



**Amélioration de la lisibilité par les techniques d'imagerie et par  
la restauration d'étiquettes argentées ternies**

Etude appliquée aux étiquettes métallisées d'une collection de monnaies  
japonaises du Museum der Kulturen Basel

Mémoire présenté par :

Rais Manon

Pour l'obtention du

Master of Arts HES-SO in Conservation-restoration  
Orientation objets scientifiques, techniques et horlogers

Année académique 2014-2015

Remise du travail : *20.07.2015*

Jury : *26-27.08.2015*

Nombre de pages : *199*



Engagement

*« J'atteste que ce travail est le résultat de ma propre création et qu'il n'a été présenté à aucun autre jury que ce soit en partie ou entièrement. J'atteste également que dans ce texte toute affirmation qui n'est pas le fruit de ma réflexion personnelle est attribuée à sa source et que tout passage recopié d'une autre source est en outre placé entre guillemets. »*

Date et signature :

## Remerciements

Je tiens particulièrement à remercier toutes les personnes qui m'ont apporté leur aide et leur soutien durant la réalisation de ce mémoire.

Le Museum der Kulturen Basel dirigé par Dr Anna Schmid qui m'a accueilli dans son institution pour y effectuer ce stage de diplôme. Je remercie spécialement les collaborateurs du Museum der Kulturen Basel pour leurs accueils, leurs aides, leurs disponibilités, leurs encouragements et leurs conseils ; Claudia Geissmann, conservatrice-restauratrice, cheffe du département conservation-restauration du Musée et responsable de stage pour ses encouragements et ses corrections ; Maria Pol-Cometti, conservatrice-restauratrice et responsable de stage, Anne-Rose Bringel conservatrice-restauratrice, Beatrice Häny, collaboratrice temporaire du département conservation-restauration, Stephanie Lovasz, conservatrice et cheffe du département de l'Asie du sud, centrale et de l'est ainsi que Walter Brix, conservateur externe au Musée.

Tous mes remerciements à mon mentor Christophe Brandt, conservateur-restaurateur et directeur de l'Institut Suisse pour la Conservation de la photographie ; pour son suivi, ses encouragements, ses corrections et son aide tout au long de ce travail. Vincent Di Silvestro, responsable du département numérique à l'Institut qui a perfectionné mes connaissances dans le traitement informatique de l'image. Silvie Dubois, responsable du département conservation-restauration à l'Institut pour ses conseils.

Je remercie l'ensemble des membres du collègue des enseignants et particulièrement Tobias Schenkel, professeur chargé d'enseignement HES à la HE-Arc CR, conservateur-restaurateur spécialisé dans les objets scientifiques, techniques et horlogers et enseignant référent de ce diplôme pour ses conseils et son soutien durant ce travail.

Je tiens à chaleureusement remercier Markus Leuthard, directeur du Centre des Collections du Musée National Suisse et particulièrement Dr Katharina Schmidt-Ott, cheffe du département des objets archéologiques du Musée National Suisse, qui m'ont offert la possibilité de découvrir et de tester les traitements par plasma et qui m'ont soutenu dans cette démarche.

Merci également à :

Christian Binet, conservateur-restaurateur d'objets ethnographiques et professeur chargé d'enseignement HES à la HE-Arc CR, pour ses discussions sur la collection.

Dr Régis Bertholon, Professeur HES et responsable de la filière HE-Arc CR, pour ses conseils avisés durant ce mémoire.

Valentin Boissonnas, professeur chargé d'enseignement HES à la HE-Arc CR et conservateur-restaurateur d'objets métalliques qui m'a aiguillé sur ce projet et aidé dans sa réalisation.

Laura Brambilla, adjointe au département Ra&D de la HE-Arc CR, pour ses analyses IRFT et leurs interprétations.

Valentine Brodard, conservatrice-restauratrice d'objets archéologiques et ethnographiques et assistante à la He-Arc CR, pour ses conseils, sa présence et ses corrections.

Patrizia Bruno, adjointe cheffe du secteur public de la Bibliothèque cantonale et universitaire de Fribourg, pour sa disponibilité et son aide à la numérisation des objets par le scanner à livre.

Anne Cuenat, bibliothécaire de la HE-Arc CR, pour sa compétence et sa disponibilité.

Dr Christian Degrigny, enseignant-chercheur à la HE-Arc CR pour ses conseils sur les méthodes d'analyses et pour son aide à leur interprétation.

Carmer Effner, conservatrice-restauratrice de papier et enseignante à la Haute Ecole des arts de Berne, pour son aide dans l'identification des matériaux

Anouk Gerhig, conservatrice-restauratrice de peintures et enseignant à la HE-Arc CR pour ses conseils d'identification des matériaux.

Julien Glauser, conservateur adjoint du Musée d'Ethnographie de Neuchâtel, pour m'avoir permis de participer à un atelier sur les collections chinoises, japonaises et coréennes.

Eva Grandjean, conservatrice-restauratrice spécialisée en papier, pour les informations qu'elle m'a donné concernant l'effet du vide sur le papier.

Claire Illouz, conservatrice-restauratrice spécialisée en papier, pour les informations qu'elle m'a transmises sur les papiers et les objets japonais.

Lyce Jankowski, conservatrice et chercheuse au Worcester College/ Ashmolean Museum of Art and Archaeology University of Oxford, qui m'a transmis de précieuses informations quant à sa collection d'imitations de monnaies japonaises similaires à celle de Bâle.

Romain Jeanneret, conservateur-restaurateur d'objets scientifiques, techniques et horlogers et assistant au département Ra&D de la HE-Arc CR pour ces conseils et le temps qu'il m'a accordé pour les tests avec le Pleco.

Amalia, Jeannottat, nurse et traductrice, pour la traduction du résumé en allemand.

Eléonore Kissel, conservatrice-restauratrice spécialisée en papier, pour les renseignements transmis sur le papier.

Claude Laroque Kucharek, maître de conférences à l'université Paris 1 Panthéon Sorbonne, pour son avis quant à l'identification des papiers.

Henri Kerlen, traducteur chinois et japonais ancien, qui a bien accepté de traduire plusieurs étiquettes de la collection de monnaies japonaises du Museum der Kulturen Basel.

Olivier Masson, conservateur-restaurateur spécialisé en papier, pour ses conseils.

Elke Mentzel, conservatrice-restauratrice spécialisée en papier et enseignante à la Haute Ecole des arts de Berne, pour son aide dans l'identification des matériaux.

Mathias Müller, chef du secteur public de la Bibliothèque cantonale et universitaire de Fribourg, pour sa disponibilité et la numérisation des objets avec le scanner à livre.

Isabelle Lambert, conservatrice-restauratrice spécialisée papier, pour son intérêt et ses encouragements dans l'étude de cette problématique.

Valérie Lee Gouet, conservatrice-restauratrice spécialisée en papier, pour les informations qu'elle m'a données sur les papiers et les collections japonaises.

Gilles Perret, conservateur du cabinet de numismatique du Musée d'Art et d'Histoire de Neuchâtel, qui m'a permis d'observer sa collection de monnaies japonaises.

Stephan Ramseyer, collaborateur technique en microscope et microanalyse à l'Institut des Microtechnologies Appliquées (IMA) de la HE-Arc Ingénierie pour sa disponibilité et le temps qu'il a consacré aux analyses des matériaux.

Christoph Richter, photographe et enseignant à la Haute Ecole des arts de Berne, qui m'a appris à utiliser et prêté le matériel de photographie infrarouge de l'école.

Julie Schröter, conservatrice-restauratrice d'objets métalliques et assistante au département Ra&D de la HE-Arc CR, pour ses conseils.

Hans Bruno Thomsen, enseignant à l'université de Zurich, pour son enthousiasme et les informations qu'il m'a transmises sur la collection de monnaies japonaises du Museum der Kulturen Basel.

Karin von Lerber, conservatrice-restauratrice spécialisée en papier, pour son aide.

Je remercie également tous mes enseignants HE-Arc CR qui m'ont formé durant ces cinq années de formation.

Merci à toutes mes collègues de classe pour ces cinq années de travail commun et tous les bons moments partagés.

Enfin, je remercie mes amis et toute ma famille pour leur soutien sans pareil tout au long de mes études ; Raoul, Charlotte, Mathias ; Dominique et Angéline pour leur relecture et la traduction. Liliane Charmillot, Ginette et Walter Roth et Jacqueline et Walter Rickli pour leur soutien.

## TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS .....	1
RÉSUMÉ.....	7
ZUSAMMENFASSUNG.....	9
INTRODUCTION GÉNÉRALE .....	10
PROBLÉMATIQUE DE CONSERVATION.....	11
CHAPITRE 1 : CONTEXTUALISATION DE LA COLLECTION ET EXAMEN MATÉRIEL DES ÉTIQUETTES	12
1. Présentation générale de la collection.....	12
1.1 Monnaies japonaises.....	14
1.1.1 Résumé historique .....	14
1.1.2 Les collections d'imitations de monnaies japonaises .....	16
1.2 Étiquettes métallisées.....	19
1.2.1 Dimensions des étiquettes métallisées .....	19
1.2.2 Traduction d'une étiquette lisible .....	20
1.3 Valeurs culturelles des étiquettes explicatives.....	21
2. Présentation et description matérielle des étiquettes .....	23
2.1 Stratigraphie d'une étiquette.....	23
2.2 Éléments constitutifs des étiquettes.....	23
2.2.1 Papier .....	23
2.2.2 Couche de préparation.....	25
2.2.3 Couche métallique .....	27
2.2.4 Encre .....	31
2.2.5 Couche de protection.....	32
2.3 Synthèse stratigraphique .....	33
2.4 Fabrication des étiquettes .....	33
CHAPITRE 2 : EXAMEN DIAGNOSTIQUE.....	34
1. Constat d'état .....	34
2.1 Couche métallique.....	34
1.1.1 Altérations mécaniques .....	34
1.1.2 Altérations chimiques.....	36
2.2 Encre.....	39
1.2.1 Altérations mécaniques .....	39
2. Diagnostic .....	40
2.1 Cause des altérations mécaniques de la couche métallique .....	40
2.2 Cause des altérations chimique de la couche métallique .....	40
2.2.1 Approfondissement du phénomène de ternissement de l'argent .....	41
2.2.2 Conséquence sur l'encre et causes de ces altérations.....	43
2.3 Pronostic .....	43
2.4 Objectifs des projets de traitements .....	44
CHAPITRE 3 : MÉTHODES D'IMAGERIE ET TRAITEMENT INFORMATIQUE DE L'IMAGE.....	45
1. Présentation des méthodes d'imagerie adoptées.....	45
2. Numérisation 2D par le scanner à livre.....	45
2.1 Principe de la numérisation.....	46
2.2 Matériels et installation.....	46
2.3 Image obtenue par le scanner à livre .....	47
3. Photographie numérique professionnelle .....	47

