dans la tesselle dorée. (b) Zoom du (a).	59

Figure 1-53 : Profils de diffusion de l'or et de l'argent dans le verre supérieur de la tesselle dorée. Analyses RBSp.	60
Figure 2-1 : Spectre RBS d'un lustre islamique doré (Irak, IX ^{ème} siècle) [Jarjis, 1997].	69
Figure 2-2 : Micrographie au MET d'une section transversale d'un lustre doré (Perse, XIII ^{ème} siècle) [Kingery, 1986].	70
Figure 2-3 : Micrographie au MET d'une section transversale d'un lustre doré (Italie, XVI ^{ème} siècle) [Borgia, 2002].	71
Figure 2-4 : Vue d'ensemble des tessons lustrés provenant de Fustat. La barre blanche représente 1 cm.	72
Figure 2-5 : Vue à la loupe binoculaire des états de surface des lustres provenant de Fustat (a) n°119 et (b) n°123.	73
Figure 2-6 : Vue à la loupe binoculaire des états de surface des lustres provenant de Fustat (a) n°210 et (b) n°208.	74
Figure 2-7 : Vue à la loupe binoculaire de l'état de surface du lustre provenant de Fustat n°123.	74
Figure 2-8 : Vue à la loupe binoculaire de l'état de surface du lustre provenant de Fustat n°211.	74
Figure 2-9 : Micrographies optique en lumière polarisée réfléchie de la surface du lustre provenant de Fustat n°207.	75
Figure 2-10 : Micrographie au MEB en mode BSE de la surface du lustre provenant de Fustat n°207.	75
Figure 2-11 : Micrographie au MEB en mode BSE de la surface du lustre de Fustat n°207.	76
Figure 2-12 : Micrographie au MEB en mode SE de la surface du lustre de Fustat n°207. Même plage que la figure 2-11.	76
Figure 2-13 : Micrographie au MEB en mode BSE de la surface du lustre de Fustat n°208.	76
Figure 2-14 : (a) Image AFM en 3D sur une plage de 10×10 μm ² de la surface du lustre de Fustat n°207 et (b) profil issu d'une section de l'image AFM.	77
Figure 2-15 : (a) Image AFM en 3D sur une plage de 2×2 μm ² de la surface du lustre de Fustat n°207 et (b) profil issu d'une section de l'image AFM.	78
Figure 2-16 : Image AFM de la surface du lustre de Fustat n°207. Plage analysée de 10×10 μm ² .	78
Figure 2-17 : Micrographie au MEB en mode BSE sur une coupe transversale de la céramique glaçurée archéologique n°211.	80
Figure 2-18 : Spectre EDX mettant en évidence la présence de cuivre, d'argent et très probablement d'un composé à base d'ocre dans le lustre de Fustat n°211.	81
Figure 2-19 : Cartographie chimique réalisée en EDX sur la surface du lustre de Fustat n°207 montrant la distribution des atomes d'argent et de cuivre. L'analyse est effectuée sur l'ensemble de l'image obtenue en mode BSE.	82
Figure 2-20 : Spectres PIXE typiques obtenus sur la glaçure et sur le lustre de Fustat n°207.	83
Figure 2-21 : Spectres RBS expérimentaux et simulés des lustres de Fustat n°123, n°207, n°119 et n°209.	85
Figure 2-22 : Profils de concentrations suivant la profondeur du cuivre et de l'argent pour les lustres de Fustat n°123, n°207, n°119 et n°209. Analyses RBSα.	87
Figure 2-23 : Diagramme de diffraction X typique enregistré sur une glaçure de Fustat en mode θ/2θ. Mesure effectuée sur le tesson n°119.	89
Figure 2-24 : Diagrammes de diffraction X enregistrés sur le lustre de Fustat n°123 en incidence rasante à α=2° (bleu), 5° (rouge) et 10° (noir).	90
Figure 2-25 : Diagramme de diffraction X enregistré sur le lustre de Fustat n°119 en incidence rasante à α=5° (rouge). Comparaison avec le diagramme de diffraction de la glaçure (vert).	90
Figure 2-26 : Vue d'ensemble des tessons lustrés contemporains provenant de Grenade (a) n°1 et (b) n°2. La barre blanche représente 1 cm.	92
Figure 2-27 : Vue à la loupe binoculaire de l'état de surface du lustre contemporain n°1.	93