3.1	Matériels et prises de vue .....	48
3.2	Image obtenue par la photographie numérique avec un appareillage professionnel.....	49
3.3	Comparaisons entre la numérisation 2D par le scanner à livre et la photographie numérique professionnelle .....	49
3.3.1	Choix d'une des méthodes pour le traitement informatique de l'image .....	51
3.3.2	Traitement informatique de l'image pour la méthode d'imagerie sélectionnée.....	51
4.	Photographie infrarouge.....	53
1.4.1	Principe théorique.....	53
1.4.2	Matériels et prises de vues .....	54
1.4.3	Image obtenue avec la photographie IR.....	55
CHAPITRE 4 : RECHERCHE APPLIQUÉE DE NETTOYAGE DU TERNISSEMENT SUR FEUILLES D'ARGENT .....		57
1.	Projet de recherche d'une méthode de nettoyage de l'argent sur les étiquettes explicatives .....	57
1.1	Présentation des techniques de nettoyage de l'argent.....	57
1.2	Choix des méthodes de traitement .....	58
1.3	Méthodologie .....	59
2.	Elaboration d'éprouvettes .....	59
2.1	Choix des matériaux .....	59
2.2	Fabrication des éprouvettes .....	61
2.3	Ternissement accéléré des éprouvettes .....	62
2.4	Représentativité des éprouvettes.....	63
3.	Réduction au plasma d'hydrogène.....	63
3.1	Description du plasma et utilisations.....	64
3.2	Principe de réduction des produits de corrosion de l'argent dans un plasma d'hydrogène au MNS .....	64
3.3	Installation et paramètres de traitement au MNS.....	65
3.4	Effets de la température et du vide sur les éprouvettes .....	66
3.5	Test de traitement au plasma d'hydrogène .....	67
3.5.1	Objectifs .....	67
3.5.2	Préparation .....	67
3.5.3	Paramètres de traitement et test de traitement .....	67
3.5.4	Résultats.....	68
3.6	Discussion sur l'application aux étiquettes de la collection.....	74
3.7	Test de traitement sur une étiquette de la collection .....	74
3.7.1	Choix de l'étiquette.....	74
3.7.2	Examen diagnostique de l'étiquette.....	75
3.7.3	Tests préliminaires et préparation.....	77
3.7.4	Paramètres de traitement et test de traitement .....	78
3.7.5	Résultats.....	78
RECOMMANDATIONS DE CONSERVATION .....		83
SYNTHÈSE ET DISCUSSION .....		84
CONCLUSION GÉNÉRALE .....		86
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....		87
LISTE DES FIGURES .....		94
LISTE DES TABLEAUX.....		101
LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SIGLES .....		102
GLOSSAIRE.....		103

ANNEXES .....	105
ANNEXE 1 : Présentation générale de la collection du mkb .....	106
ANNEXE 2 : Identification des matériaux constitutifs des monnaies par fluorescence de rayons x portable (XRF) .....	111
ANNEXE 3 : Traduction des étiquettes lisibles d'un panneau .....	126
ANNEXE 4 : Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (irtf), le 17 et le 26 mars 2015.....	129
ANNEXE 5 : Microscope électronique à balayage couplé à une spectroscopie en dispersion d'énergie (meb-sde), le 18 mars 2015 .....	144
ANNEXE 6 : Présentation des six panneaux sélectionnés pour le constat d'état et du relevé des altérations des étiquettes .....	155
ANNEXE 7 : Détection des polluants soufrés .....	161
ANNEXE 8 : Explications des traitements informatiques de l'image par le logiciel Adobe® Photoshop® CS6 .....	164
ANNEXE 9 : Résultat du traitement informatique de l'image sur un panneau de la collection .....	167
ANNEXE 10 : Photographies infrarouge d'un panneau de la collection .....	170
ANNEXE 11 : Test de nettoyage du ternissement sur les éprouvettes avec le « pleco ».....	172
ANNEXE 12 : Test de détermination d'une température maximale sécuritaire pour les éprouvettes en prévision du traitement au plasma d'hydrogène.....	180
ANNEXE 13 : Suivi des paramètres de traitement au plasma sur les éprouvettes .....	183
ANNEXE 14 : Détails des résultats des tests de traitement au plasma d'hydrogène sur les éprouvettes .....	185
ANNEXE 15 : Test de protection de l'encre rouge de l'étiquette durant le traitement au plasma d'hydrogène.....	196
ANNEXE 17 : Liste des fournisseurs .....	198
ANNEXE 18 : Lien pour les fiches de données de sécurité.....	199

## Résumé

Ce mémoire présente l'étude réalisée sur une collection de monnaies japonaises appartenant au Museum der Kulturen Basel. Après avoir constaté des altérations singulières et prononcées sur ces pièces, le musée a demandé à ce qu'un travail de recherche soit mené. L'objectif principal tenait à identifier la nature des matériaux, leurs altérations ainsi que d'en déterminer l'origine et d'évaluer les méthodes pouvant être mises en œuvre afin de conserver la collection dans les meilleures conditions en minimisant les risques d'évolution des altérations.

Les monnaies sont accompagnées d'étiquettes explicatives recouvertes d'une couche métallique sur laquelle sont tracés des idéogrammes à l'encre noire. Monnaies et étiquettes sont assemblées dans des panneaux en bois vitrés. La couche métallique en argent recouvrant les étiquettes développe des phénomènes de ternissement réduisant ainsi la lisibilité de leur contenu.

Le mémoire examine la problématique du ternissement de l'argent sur les étiquettes en procédant au préalable à un examen matériel suivi d'un examen diagnostique. Ces étapes préliminaires débouchent sur deux projets de traitement visant tous deux à améliorer la lisibilité des écritures et par conséquent la compréhension de l'objet.

Le premier projet explore les méthodes d'imagerie comme la numérisation 2D, la photographie numérique professionnelle et la photographie infrarouge. Ces techniques n'offrent pas un résultat directement visible sur l'objet muséal mais produisent une image numérique de haute qualité. Dès lors, le contenu des étiquettes métallisées est conservé et leur forme est respectée. Ainsi, l'image numérique obtenue tend à être parfaitement proportionnelle à l'objet. La photographie infrarouge ainsi que le traitement informatique de l'image permettent d'augmenter les contrastes entre l'écriture et le support métallique. Ce champ d'action offre des résultats très intéressants en termes de rendu de l'image et de documentation du contenu.

Le second projet vise à l'amélioration de la lisibilité des écritures par traitement de restauration. Il s'agit de parvenir à réduire le ternissement de l'argent sur les étiquettes métallisées. Cette problématique est contraignante du fait de la fragilité liée à l'épaisseur de la couche métallique et de son support en papier qui exclut tout apport important de liquide sur la surface de l'objet. Néanmoins, il existe des méthodes de nettoyage du ternissement de l'argent peu conventionnelles comme les méthodes plasma. Elles sont effectuées en phase gazeuse, où le ternissement est retiré grâce à l'action d'un gaz d'hydrogène ionisé. Le travail évalue la faisabilité de ce traitement en le testant sur des éprouvettes représentatives des étiquettes de la collection. Ces tests se sont révélés très satisfaisants, dès lors, la méthode a été appliquée sur une étiquette de la collection.

Ces deux projets ont été évalués afin de tenter d'établir la marche à suivre la plus adaptée pour conserver et augmenter la lisibilité des étiquettes de cette collection de monnaies japonaises.

## Summary

This master's dissertation presents the analysis of a Japanese coins collection kept at the Museum der Kulturen Basel. Having observed some particular alterations on the items, the conservators of the Museum asked for an in-depth research work to be undertaken on this phenomenon. In this way the purpose of the study involves identifying the nature of materials and their alterations, finding their causes as well as developing methods to preserve the collection in the best conditions without risk of future degradations.

Coins are accompanied with explanatory labels covered with metal coating on which Japanese ideograms are inscribed in black ink. Coins and labels are displayed in wooden glazed panels. The silver metal coating covering the labels has tarnished and therefore makes the writings less readable. The dissertation analyses the silver tarnishing issues on the explanatory labels by conducting a material examination of these items followed by a diagnostic examination. These first steps lead to two treatment projects in order to improve the writing readability and thus the understanding of the collection.

The first issue investigates imaging methods in order to meet the objectives set up by the Museum's conservators. 2D scanning, digital professional photography and infrared photography are used for this first analysis. These techniques do not provide results directly visible on objects and produce a digital image of high quality. Furthermore, these methods not only make it possible to conserve metal labels content but also maintain their shape. In fact digital imagery supplies a perfect proportional image of the metal labels. Infrared photography together with digital image processing offer better visual contrasts between the writing and the metal support. These different approaches give very valuable results in terms of image finish and of its enhancement.

The second objective of this research study wishes to improve the readability of the writings by using a restorative treatment. Its aim is to remove the silver tarnishing from metal labels. Due to the fragility of the metal coating and to its paper support, which excludes an important supply of liquid on the surface of the item, this issue is more problematic. However there are less conventional cleaning methods of silver tarnishing that have been proved to be very successful. Plasma methods can be used for instance in gas phase, during which the tarnishing is removed through the effect of ionised gas. The dissertation assessed the feasibility of this treatment by testing it on representative samples of the metal labels. As the tests were quite convincing, this method has been applied on one label of the collection.

Finally, this dissertation considers both results issues. By assessing them, it has tried to establish the more suitable approach in order to conserve and improve the readability of the explanatory labels of this Japanese coins collection.

## Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der japanischen Münzensammlung des Museums der Kulturen Basel. Da an diesen Objekten sehr interessante Veränderungen festgestellt wurden, gab das Museum eine Investigationsarbeit in Auftrag, mit dem Ziel, die Zusammensetzung der Materialien, ihre Veränderungen und deren Ursachen festzustellen und ebenso die in Frage kommenden Methoden zu evaluieren, die angewandt werden könnten um die Sammlung unter den besten Bedingungen und ohne Risiko einer späteren Alteration konservieren zu können.

Neben jeder Münze befindet sich ein erklärendes Schild, das mit einer metallenen Schicht überzogen und mit einem Ideogramm in schwarzer Tinte beschriftet ist. Die Münzen sowie die Schilder befinden sich in hölzernen Glasvitrinen. Die Silberschicht, welche die Schilder überzieht, entwickelt eine Trübung und vermindert somit die Leserlichkeit des Textes. Diese Arbeit analysiert die Problematik der Trübung des Silbers auf den Schildern mittels einer Untersuchung des Materials und folgender Diagnostik. Aus diesen Vorarbeiten folgen zwei Behandlungsvorschläge, welche beide zum Ziel haben, die Leserlichkeit der Schilder und somit das Verständnis der ausgestellten Objekte zu verbessern.

Das erste Projekt untersucht die Bildgebungsmethoden die angewendet werden, um diese Ziele zu erreichen. Dazu verwendet man das 2D Scanning, die Digitalphotographie mit professionellen Geräten und die Infrarotphotographie. Diese Techniken zeigen kein direkt ersichtliches Ergebnis auf dem ausgestellten Objekt, erzeugen jedoch ein digitales Bild. Mit dieser Methode wird der Inhalt der metallisierten Schilder bewahrt und versucht, deren ursprüngliche Form zu respektieren. Das digitale Bild neigt somit zu perfekter Proportionalität mit dem Objekt. Die Infrarotphotographie sowie die computertechnische Verarbeitung des Bildes ermöglichen es, den Kontrast zwischen Schrift und metallisiertem Schild zu erhöhen. Dieser Ansatz bietet sehr interessante Ergebnisse in der Wiedergabe und Verbesserung des Bildes.

Der zweite Behandlungsvorschlag hat zum Ziel, die Leserlichkeit der Schilder mittels der Restaurationsbehandlungen zu erhöhen. Es geht darum, die Trübung des Silbers auf den metallisierten Schildern zu entfernen. Dies ist aus folgenden Gründen heikel und problematisch: die feine Metallschicht ist auf einer Papierunterlage aufgetragen, welche es ausschliesst, während der Behandlung eine grössere Menge Flüssigkeit auf die Oberfläche des Objektes aufzutragen. Jedoch, die Plasmamethoden werden in der Gasphase angewendet, wobei die Trübung entfernt wird dank der Einwirkung eines ionisierten Wasserstoffgases. Die vorliegende Arbeit evaluiert die Anwendbarkeit dieser Methode indem sie sie auf repräsentativen Mustern von Schildern der Sammlung getestet hat. Diese Tests haben sich als sehr befriedigend erwiesen, und die Methode wird somit für ein Schild der Sammlung angewendet. In dieser Arbeit soll über die beiden Methoden reflektiert werden. Der Versuch, sie zu evaluieren soll es ermöglichen, den geeignetsten Weg zu finden um die Erklärungsschilder dieser japanischen Münzensammlung zu erhalten und deren Lesbarkeit zu verbessern.

## Introduction générale

Le ternissement de l'argent est une altération bien étudiée dans le domaine de la conservation-restauration. Pourtant, lorsque ce phénomène concerne de l'argent appliqué sur un support papier, la documentation spécialisée est moins courante. La présente étude vise à investiguer cette problématique au travers des étiquettes métallisées d'une collection de monnaies japonaises.

La collection étudiée est conservée au Museum der Kulturen Basel (MKB)<sup>1</sup>. Il s'agit d'un ensemble de casiers en bois contenant des imitations d'anciennes monnaies japonaises. Les informations descriptives de chaque pièce sont calligraphiées en japonais sur des étiquettes en papier. Ces dernières sont recouvertes d'une fine couche métallique de couleur argentée ou dorée et présentent une altération semblable à un ternissement qui réduit la lisibilité des écritures.

Le Musée désire connaître les moyens pouvant être mis en œuvre dans le but de conserver la collection en minimisant les risques d'altération des étiquettes et des monnaies. Il souhaite également un protocole définissant les méthodes de conservation des inscriptions sur les étiquettes.

En accord avec Maria Pol-Cometti, conservatrice-restauratrice du MKB, l'étude se concentre plus particulièrement sur le phénomène d'altération apparaissant très nettement sur les étiquettes métallisées. Le but d'un travail de fin d'étude est d'explorer une problématique de conservation complexe et originale. Le phénomène d'altération des étiquettes explicatives est particulièrement intéressant car il intervient sur un objet composite constitué de papier et de métal. Le ternissement du métal sur un support papier est connu en conservation d'arts graphiques, avec par exemple les enluminures. Cependant, peu d'études y font référence en raison des contraintes que l'objet présente : la finesse de la couche métallique sur un support en papier. Il est donc intéressant d'aborder cette problématique en tentant de chercher des moyens visant à améliorer la lisibilité des écritures.

Les objectifs du travail sont l'identification de la nature des matériaux constitutifs des étiquettes, la description, la compréhension et l'évolution des phénomènes d'altérations de la surface métallique des étiquettes ainsi que l'impact des dégradations sur les valeurs culturelles.

La deuxième partie du mémoire consiste à rechercher des méthodes permettant d'améliorer la lecture des écritures sur les étiquettes selon deux champs d'action : les méthodes d'imagerie ainsi que les traitements d'image qui en découlent et les traitements de restauration.

La première manière d'améliorer la lecture des écritures utilise la documentation, soit les méthodes d'imagerie. En plus de rendre les écritures plus lisibles, l'objectif principal de cette méthodologie est d'obtenir une reproduction exacte des étiquettes afin de conserver leur contenu et leurs formes intrinsèques. De cette manière, le MKB a la possibilité, à partir des photographies numériques, de reproduire une image améliorée des étiquettes. Les méthodes d'imageries étudiées sont la photographie, la numérisation 2D et la photographie infrarouge. La photographie et la numérisation 2D

---

<sup>1</sup> Les abréviations sont définies à la première occurrence. La liste complète se trouve en p.102.

sont comparées au niveau de leur rendu proportionnel et représentatif de l'image. A ces différentes techniques s'ajoute un traitement informatique par le logiciel Adobe® Photoshop® CS6 qui permet d'améliorer la lecture des écritures.

La deuxième manière d'aborder cette problématique est l'étude des différentes méthodes de nettoyage de l'argent et l'applicabilité de celles-ci sur les étiquettes de la collection. Des éprouvettes\*<sup>2</sup> ternies artificiellement servent de support aux tests de nettoyage. Si la recherche offre des résultats viables, un essai sera effectué sur une étiquette de la collection afin d'en valider la méthode.

Enfin, le dernier objectif du travail est de proposer des solutions de conservation préventive afin d'assurer une bonne conservation des étiquettes et de la collection.

### Problématique de conservation

La problématique de conservation identifiée sur les étiquettes métallisées de la collection est celle du ternissement de l'argent. Il n'est pas rare d'observer ce phénomène sur un support papier, notamment dans les objets d'art asiatique (fig.1). En effet, cette dégradation est connue mais peu étudiée en restauration en raison de la fragilité de l'argent en fine couche. Ce phénomène est problématique car il nuit à la lisibilité de l'œuvre et induit une perte d'information.

Dans son travail de fin d'études en conservation-restoration, Axelle Deleau<sup>3</sup> étudie le sujet, mais ne présente pas des méthodes de réduction de l'argent à cause de l'état détérioré des miniatures iraniennes qu'elle étudiait.

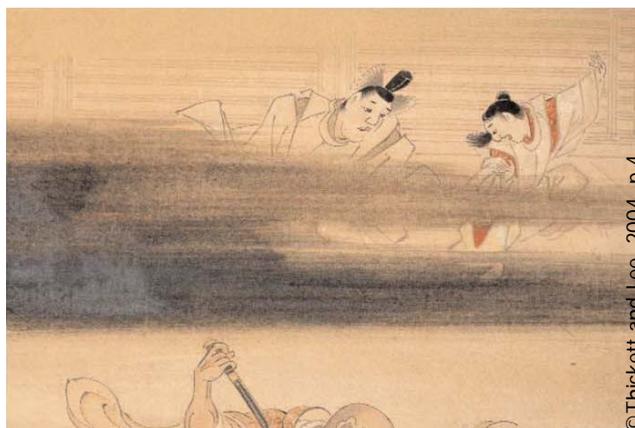


Figure 1 : Détail d'un rouleau de Matabei montrant le ternissement de l'argent (JA 1946-09032, Jap PTG Add 194. Thickett and Lee, 2004, p.4).

Les enjeux de ce mémoire consistent à investiguer cette problématique touchant les étiquettes métallisées d'une collection de monnaies japonaises ainsi que de chercher et tester des solutions de traitement peu conventionnelles. De cette manière, une réponse pratique pourra être formulée quant à la possibilité ou non de traiter l'argent sur un support papier.

---

<sup>2</sup> Les termes suivis d'un astérisque sont définis à la première occurrence dans le glossaire p.103.

<sup>3</sup> Delau, 2003.

## CHAPITRE 1 : Contextualisation de la collection et examen matériel des étiquettes

Toute d'abord, ce chapitre décrit la collection dans sa globalité, la replace dans le contexte de l'histoire monétaire japonaise et la compare avec des collections analogues. Suit, l'examen des étiquettes explicatives qui vise à répondre à plusieurs interrogations concernant principalement l'aspect et la nature de leur couche métallique.

### 1. Présentation générale de la collection

La collection est conservée au MKB depuis 1894. Il s'agit d'un ensemble de trente-huit casiers contenant des imitations d'anciennes monnaies japonaises. Les panneaux sont constitués d'une planche en bois massif servant de support et sont cerclés d'un cadre en bois (fig.2). Ces deux éléments sont assemblés par deux lames en bois. Un textile en velours de couleur brun foncé est maintenu mécaniquement et ponctuellement avec un adhésif sur la planche de fond. L'intérieur du cadre est serti de baguettes en bois recouvertes d'une peinture de couleur dorée.

Les panneaux sont protégés par une vitre reposant sur les baguettes et maintenue par des crochets métalliques insérés dans le cadre en bois. Les monnaies sont fixées mécaniquement sur le textile et sur la planche en bois.

Les informations descriptives de chaque pièce sont inscrites en japonais à l'encre noire sur des étiquettes en papier métallisées de couleur argentée à dorée. Les étiquettes sont collées sur



Figure 2 : Exemple d'un panneau du MKB de la collection de monnaies japonaises. IIId 902.01.

le textile à la droite des pièces de monnaie. Hormis une exception, tous les panneaux sont pourvus d'une étiquette de titre. Chaque panneau contient entre six et vingt-cinq monnaies et autant d'étiquettes<sup>4</sup>.

La collection est représentative de monnaies émises au Japon entre les VII<sup>e</sup> et XIX<sup>e</sup> siècles. Outre les informations monétiques présentées, les panneaux révèlent des renseignements relatifs aux matières premières, aux procédés de fabrication ainsi qu'à des exemples de porte-monnaie contenant de la poudre d'or.

Le style de cette collection est à la fois européen dans la présentation et japonais dans le contenu. En effet, selon plusieurs spécialistes<sup>5</sup>, le style du montage en panneau, l'utilisation du velours et des baguettes en bois peintes ne sont pas représentatifs d'un style asiatique. Il semble que le montage soit

<sup>4</sup> Cf. Annexe 1 : Présentation générale de la collection du MKB, p.106.

<sup>5</sup> Informations transmises oralement et par e-mail par Stephanie Lovasz, cheffe du département de l'Asie du sud, central et est du MKB et Christian Binet, conservateur-restaurateur d'objets ethnographiques et enseignant à la HE-Arc CR.

plus à attribuer à une disposition européenne. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cet arrangement ; soit le contenu des panneaux a été réuni au Japon puis l'assemblage a eu lieu en Europe, soit l'ensemble a été fabriqué au Japon par des Européens ou des Japonais pour le marché européen.

Ces objets furent légués au MKB en 1894 par Johann Rudolf Merian-Zäslin (fig.3). Ce donateur bâlois a vécu environ vingt ans au Japon où il était marchand de 1874 à 1893. Son intérêt pour la culture nipponne l'a amené à collectionner des objets lors de son séjour. Rentré définitivement à Bâle, il devient chef du département de l'Asie de l'Est de ce qui est actuellement le MKB de 1900 à 1905. Ce personnage était très actif dans la cité rhénane, il fut entre autre membre du Grand Conseil de la Ville<sup>6</sup>.

Après sa mort, sa fille Julie Hermine Kiku Merian donna en cadeau une partie de la collection privée de son père au MKB et notamment des collections de monnaies chinoises<sup>7</sup>.

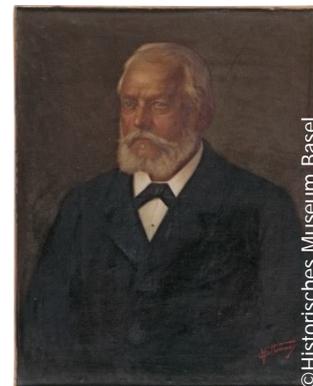


Figure 3 : Portrait de Johann Rudolf Merian-Zäslin, donateur de la collection.

La collection était stockée dans les dépôts non climatisés du MKB jusqu'à leur déplacement en 2011 dans les nouvelles réserves du Musée. Les conditions de conservation sont d'environ 50%  $\pm$ 5% par jour d'humidité relative et la température se situe entre 19°C  $\pm$ 2°C<sup>8</sup>. Les objets sont conservés à plat, sur les tiroirs d'une armoire Compactus<sup>TM</sup> recouverts de fine mousse en polyéthylène (fig.4).



Figure 4 : Conservation actuelle des objets dans les Compactus<sup>TM</sup>.

---

<sup>6</sup> Johann Rudolf Merian-Zäslin, [En ligne].

<sup>7</sup> Informations provenant de la base de données du MKB. Renseignements transmis par Stephanie Lovasz, dans un e-mail daté du 2 septembre 2014.

<sup>8</sup> Selon les mesures relevées par le MKB.

## 1.1 Monnaies japonaises

La collection est majoritairement constituée d'imitations de monnaies japonaises, voici quelques éléments concernant l'histoire monétaire japonaise et les collections d'imitations de ce type.

### 1.1.1 Résumé historique

L'histoire monétaire japonaise connaît cinq grandes périodes : les temps anciens (VII<sup>e</sup>-XI<sup>e</sup>), l'époque médiévale (XII<sup>e</sup>-XVI<sup>e</sup>), le prémoderne (XVII<sup>e</sup>-XVIII<sup>e</sup>), le moderne (XVIII<sup>e</sup>-XIX<sup>e</sup>) et le XX<sup>e</sup> siècle.

Il a longtemps été pensé à tort que les premières monnaies produites au Japon sont les *Wado Kaichini* datant de 708. Fabriquées sur un modèle chinois de pièces du début du VII<sup>e</sup> siècle, les *Wado Kaichini* sont des monnaies en cuivre de forme circulaire, perforées au centre par un trou carré et possédant quatre inscriptions<sup>9</sup> (fig.5).



Figure 5 : Imitations de *Wado Kaichini* du MKB. Panneau IId 902.03.

Les récentes découvertes démontrent que les *Wado Kaichini* ne sont pas les premières monnaies japonaises. En effet, la production gouvernementale de monnaie débute au Japon à la fin du XII<sup>e</sup> siècle avec des monnaies circulaires en argent sans inscription, les *Mumon-ginsen* et les *Fuhonsen* qui sont elles, en cuivre<sup>10</sup> (fig.6-7).