Figure 2-28 : Micrographies optique en lumière polarisée réfléchie de la surface du lustre contemporain n°2. _____	94
Figure 2-29 : Micrographie au MEB en mode BSE de la surface du lustre contemporain n°1. _____	94
Figure 2-30 : Micrographie au MEB en mode BSE de la surface du lustre contemporain n°1. _____	94
Figure 2-31 : Micrographie au MEB en mode BSE de la surface du lustre contemporain n°1. _____	95
Figure 2-32 : Micrographie au MEB en mode SE de la surface du lustre contemporain n°1. _____	95
Figure 2-33 : Micrographie au MEB HR de la surface du lustre contemporain n°1. _____	95
Figure 2-34 : Micrographie au MEB HR de la surface du lustre contemporain n°1. _____	95
Figure 2-35 : (a) Image AFM en 3D sur une plage de 10x10 μm^2 de la surface du lustre contemporain n°1 et (b) profil issu d'une section de l'image AFM. _____	96
Figure 2-36 : (a) Image AFM en 3D sur une plage de 2x2 μm^2 de la surface du lustre contemporain n°1 et (b) profil issu d'une section de l'image AFM. _____	96
Figure 2-37 : Micrographie au MEB en mode BSE sur une coupe transversale de la céramique glaçurée contemporaine n°2. _____	98
Figure 2-38 : Spectres RBS expérimentaux et simulés des lustres contemporains n°1 et n°2. _____	99
Figure 2-39 : Profils de concentrations suivant la profondeur du cuivre et de l'argent pour les couches de lustres contemporains n°1 et n°2. Analyses RBS α . _____	101
Figure 2-40 : Spectres ToF-SIMS des glaçures contemporaines n°1 et n°2 en ions positifs. m/z compris entre 59,5 et 71 Da. _____	102
Figure 2-41 : Spectres ToF-SIMS des glaçures contemporaines n°1 et n°2 en ions positifs. m/z compris entre 105,9 et 109,9 Da. _____	103
Figure 2-42 : Histogrammes des constituants élémentaires de l'extrême surface des lustres contemporains n°1 et n°2 (a) constituants majeurs et (b) constituants mineurs. Analyses effectuées par ToF-SIMS _	104
Figure 2-43 : Spectres ToF-SIMS du lustre contemporain n°1 en ions positifs. (a) m/z compris entre 115 et 140 Da et (b) m/z compris entre 195 et 220 Da. _____	104
Figure 2-44 : Spectre XPS complet du lustre contemporain n°2. _____	105
Figure 2-45 : Spectre XPS du lustre contemporain n°2. Fenêtre de l'argent Ag 3d _{5/2} . _____	106
Figure 2-46 : Spectre XPS du lustre contemporain n°2. Fenêtre du cuivre Cu 2p _{3/2} . _____	106
Figure 2-47 : Diagramme de diffraction X typique enregistré sur une glaçure contemporaine en mode $\theta/2\theta$. _____	107
Figure 2-48 : Diagramme de diffraction X enregistré sur le lustre contemporain n°1 en mode $\theta/2\theta$. _	108
Figure 2-49 : Diagrammes de diffraction X enregistrés sur le lustre contemporain n°1 en incidence rasante à $\alpha=2^\circ$ (bleu), 5° (rouge) et 10° (noir). _____	108
Figure 2-50 : Micrographie au MET de la structure du lustre contemporain n°2. _____	111
Figure 2-51 : Micrographie au MET de la structure à proximité de la surface du lustre contemporain n°2. _____	111
Figure 2-52 : Micrographie au MET de la structure à proximité de l'extrême surface du lustre contemporain n°2. _____	112
Figure 2-53 : Micrographie au MET de la structure à proximité de l'extrême surface du lustre contemporain n°2. _____	112
Figure 2-54 : Proportions de cuivre et d'argent dans les lustres contemporains et archéologiques. Analyses RBS α . _____	114
Figure 2-55 : Répartition spatiale du flux lumineux restitué avec les composantes spéculaire et diffuse [Sève, 1993]. _____	118
Figure 2-56 : Espace CIELAB : L*a*b*. D'après [Kowaliski, 1978]. _____	119
Figure 2-57 : Dispositif expérimental pour les mesures de spectro-photo-colorimétrie. _____	119
Figure 2-58 : Etendue du domaine visible dans le spectre électromagnétique. _____	120
Figure 2-59 : Répartition des coordonnées chromatiques (a*, b*) sur l'ensemble des lustres et des glaçures. _____	123
Figure 2-60 : Evolution du rapport atomique Ag/Cu en fonction de la coordonnée chromatique a* mesurée sur les lustres contemporains n°1 et 2 ainsi que sur les lustres archéologiques n°119, 123 et 207. _____	124

Figure 2-61 : Evolution du rapport atomique Ag/Cu en fonction de la coordonnée chromatique b^* mesurée sur les lustres contemporains n°1 et 2 ainsi que sur les lustres archéologiques n°119, 123 et 207.	125
Figure 2-62 : Spectres de réflectance diffuse du lustre contemporain n°2 et du lustre archéologique n°119.	126
Figure 2-63 : Spectres de réflectance diffuse du lustre contemporain n°2, du lustre archéologique n°119 et du cuivre pur poli .	127
Figure 2-64 : Spectres de réflectance diffuse des lustres archéologiques n°123, 209, 210, 211, 212, 207 et 119.	128
Figure 2-65 : Spectres de réflectance diffuse des glaçures archéologiques n°119, 123, 209, 210, 211, 212 et 207.	129
Figure 2-66 : Spectres de réflectance diffuse des glaçures contemporaines n°1 et 2.	129
Figure 2-67 : Spectres de réflectance diffuse du lustre et de la glaçure archéologique n°119 .	129