Figure 6 : Premières monnaies japonaises.



Figure 7 : Probable imitations de *Mumon-ginsen* de la collection du MKB. IId 902.01.

De 708 jusqu'en 958, douze différents types de monnaie en cuivre dont les *Wado Kaichini* sont produits au Japon d'après le modèle chinois. Le Japon a recours au savoir-faire des Chinois afin de fabriquer des monnaies en cuivre en suivant leur style<sup>11</sup>. Le prix de ces monnaies était plus élevé que celui du métal constitutif, ainsi la fabrication et la circulation de fausses monnaies débutèrent au Japon<sup>12</sup>.

<sup>9</sup> Sakuraki, 2010, p.18.

<sup>10</sup> Ibidem, p.17.

<sup>11</sup> Villaret, 1892, p.130. Notamment les cash, monnaies circulaires perforées au centre. Takekawa, 1981, p.16.

<sup>12</sup> Sakuraki, 2010, p.18.

Entre le VIII<sup>e</sup> et la seconde moitié du X<sup>e</sup> siècle, le Japon connaît des périodes de troubles politiques qui ont des répercussions sur le système monétaire. Effectivement, avec le renvoi des artisans chinois et l'arrêt de l'exploitation métallifère, aucune émission régulière n'est recensée sur une période de 150 ans<sup>13</sup>. Durant cette époque, le commerce s'effectue avec les monnaies existantes ainsi qu'avec des pépites et poudre d'or (fig.8). Le Japon retourne également aux moyens d'échanges traditionnels tels que le riz, la soie, le chanvre et les vêtements<sup>14</sup>.



Figure 8 : Panneau du MKB illustrant la monnaie sous forme de pépité et de poudre d'or dans des contenants. Iid 0902.28.

Durant la seconde moitié du XII<sup>e</sup> siècle, la nécessité d'échanges commerciaux entraîne le Japon à importer divers types de monnaie en cuivre de Chine<sup>15</sup>.

La fin de cette époque troublée s'achève sous l'influence de personnalités qui tentèrent d'unifier le Japon et par conséquent son système monétaire<sup>16</sup>. Celui-ci est complètement réorganisé vers 1587 : les émissions de pièces d'or, d'argent et de cuivre se font sous ordre du gouvernement de Tokugawa



Figure 9 : La pièce encadrée en rouge de ce panneau du MKB est une imitation de *Sekishu-gin*. Iid 902.38.

Shogunate et les pièces chinoises sont interdites dans le pays. Des monnaies en or et en argent sont confectionnées pour les transactions lourdes, il s'agit des pièces en argent *Sekishu-gin* et les monnaies en or *Koshu-kin* et des *Tensho Oban* datant de la fin du XVI<sup>e</sup> siècle notamment<sup>17</sup> (fig.9). Toutefois, en raison de leur valeur importante, ces pièces d'or et d'argent étaient utilisées également comme cadeau, souvenirs ou récompenses<sup>18</sup>.

Au XVII<sup>e</sup> siècle, les monnaies sous forme de papier font leur apparition au Japon. Au XVIII<sup>e</sup> siècle, le gouvernement continue la production de pièces de monnaies en or et en argent afin de corriger la situation financière du pays, ce qui conduira à une situation d'inflation. Pour y faire face, des refontes d'or ont lieu afin d'améliorer la pureté du métal (notamment avec les monnaies *Shotoku Koban* et *Kyoho*

<sup>13</sup> Takekawa, 1981, p.16.

<sup>14</sup> Sakuraki, 2010, p.18-19.

<sup>15</sup> Ibidem.

<sup>16</sup> Villaret, 1892, p.135.

<sup>17</sup> Medieval Times, [En ligne].

<sup>18</sup> Early Modern Times (1), [En ligne].

*Koban*) (fig.10-11). Ce phénomène a pour conséquence une réduction des monnaies en circulation et une stagnation de l'économie.



Figure 10 : Exemple de monnaies en or Shotoku et Kyoho Koban.

Figure 11 : Imitations de ces monnaies dans les panneaux du MKB. IId 902.12.

Le gouvernement de Tokugawa Shogunate parvient à équilibrer la situation économique du pays au milieu du XVIII<sup>e</sup> siècle<sup>19</sup>. Il continue l'émission de monnaies en argent et en or jusqu'à la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle. Les échanges internationaux conduisent le Japon à exporter beaucoup d'or du pays ce qui provoque à nouveau une inflation<sup>20</sup>. Le système monétaire établi s'achève vers 1868 avec la restauration et l'avènement de l'ère Meiji qui supprime les monnaies typiquement japonaises pour produire des pièces plus proches d'un modèle occidental<sup>21</sup>, ceci également dans le but de favoriser équitablement les échanges internationaux. Le développement de l'argent sous forme de billet y est actuel et l'instauration du Yen, qui est encore aujourd'hui la monnaie officielle du Japon, se fait à cette période<sup>22</sup>.

### 1.1.2 Les collections d'imitations de monnaies japonaises

La collection du MKB porte le nom d'« imitations » d'anciennes monnaies japonaises. Les monnaies sont majoritairement fabriquées de matériaux imitant l'aspect des matières dans lesquelles elles sont originellement produites, à savoir l'or, l'argent et le cuivre. Les monnaies sensées être en or sont produites avec du cuivre et les pièces originellement en argent sont réalisées à partir de zinc ou de cuivre. Une campagne d'analyse par micro-fluorescence de rayons X portable a permis de mettre en évidence les matériaux. Les analyses de surface ont décelé de petite quantité d'or et d'argent dans les monnaies sensées être en ce métal<sup>23</sup>.

<sup>19</sup> Early Modern Times (1), [En ligne].

<sup>20</sup> Early Modern Times (2), [En ligne].

<sup>21</sup> Takekawa, 1981, p.18.

<sup>22</sup> Modern Times, [En ligne].

<sup>23</sup> Cf. Annexe 2 : Identification des matériaux constitutifs des monnaies par fluorescence de rayons X portable (XRF), p.111.

La collection du MKB est peu documentée, des recherches d'informations historiques au sein d'institutions japonaises<sup>24</sup> ont été faites mais sont restées vaines. Bien que ce type de collection ne soit pas extrêmement répandu, il est connu de certains spécialistes. Il s'agit d'objets pédagogiques créés afin d'illustrer l'histoire monétaire japonaise<sup>25</sup>. Le Ashmolean Museum of Art and Archaeology d'Oxford détient une collection d'imitations de monnaies japonaises. La similarité avec les objets de Bâle ne fait aucun doute : ils tiennent de la même facture (tab.1). Hormis les panneaux non-vitrés et les étiquettes non-métallisées de la collection d'Oxford, les dimensions, les matériaux et le style des objets proviennent de deux ensembles semblables. La composition des panneaux diffère légèrement, ainsi il est possible que le produit « standard » soit adapté aux exigences du client<sup>26</sup>.

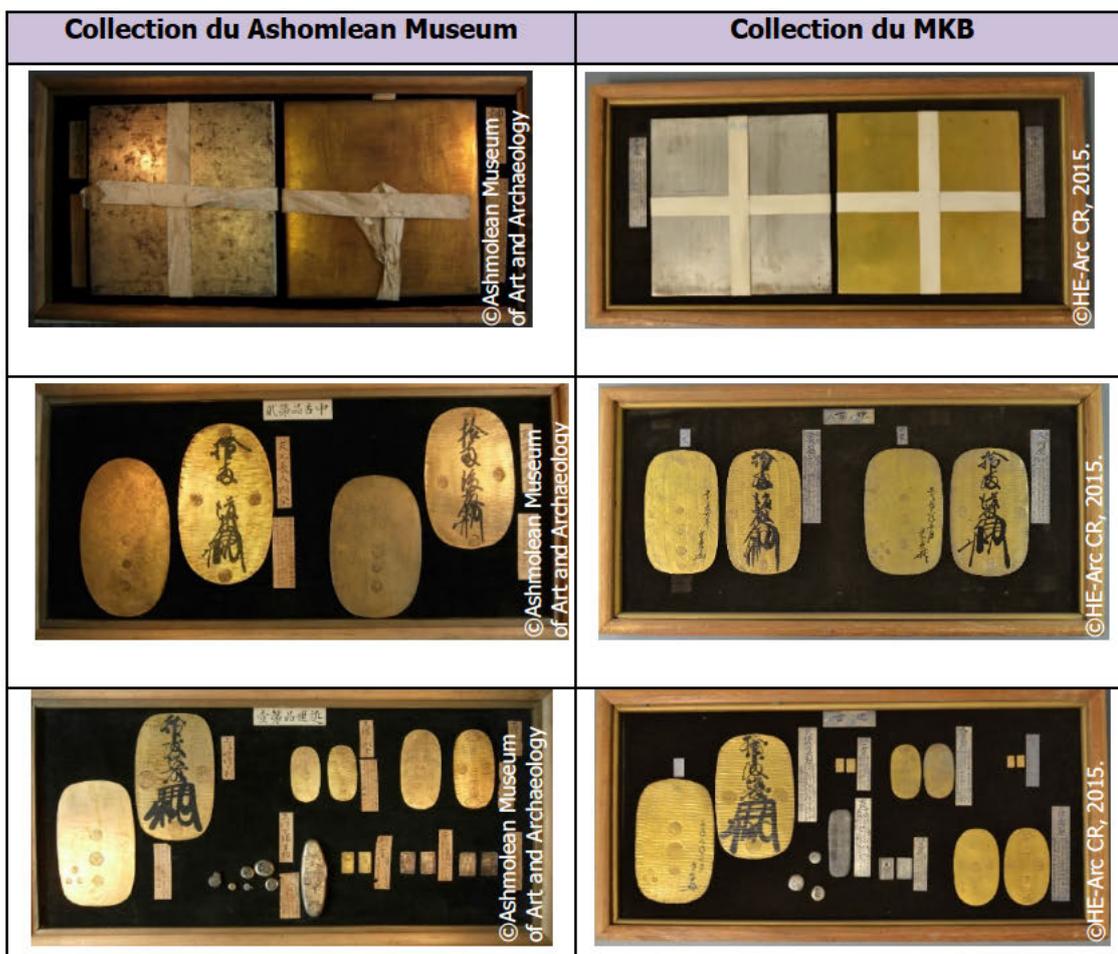


Tableau 1 : Comparaison entre les objets du Ashmolean Museum of Art and Archaeology d'Oxford et ceux de la collection du MKB.

<sup>24</sup> Les institutions suivantes : Currency Museum Tokyo, Kyoto national Museum, Kyushu national Museum et l'association de numismatique du Japon ont été contactées. Un échange a été fait avec le Currency Museum toutefois il n'a pas connaissance de ce type de collection.

<sup>25</sup> Informations transmises par Helen Wang conservatrice du département des monnaies et médailles de l'Asie de l'est du British Museum, dans un e-mail daté du 29 mai 2015.

<sup>26</sup> Informations transmises par Dr Lyce Jankowski, chercheuse au Ashmolean Museum (numismatique chinoise) dans un e-mail daté du 5 juin 2015.

La collection d'Oxford étant bien documentée, certains parallèles peuvent être établis avec celle de Bâle. Les pièces d'Oxford ont initialement été données à la Bodleian Library en 1903 par George Uvedale et ont été transmises à l'Ashmolean Museum en 1920. Les dates de donation de ces deux collections en Europe sont donc relativement proches.

En plus des panneaux, la collection d'Oxford possède un catalogue en langue occidentale publié par les marchands « Kuhn and Komor » qui décrit les objets<sup>27</sup>. Les panneaux étaient fabriqués au Japon et vendus par « Kuhn & Komor, Yokohama » pour le marché européen<sup>28</sup> (fig.12). Cette compagnie d'origine hongroise s'est implantée à Yokohama pour fabriquer des objets décoratifs japonais dans un style européen de 1897 à 1919. Dès 1892, Siegfried Komor débuta son commerce de curiosités japonaises à Hong Kong<sup>29</sup>. « Kuhn and Komor » produisait des objets haut de gamme qui étaient parfois offerts en tant que cadeau diplomatique<sup>30</sup>. Il est fort probable que Merian-Zäslin se soit procuré ces objets auprès de Siegfried Komor.



Figure 12 : Commerçants « Kuhn & Komor » à Shanghai dès 1898.

Grâce à ces informations, de solides suppositions relatives à l'histoire matérielle de la collection du MKB peuvent être établies :



Figure 13 : Histogramme de l'histoire matérielle de la collection du MKB.

<sup>27</sup> Actuellement, aucun document de ce type ne figure au MKB.

<sup>28</sup> Informations transmises par le Dr Lyce Jankowski, dans un e-mail daté du 1er juin 2015.

<sup>29</sup> Chinese export silver & china trade information, 2011, [En ligne].

<sup>30</sup> Kuhn and Komor, 2009, [En ligne].

## 1.2 Etiquettes métallisées

Les étiquettes métallisées font parties intégrantes de la collection au même titre que les monnaies. La collection d'Oxford détient des étiquettes non métallisées. L'auteur considère qu'il est probable que Merian-Zäslin ait demandé qu'une métallisation soit effectuée sur les étiquettes pour augmenter leur esthétique et leur donner un aspect visuel proche des matériaux constitutifs des monnaies.

Les recherches menées au cours de cette étude n'ont recensé aucune collection avec des étiquettes métallisées similaire à celle du MKB<sup>31</sup>.

Les étiquettes métallisées de la collection du MKB sont en forme de rectangle allongé. Elles sont constituées d'un papier d'environ 0.5 mm d'épaisseur décoré par une couche métallique très fine de couleur dorée à argentée. Par-dessus, des idéogrammes en japonais sont calligraphiés à l'encre noire. Les écrits donnent des informations sur les monnaies<sup>32</sup> Dans le coin supérieur de l'étiquette, un numéro à l'encre rouge est visible. Il ressemble à un numéro d'inventaire inscrit par la firme « Kuhn and Komor ». En effet, les étiquettes de la collection d'Oxford sont aussi annotés d'un numéro qui est relié à un catalogue, le MKB ne possède pas de document annexé à la collection.

### 1.2.1 Dimensions des étiquettes métallisées

Les étiquettes ont des dimensions variables, elles correspondent au format Tanzaku, fréquent au Japon pour des papiers destinés à la calligraphie de poèmes, parfois décorés au semis d'or<sup>33</sup>. La collection présente majoritairement cinq groupes d'étiquettes. Les types 1, 2 et 3 sont les plus représentés dans la collection (Tab.2).

Hormis de quelques exceptions, les trente-huit panneaux contiennent tous une étiquette de titre.

Type	Dimension de l'étiquette (cm)
Type 1	11 x 2.2
Type 2	9 x 1.9
Type 3	6.1 x 1.8 6.1 x 1.5
Type 4	3.3 x 1.5 3 x 1.5 2.1 x 1.3 1.2 x 1.8 1 x 1.5
Type 5 (Titre)	6 x 1.9

Tableau 2 : Dimensions des étiquettes de la collection du MKB

---

<sup>31</sup> Des analogies peuvent toutefois être établies avec les objets techniques et scientifiques qui bien souvent sont accompagnés d'une plaquette ou étiquette contenant des informations descriptives et techniques. De même, les objets issus des collections d'histoire naturelle portent aussi bien souvent des étiquettes. Plus globalement, les étiquettes apparaissent en muséologie avec les cartels d'exposition décrivant les objets présentés.

<sup>32</sup> Cf. Chap. 1.2.2 Traduction d'une étiquette lisible, p.20. Et Annexe 3 : Traduction des étiquettes lisibles d'un panneau, p.126.

<sup>33</sup> Illouz, 1985, p.20.

### 1.2.2 Traduction d'une étiquette lisible

Les étiquettes dont la lisibilité le permet, ont été traduites par Henri Kerlen, selon son expertise les caractères ont été tracés par un japonais. Les caractères anciens sont un mélange de syllabes katakana, hiragana et de caractères hentaï. Ces idéogrammes ont été écrits entre 1890 et 1900 car, après cette période les caractères hentaï ne sont plus utilisés<sup>34</sup>. Le tableau ci-dessous présente une traduction<sup>35</sup>.

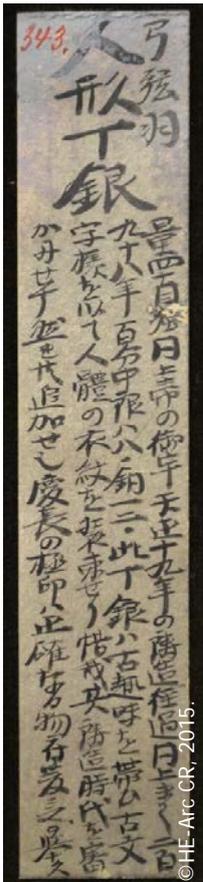
Monnaie, IId 902.12	Étiquette n°343	Écriture japonaise	Traduction
 <p style="text-align: right; font-size: small;">©HE-Arc CR, 2015.</p>	 <p style="text-align: right; font-size: small;">©HE-Arc CR, 2015.</p>	<p>弓弦羽 人形丁銀                  量四十目□同上                  帝の御宇天正十九年の鑄造。經過同上き 二百九十八年。百分中銀八八・銅十二。此丁銀ハ古趣味を帯び古文字様を以て人体の衣紋を装束せり惜哉。其鑄造時代を審かなせて然れ共追加せれ慶長の極印ハ正確なる物存。爰ニ之の挙く。</p>	<p>Yuzuruha Ningyō (empereur) chōgin (type de monnaie).                  Poids : 4 ?[endommagé]</p> <p>Moulé durant le règne de l'empereur Yururuha Ningyō dans l'année Tenshō 19 (1591).                  En circulation pendant ~298 années.</p> <p>88% argent et 12% cuivre.</p> <p>Cette chōgin montre un style ancien et a de vieux caractères.</p> <p>La période où ces monnaies ont été coulées n'est pas claire, mais il y a des pièces authentiques qui ont la marque de la période Keichō (1596-1615). Ici nous en présentons une [avec une marque de Keichō].</p>

Tableau 3 : Traduction d'une étiquette de la collection.

<sup>34</sup> Informations transmises par Henri Kerlen, traducteur de japonais et chinois anciens, dans un e-mail daté du 14.05.2015.

<sup>35</sup> Cette traduction française faite par l'auteur se base sur la traduction originale de Henri Kerlen qui a traduit les idéogrammes du japonais à l'anglais.

### 1.3 Valeurs culturelles des étiquettes explicatives

Cette collection est importante pour le MKB car elle appartenait à Merian-Zäslin, un donateur important et un des premiers conservateurs au sein du Musée. La conservation de ces objets est nécessaire pour le MKB qui suit les principes de préservation des biens culturels énoncée par l'ICOM<sup>36</sup>.

Les objets patrimoniaux sont porteurs de valeurs culturelles, c'est la raison pour laquelle ils sont conservés. La compréhension de ces valeurs et la signification d'un objet sont primordiales dans la réflexion et la pertinence du conservateur-restaurateur dans ses choix de traitement. La conservatrice-restauratrice Barbara Appelbaum a mis en place une grille d'analyse qui permet d'évaluer treize valeurs culturelles selon une échelle à cinq degrés (aucune, négligeable, moyenne, élevée à considérable)<sup>37</sup>. Au fil du temps, les valeurs culturelles peuvent évoluer. Le tableau ci-dessous présente une analyse des valeurs associées actuellement à la collection selon la grille établie par Appelbaum.

Valeur culturelle	Description	Synthèse
<i>Artistique</i>	Pas de volonté artistique.	Aucune
<i>Esthétique</i>	L'esthétique se reflète dans les matériaux ; imitations de métaux précieux (or et argent). Leur couleur et leur éclat métallique augmentent la valeur esthétique. La couche métallique des étiquettes souligne la qualité d'exécution et la finesse de la calligraphie. L'assemblage et la répartition des monnaies et des étiquettes sur les panneaux traduisent un choix esthétique.	Moyenne
<i>Historique</i>	L'objet n'est pas un témoin d'un événement historique.	Aucune
<i>Recherche</i>	La collection livre des informations sur l'histoire monétaire japonaise. Elle illustre l'évolution de la forme, des matériaux et des styles de monnaies entre le VII <sup>e</sup> et XIX <sup>e</sup> siècles. Etant une collection d'imitations, elle peut délivrer des informations sur les répliques et leur fabrication.	Elevée
<i>Usage</i>	Actuellement, l'objet n'est plus en usage.	Aucune
<i>Pédagogique</i>	La collection transmet des informations descriptives sur les monnaies japonaises, comme les formes et les matériaux. Les collections d'imitations sont souvent créées dans un but pédagogique <sup>38</sup> .	Elevée

<sup>36</sup> Informations transmises par Stephanie Lovasz, dans un e-mail daté du 24 juin 2015.

<sup>37</sup> Appelbaum, 2007.

<sup>38</sup> Ibidem, p.104.

<i>Ancienneté</i>	L'aspect général semble ancien. Ceci est accentué par l'usure du panneau, la décoloration du textile et par les phénomènes de corrosion sur les monnaies et les étiquettes.	Moyenne
<i>Nouveauté</i>	-	Aucune
<i>Marchande</i>	Cette valeur est délicate à analyser pour une collection d'imitation. Il s'agit de matériaux précieux imités, ainsi d'un point de vue intrinsèque la valeur marchande attribuée est négligeable. Toutefois, chaque panneau est assuré d'une valeur d'assurance non négligeable (3'000CHF). Pour un collectionneur, la valeur marchande de la collection est importante.	Moyenne
<i>Association</i>	La collection est associée à plusieurs personnages dont le principal est Johann Merian-Zäslin, donateur et un des premiers conservateurs du MKB. C'est un personnage important pour le musée et pour la ville de Bâle. Dans une moindre mesure, les familles juives Kuhn et Komor parties au Japon et principalement Siegfried Komor, l'instigateur de la collection y sont associés.	Elevée
<i>Sentimentale</i>	Pour le MKB, une valeur sentimentale est attribuable à cette collection car son propriétaire était un des premiers conservateur du Musée. De plus, pour Merian-Zäslin ces objets sont un souvenir de son séjour au Japon.	Moyenne
<i>Commémorative</i>	-	Aucune
<i>Rareté</i>	Une valeur de rareté est attribuée lorsqu'il existe très peu d'objets similaires conservés dans le monde. Au vu du peu d'information recensé, cette valeur est difficile à déterminer. L'Ashomlean Museum possède une collection du même type et il est probable qu'il en soit de même pour d'autres institutions.	Non évaluée

Tableau 4 : Synthèse des valeurs culturelles actuelles de la collection.

## 2. Présentation et description matérielle des étiquettes

La deuxième partie de ce chapitre se concentre sur les étiquettes métallisées et leur présentation matérielle. Les matériaux constitutifs des étiquettes sont décrits puis identifiés grâce à un examen visuel à l'œil nu, à la loupe binoculaire et au microscope optique<sup>39</sup>. Les sources lumineuses employées sont la lumière visible directe et rasante ainsi que la lumière ultraviolette<sup>40</sup>. L'examen analytique s'avère parfois nécessaire pour identifier les composés. La présentation débute par une stratigraphie afin de situer les différents éléments en présence.

### 2.1 Stratigraphie d'une étiquette

La figure 14, ci-dessous, représente une coupe transversale d'une étiquette où du carton est recouvert sur ses deux côtés de papier japonais collé à l'amidon. La métallisation est faite par une feuille d'argent collée à l'amidon. Enfin, les écritures sont faites à l'encre de Chine.

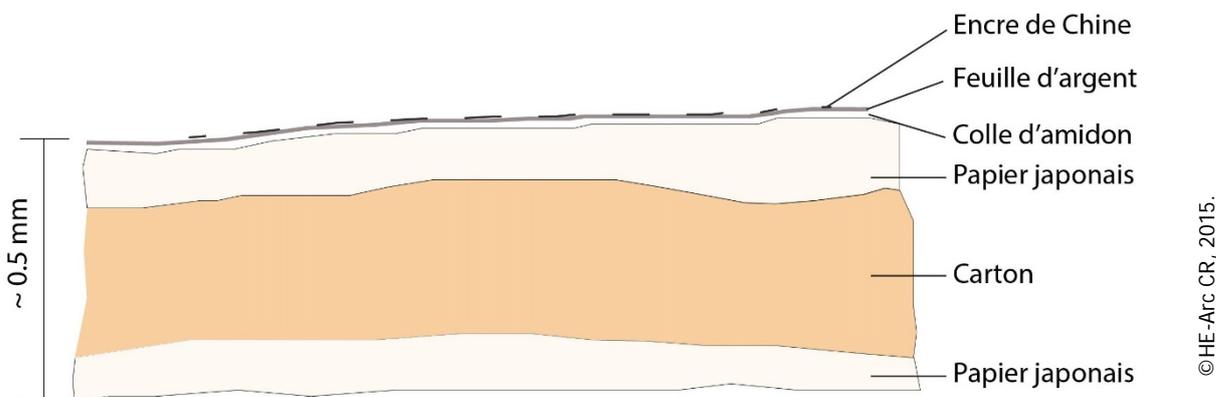


Figure 14 : Stratigraphie type des étiquettes explicatives de la collection

### 2.2 Eléments constitutifs des étiquettes

La description des éléments suit la stratigraphie des étiquettes : soit la partie graphique, la couche de préparation\*, la couche métallique puis l'encre.

#### 2.2.1 Papier

Le papier constitutif des étiquettes est composé d'un amas de longues fibres. Leur aspect est visible au travers de la couche métallique sous loupe binoculaire. Pour les besoins de l'étude, deux étiquettes représentatives de la collection ont été séparées du textile avec une lame de rasoir<sup>41</sup>. Sur le verso des étiquettes, la surface est brillante et lisse. L'observation des zones lacunaires et des tranches des

<sup>39</sup> Binoculaire Olympus C011 SZ40. Microscope optique Zeiss Axioskop 2 MAT.

<sup>40</sup> Lampe Spectroline® Modèle Q-22/F à loupe en plastique, 2 tubes fluorescents et 2 tubes UV de 4 W. Pics d'intensité UV 700  $\mu\text{Wcm}^2$ .

<sup>41</sup> La colle brune employée pour coller l'étiquette a été identifiée visuellement comme étant une colle de peau. Bien que cette colle soit soluble dans l'eau, un apport d'humidité n'est pas envisageable pour séparer l'étiquette à cause du risque de gondolement du papier. Il est préférable de séparer mécaniquement l'étiquette, malgré les risques d'endommager le textile. L'intérêt des informations obtenues rend cette opération justifiable.

étiquettes montre que le papier est constitué de plusieurs couches. L'expertise d'Elke Mentzel et Carmen Effner, spécialistes en arts graphiques à la Haute Ecole des arts de Berne, a permis d'identifier la composition des étiquettes. Elles sont faites d'un carton de type européen recouvert sur chaque côté de papier japonais (fig.15).



Figure 15 : Stratigraphie d'une étiquette depuis le bas : (reste de textile), papier japonais, carton, papier japonais et couche métallique.

L'observation sous microscope confirme que les fibres sont très longues, caractéristique du papier japonais. Une comparaison de ces fibres avec celles de papiers japonais courants soit le kozo, le gampi et le mitsumata a démontré qu'il s'agissait de fibre de kozo (fig.16)<sup>42</sup>.



Figure 16 : Agrandissement des fibres du papier situé à l'arrière d'une étiquette et comparaison avec des fibres de référence du papier kozo (image de droite).

Le kozo est un type de fibre issu de l'écorce du mûrier à papier *broussonetia papyrifera*. Ces fibres sont essentiellement composées de cellulose, un polysaccharide. La cellulose est un polymère dont le monomère est le glucose ( $C_6H_{12}O_6$ ). La cellulose est le composant principal de la paroi cellulaire des végétaux avec l'hémicellulose et la lignine. L'hémicellulose assure la liaison entre les fibres alors que la lignine veille à leur rigidité<sup>43</sup>. La longueur des fibres confère au papier japonais une très bonne résistance ainsi qu'une grande élasticité<sup>44</sup>.

<sup>42</sup> Se basant sur les photographie uniquement, Claude Laroque conservatrice-restauratrice arts graphiques, est d'avis que ces fibres ressemblent à du kozo, mais ne peut être affirmative à 100% sans prélèvement. Dans le cadre de cette étude, il était suffisant de savoir que ce papier était de type japonais (kozo), raison pour laquelle la prise d'échantillon pour une meilleure observation et une certitude de résultat n'a pas été faite.

<sup>43</sup> Giovannini, 2004, p.139-149.

<sup>44</sup> Maupin, 2006, p.18.

### 2.2.2 Couche de préparation

Cette préparation a pour but de fixer la couche métallique. Elle est fine, presque transparente et brillante. La figure 17 montre la bordure d'une étiquette où les différentes couches se détachent.

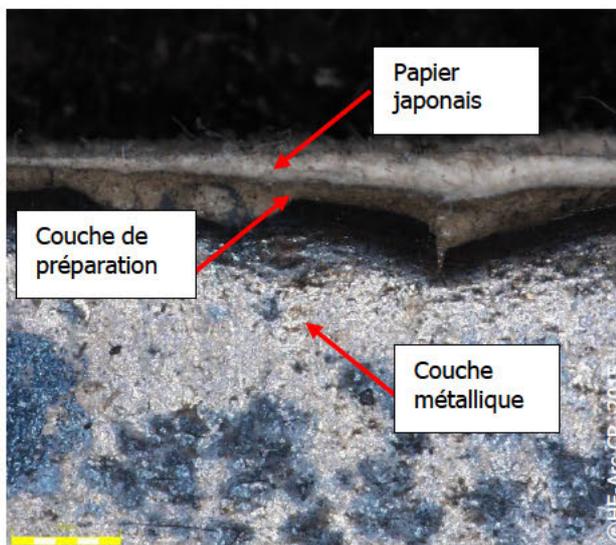


Figure 17 : Bordure d'une étiquette où le papier, la couche de préparation et la couche métallique sont visibles.

Les recherches menées pour définir la nature de l'adhésif se sont orientées vers les techniques de dorure et argenture sur support organique. Les couches d'argent sont posées sur une assiette<sup>45</sup> ou une mixtion à base d'huile siccative ou encore sur un enduit « gesso\* » composé de plâtre, de sucre, de colle de peaux et de blanc de plomb<sup>46</sup>.

La littérature mentionne également de nombreux autres adhésifs organiques (animaux, végétaux) ou minéraux<sup>47</sup>. En Extrême-Orient, les principaux adhésifs utilisés en arts graphiques sont la colle animale et la colle végétale<sup>48</sup>. Les colles animales sont légèrement beiges et d'après l'aspect de cette couche, il est peu probable qu'il s'agisse de ce même type de colle.

---

<sup>45</sup> Une assiette est une préparation colorée de fine épaisseur qui sert à recevoir les métaux en feuille pour la dorure sur bois ou en enluminure. Les pigments sont mélangés à un liant protéinique (colle de peau, blanc ou jaune d'œuf) ou glucidique (gomme arabique) Perego, 2005, p.67-68.

<sup>46</sup> La Niece, 1993, p.202 ; Polastron et Balloy, 2003, p.20..

<sup>47</sup> Arminjon, 1998, p.266.

<sup>48</sup> Winter, 1984, p.123.

Comme la couche est visuellement très difficile à identifier, le recourt à une analyse moléculaire par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)<sup>49</sup> pour en déterminer la nature est nécessaire. Cette identification était nécessaire pour la suite de l'étude afin de créer des éprouvettes représentatives. L'analyse effectuée sur une zone lacunaire en métal où la couche de préparation est visible, révèle un spectre ayant de bonne correspondance avec celui de l'amidon de farine de blé (fig. 18). Un second pointé sur une deuxième étiquette corrobore ce résultat.

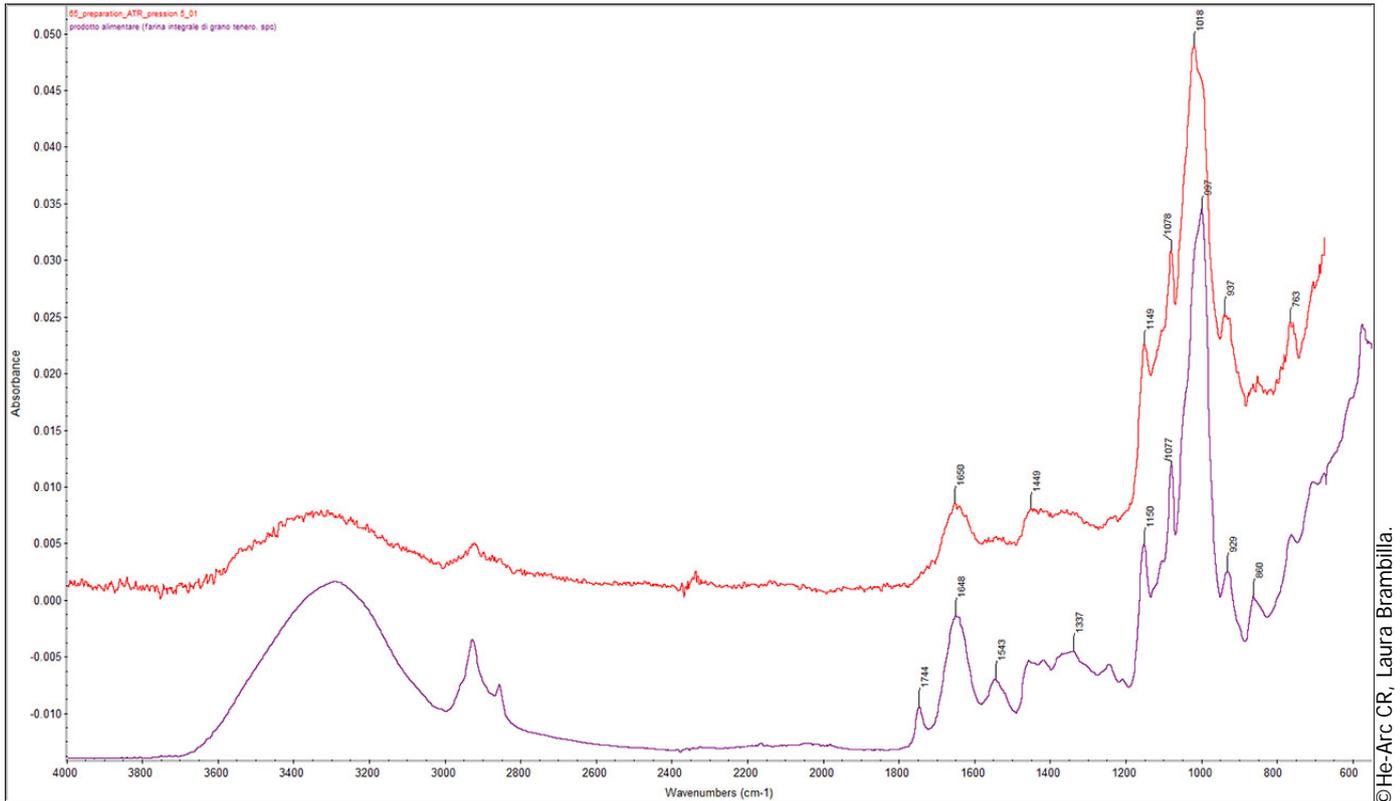


Figure 18 : Spectre IRTF en ART à pression 5, couche de préparation en rouge comparé avec de l'amidon de farine en violet.

L'amidon est un polysaccharide composé de deux polymères basés sur des unités de D-Glucose  $[C_6(H_2O)_5]_n$ , l'amylose et l'amylopectine qui forment des zones cristallines et non-cristallines<sup>50</sup>.

<sup>49</sup> L'analyse a été effectuée à la HE-Arc CR par Laura Brambilla, adjointe scientifique à la Ra&D de la HE-Arc CR. Les détails des analyses se trouvent en Annexe 4 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), p.129.

<sup>50</sup> Winter, 1984, p.123.

### 2.2.3 Couche métallique

La couche métallique se trouvant sur le papier est extrêmement fine. L'observation au microscope numérique indique que l'épaisseur de la couche est variable, entre 3 à 5  $\mu\text{m}$ . Une mesure effectuée sur la tranche d'un échantillon indique une épaisseur de 4.47  $\mu\text{m}$  (fig.19).

La couleur de cette couche est dorée à argentée. Son éclat métallique est parfois perceptible sur les étiquettes peu altérées. Des teintes dorées, rosées puis grisées sont visibles sur plusieurs étiquettes, ce qui est caractéristique du ternissement de l'argent. En effet, le film de ternissement qui se forme sur l'argent est identifiable lorsqu'il augmente en épaisseur car il change de couleur. Les phénomènes de polarisation apparaissent à cause de l'interférence de la lumière réfléctée par les différentes couches de ternissement<sup>51</sup>. Le film passe par différentes teintes, d'abord le jaune, puis le rouge, le violet, le bleu puis le noir.



Figure 19 : Mesure de l'épaisseur de la couche métallique par le microscope numérique.

#### *Différenciation entre revêtement métallique et pigment métallique*

Cette couche métallique peut être constituée d'une feuille métallique (revêtement métallique) ou d'une peinture contenant des pigments métalliques mélangés à un liant<sup>52</sup>. La différence entre ces deux procédés est difficilement perceptible car certaines peintures métalliques sont brunies sur le support, ce qui leur procure un éclat métallique presque similaire à celui d'une feuille<sup>53</sup>. La distinction entre ces deux types de couches est nécessaire afin de comprendre la constitution des étiquettes et pour orienter le futur projet de traitement visant à améliorer la lisibilité des écritures.

L'application de la couche métallique est extrêmement régulière en aplat, fine, elle n'est pas granuleuse et aucune trace de pinceau n'y est visible. Elle n'est pas couvrante car le reflet des fibres du papier est visible sous binoculaire au travers de la couche métallique. Dans les bordures, des recourbements de la couche métallique sont visibles, or ce comportement est typique d'une feuille métallique<sup>54</sup>. Les étiquettes ont une couche de préparation et il est peu vraisemblable qu'une telle couche constituée de colle soit appliquée avant de recevoir une peinture contenant déjà un liant comme une gomme arabique, une laque ou une colle.

<sup>51</sup> Selwyn, 2004, p.150.

<sup>52</sup> Il s'agit de la technique du métal « en coquille ». Les feuilles d'or ou d'argent sont mélangées avec du miel puis broyées très finement avant de laver la poudre obtenue. Elle est ensuite mélangée avec un liant puis appliquée au pinceau sur la surface.

<sup>53</sup> Perego, 2005, p.588.

<sup>54</sup> Arminjon, 1998, p.266.

Les zones lacunaires en métal ne présentent pratiquement pas de résidus sur le papier ou sur la couche de préparation. Il n'y a donc pas de diffusion dans le support, phénomène attendu d'une peinture pigmentée. Les zones où la couche se décolle du papier ont été observées sous loupe binoculaire. En manipulant légèrement la couche métallique avec la pointe d'une lame de scalpel, il est noté que celle-ci est cohérente et se sépare très facilement du papier, elle a ainsi une adhérence propre.

Une étiquette dévoile ce qui ressemble à une superposition de feuilles métalliques. En effet, une légère jointure ainsi qu'une différence de couleur entre deux zones laissent supposer la présence de feuilles (fig. 20).



Figure 20 : Différence de couleur au sein de la couche métallique, possible superposition de feuilles métalliques.

Une étiquette comporte une fissure de la couche métallique sur toute sa largeur (fig.21). Cette fissure est jointive et son épaisseur est d'environ 0.1 mm. Le papier et l'encre sont visibles dans la fissure. La présence d'encre dans la fissure implique que cette dernière a eu lieu avant l'application de l'encre sur l'étiquette, lors du processus de fabrication. Effectivement, lorsque la feuille est appliquée sur le support, elle est légèrement brunie avec du coton ou une pierre d'agate. Une fissure sur la feuille s'est propagée sur toute la surface lors du brunissage\*. Si la couche était une peinture métallique, une fissure ouverte de ce type ne se serait pas produite si précocement après la fabrication de l'étiquette. Ces différentes observations indiquent que la couche est constituée d'une feuille métallique et non d'une peinture composée de pigments métalliques.



Figure 21 : Fissure jointive sur toute la largeur de l'étiquette (flèche jaune), comportement proche d'une feuille métallique.

Les diverses colorations liées au ternissement ne sont pas visibles sur toutes les étiquettes, ainsi une analyse élémentaire est nécessaire pour vérifier la présence d'argent<sup>55</sup>.

L'analyse élémentaire par spectrométrie en dispersive d'énergie couplée au microscope électronique à balayage (MEB-SDE) est adaptée à cette situation. L'analyse de prélèvements représentatifs de la couche métallique<sup>56</sup> confirme la présence d'argent sur tous les échantillons. Du soufre est également toujours détecté ainsi que des éléments organiques comme le carbone et l'oxygène résidus de la couche de préparation (fig.22).

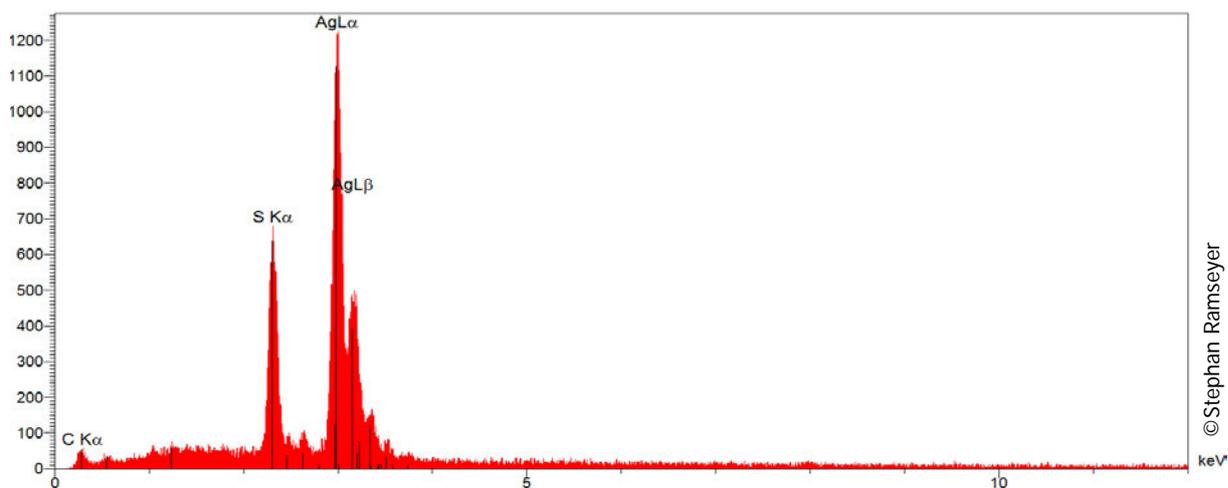


Figure 22 : Spectre de l'analyse en SDE de l'échantillon 1.b-1, 20 keV.

---

<sup>55</sup> La fluorescence de rayons X portable a été utilisée pour analyser la couche métallique. Toutefois, sa finesse n'a pas permis d'effectuer une analyse ciblée. L'appareil détecte les éléments sous-jacents à la couche métallique, ainsi ce type d'analyse n'est pas adapté pour la situation. Analyses effectuées à la HE-Arc CR le 16 février 2015, par Tobias Schenkel, conservateur-restaurateur et professeur chargé d'enseignement HES à la HE-Arc CR.

<sup>56</sup> Des échantillons ont été prélevés sur plusieurs étiquettes afin d'obtenir des résultats représentatifs de la collection. Stephan Ramseyer, collaborateur technique en microscope et microanalyse à l'Institut des Microtechnologies Appliquées (IMA) de la Haut-Ecole Arc Ingénierie (Néode, La Chaux-de-Fonds). Le détail des analyses de troue en Annexe 5, Microscope électronique à balayage couplée avec une spectroscopie en dispersion d'énergie (MEB-SDE), le 18 mars 2015, p.144.

### *Feuille d'argent et utilisations sur support graphique*

L'argent fait partie des métaux les plus nobles. Sa brillance, sa couleur blanche ainsi que sa ductilité\* et malléabilité\*, en font un matériau très apprécié. A l'état pur, l'argent est mou raison pour laquelle il est souvent allié à l'or ou au cuivre. Ce métal est employé sous forme d'alliage pour la fabrication d'objet massifs ou sous forme de revêtement.

Historiquement, les feuilles ou plaques d'argent apparaissent dès le III<sup>e</sup> millénaire av. J.-C. sur des objets métalliques<sup>57</sup>. Plus rarement, les feuilles sont également employées sur des pierres, des os, des coquillages ou des poteries<sup>58</sup>. En Europe, les feuilles d'argent décorent les objets métalliques, les peintures, les enluminures<sup>59</sup>, les miniatures ou les estampes. En Extrême-Orient, les feuilles et les poudres métalliques (or, argent, laiton) sont beaucoup utilisées dans les estampes, les peintures japonaises<sup>60</sup> ainsi que dans les laques. Il arrive que les papiers soient recouverts d'une feuille d'or ou d'argent pour servir de support à la calligraphie<sup>61</sup>.

Comme pour la dorure, le procédé de fabrication de l'argent en feuille débute par un travail de martelage\* à la main ou à la machine suivant l'époque (fig.23). Des étapes de recuits\* sont nécessaires afin de réorganiser la structure métallographique stressée par le travail à froid. Lorsque l'épaisseur des feuilles est assez fine, ces dernières passent par une étape de battage\*<sup>62</sup> faite traditionnellement par le batteur d'or. Les feuilles obtenues peuvent avoir des épaisseurs très différentes. En anglais, une distinction est faite en fonction de ces épaisseurs ; *sheet metal* désigne des tôles ; *gold foils* correspond à



Figure 23 : Battage d'une feuille d'argent.

des feuilles ayant une épaisseur semblable au papier tandis que les *gold leaves* qualifient des feuilles extrêmement fine, de l'ordre de 5 microns<sup>63</sup>. La littérature mentionne que l'épaisseur des feuilles d'argent peut aller jusqu'à 3  $\mu\text{m}$ <sup>64</sup>. Grâce aux techniques mécaniques actuelles, l'épaisseur d'une feuille d'or est proche de 0.1  $\mu\text{m}$ <sup>65</sup>. En ce qui concerne l'argent, il semble que les feuilles ne peuvent être affinées en dessous de 0.25  $\mu\text{m}$ <sup>66</sup> étant donné que ce métal est moins malléable que l'or.

<sup>57</sup> La Niece, 1993, p.202.

<sup>58</sup> Bray, 1993, p.183.

<sup>59</sup> Perego, 2005, p.65.

<sup>60</sup> Duncan et al., 1990, p.244.

<sup>61</sup> Informations transmises par Valérie Lee, conservatrice-restauratrice spécialisé papier, dans un e-mail daté du 14 novembre 2014.

<sup>62</sup> Arminjon, 1998, p.34.

<sup>63</sup> Ibidem, p.34-35.

<sup>64</sup> Perego, 2005, p.65.

<sup>65</sup> Arminjon, 1998, p.264.

<sup>66</sup> L'entreprise DeLafée International Sarl à Neuchâtel produit des feuilles de cette épaisseur. Cette donnée est variable, les feuilles sont générales plus épaisses sur les bordures que sur le centre.

#### 2.2.4 Encre

L'encre présente sur les étiquettes est de couleur noire et rouge pour les numéros. L'encre noire peut être de trois types : carbone, métallogallique ou mixte (métallogallique avec carbone). Ces différents types d'encre contiennent un liant d'origine végétale ou animale qui assure la cohésion de l'ensemble<sup>67</sup>. L'encre est généralement en bon état de conservation, ce qui laisse penser qu'elle n'est pas de type métallogallique. Néanmoins ce travail souhaite trouver des solutions de réduction du ternissement de l'argent, il est alors nécessaire de s'assurer que l'encre ne contient pas de composés métalliques.

La nature de l'encre est déterminée par analyse moléculaire IRTF et élémentaire SDE<sup>68</sup>. L'analyse moléculaire de l'encre noire est effectuée sur plusieurs endroits de l'écriture. La comparaison des spectres IRTF de l'encre noire avec ceux de référence d'encre métallogallique, exclue que l'encre des étiquettes soit de type métallogallique. Ce résultat se confirme avec l'analyse élémentaire SDE qui n'a pas détecté de fer sur une zone contenant de l'encre et du ternissement. Comme le liant de l'encre est visible sur le spectre IRTF, il est possible d'en déterminer la nature. Par comparaison des pics avec ceux des spectres de référence, le liant de l'encre est une colle de protéinique, certainement à base de colle de poisson<sup>69</sup>. Ce type d'encre correspond à une encre de Chine ou une encre japonaise<sup>70</sup>. Ces encres sont insolubles à l'eau après séchage, ce qui n'est pas le cas sur les étiquettes. Ceci est à mettre en relation avec le support qui n'est pas du papier mais une feuille métallique.

Généralement, les encres rouges sont composées de cinabre naturel ou vermillon (obtenu artificiellement) (HgS), de minium de plomb (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sup>71</sup> ou encore avec du cadmium (Cd). Or, voici ce que l'analyse élémentaire SDE a détecté :

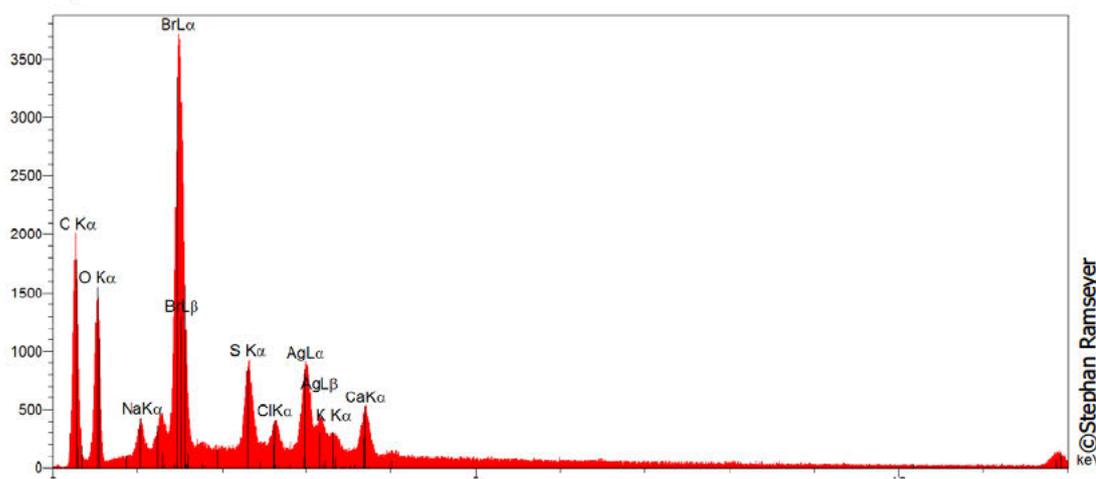


Figure 24 : Spectre de l'analyse en SDE d'un prélèvement d'encre rouge, 20 keV.

<sup>67</sup> Bleton, et al., 1996, p.95.

<sup>68</sup> Les analyses moléculaires IRTF ont été effectuées par Laura Brambilla à la HE-Arc à Neuchâtel et les examens élémentaires SDE par Stephan Ramseyer à Néode, La Chaux-de-Fonds. Cf. Annexe 4 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), p. 132. Et Annexe 5 : Microscope électronique à balayage couplé à une spectroscopie en dispersion d'énergie (MEB-SDE), Echantillon 1.b-1 p.146.

<sup>69</sup> Cf. Annexe 5 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), p.133-135 et 18-139.

<sup>70</sup> La colle d'os de bovins est employée pour la fabrication des encres japonaises alors que la colle de poisson est utilisée comme liant de l'encre de chine. Boudonnat et Kushizaki, 2002, p.177.

<sup>71</sup> Schmitt, 2011, p.82-84.

Hormis l'argent qui est un reste de la couche sous-jacente, cette encre ne contient pas de métaux de transition employés comme pigment. Dès lors, il semble qu'un colorant procure la couleur à l'encre. Il est certainement d'origine organique car la couleur pourpre extrait du coquillage murex est issue d'une molécule contenant du brome soit le 6,6'dibromo-indigo. Comme l'analyse détecte beaucoup de brome, il est possible que l'encre rouge soit faite de pourpre<sup>72</sup>.

### 2.2.5 Couche de protection

Il paraît vraisemblable que les étiquettes soient protégées du ternissement par un vernis, ceci notamment parce que la surface métallique est difficilement conductrice de l'électricité<sup>73</sup>. La détermination de l'existence d'une telle couche est essentielle à la compréhension de l'objet et de ses altérations.

L'observation sous lumière ultraviolette<sup>74</sup> révèle la fluorescence des matériaux organiques employés comme vernis. Dans ce cas, les observations sous UV n'en n'ont pas mis en évidence (fig.25).



Figure 25 : Photo en lumière visible à gauche et sous UV à droite. La seule fluorescence visible est l'arrière d'une étiquette séparé du textile.

L'analyse moléculaire par IRTF confirme ces mêmes conclusions<sup>75</sup>. Lors d'un test de solubilité, il a été remarqué que la surface de l'étiquette était salie et que la surface sous-jacente était très brillante et argentée. Ainsi, l'analyse IRTF a été effectuée sur une zone nettoyée et non nettoyée afin de voir ce qui est solubilisé. Il n'y a pas presque pas de différence entre les deux spectres. Le spectre de la zone non nettoyée a été comparé avec des spectres de référence des gommages laques (Shellac) et des vernis copal utilisés comme protection sur l'argent<sup>76</sup>, mais le peu de correspondance entre les pics exclut leur présence sur les étiquettes. Les moyens mis en œuvre n'ont pas relevé la présence de couche de protection.

---

<sup>72</sup> Pelle, 1998, p.20. Par contrainte de temps, il n'a pas été possible de confirmer cette bonne hypothèse par une analyse moléculaire IRTF.

<sup>73</sup> La conductivité de la surface métallique a été testée afin d'observer si une résistance électrique est mesurable. Deux petites gouttes d'eau servant d'électrolyte<sup>\*</sup> ont été placées à la surface de la couche métallique pour assurer un bon contact avec les aiguilles branchées au multimètre. Si la résistance électrique est élevée, le matériau est non-conducteur, si elle est faible, le matériau est conducteur. Les résultats indiquent que cette couche conduit difficilement l'électricité. Ceci peut être dû au fait qu'elle est lacunaire et micro-fissurée.

<sup>74</sup> Lampe employée : Spectroline® Model Q-22/F Long Wave UV 650  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ , réflect numérique Nikon équipé d'un filtre interférentiel Kodak Wratten n°2E afin de limiter une prise de source lumineuse réfléchie et n'avoir que la source incidente.

<sup>75</sup> Cf. Annexe 4 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), p.141.

<sup>76</sup> Maigne et Mathey, 1903, p.78.

### 2.3 Synthèse stratigraphique

Voici un tableau résumant les matériaux constitutifs des étiquettes explicatives :

Eléments	Nature
Feuille de papier	Papier japonais kozo
Carton	Carton européen ?
Feuille de papier	Papier japonais kozo
Couche de préparation	Colle d'amidon de blé
Couche métallique	Feuille d'argent
Encre	Encre de Chine

Tableau 5 : Synthèse de la stratigraphie des étiquettes

### 2.4 Fabrication des étiquettes

Bien qu'aucune documentation concernant une fabrication traditionnelle japonaise d'étiquettes de ce type n'ait été trouvée<sup>77</sup>, les observations et les analyses autorisent une interprétation solide et valable. Premièrement, il n'y a pas de différence de taille ou d'épaisseur entre les papiers et le carton d'une étiquette à l'autre. Ainsi, de grands formats de feuilles de papier et de carton ont certainement été encollés à l'amidon pour servir de base à l'étiquette.

Deuxièmement, en ce qui concerne l'application des feuilles d'argent, il est étonnant d'avoir observé peu de chevauchements de feuilles sur les étiquettes. Ceci laisse supposer qu'elles sont métallisées avec une seule feuille d'argent à la taille de l'étiquette<sup>78</sup>. Généralement, la feuille d'argent est déposée sur le support papier recouvert d'adhésif. La feuille est légèrement brunie avec une pierre d'agate ou pressée sur la surface à l'aide de coton<sup>79</sup>. Enfin, les étiquettes sont découpées aux dimensions voulues, puis l'encre y est déposée au pinceau.

---

<sup>77</sup> Plusieurs contacts avec des institutions japonaises (Musées nationaux), le Musée Guimet Paris, la Fondation Baur à Genève, des conservateurs-restaurateurs d'art graphique (Claire Illouz, Valérie Lee, Isabelle Lambert) ont été établis, toutefois aucune information n'a permis de mettre en lien ces étiquettes avec une fabrication particulière.

<sup>78</sup> Bien que les feuilles d'argent sont vendues à des formats commerciaux d'environ 10 X 10 cm, il est possible d'obtenir des feuilles de plus grandes dimensions.

<sup>79</sup> Arminjon, 1998, p.268.

## CHAPITRE 2 : Examen diagnostique

Ce chapitre se concentre sur l'examen diagnostique des étiquettes métallisées : les altérations sont identifiées dans le but de décrire leur état de conservation et d'identifier leur problématique de conservation. Le diagnostic fait suite au constat d'état. Il a pour objectif de déterminer les causes des altérations. Puis, le pronostic évalue l'évolution future des altérations. L'examen diagnostique achève les objectifs des projets de traitement. Pour des raisons de fluidité, l'impact des altérations sur les valeurs culturelles est placé après la description des dégradations.

### 1. Constat d'état

Le constat d'état relève toutes les altérations de l'objet sans en énoncer la cause. Comme les dégradations sont assez similaires sur les étiquettes des panneaux et par souci de synthèse, une sélection d'objets a été faite afin de se baser sur les éléments les plus représentatifs de la collection. L'étude s'est ainsi concentrée sur six panneaux choisis en fonction de la variété d'état de conservation des étiquettes et de la représentativité de leurs altérations. Les objets sont observés à l'œil nu, à la loupe binoculaire et au microscope numérique<sup>80</sup>. Les objets sont observés en lumière visible directe et rasante. Comme le travail se concentre particulièrement sur la problématique du ternissement de l'argent, il a été décidé de synthétiser le constat d'état et le diagnostic aux altérations concernant la couche métallique et par conséquent à l'encre.

#### 2.1 Couche métallique

Les six panneaux sont présentés et font l'objet d'un relevé systématique des altérations<sup>81</sup>.

##### 1.1.1 Altérations mécaniques

Les étiquettes présentent plusieurs altérations mécaniques, comme des déformations, décollements, recourbements, plis, fissures, écailles et lacunes.

Les déformations apparaissent principalement sur les bordures de l'étiquette. Le papier sous-jacent des bordures de l'étiquette est gondolé, provoquant une déformation de la couche métallique. Ces altérations ne suivent pas d'orientation particulière (fig.26).

Les décollements de la couche métallique, et parfois du papier, se situent sur les bords des étiquettes. Ces décollements peuvent évoluer vers des recourbements du papier et de la feuille métallique, notamment dans les coins des étiquettes (fig.27, 30).

Des plis apparaissent sur les bordures inférieures et supérieures, elles sont orientées parallèlement à la bordure et forment une série de petites vagues (fig.28). D'autres sont notables sur les zones de

---

<sup>80</sup> Binoculaire Olympus C011 SZ40. Microscope optique Zeiss Axioskop 2 MAT. Microscope numérique Olympus DXS100.

<sup>81</sup> Cf. Annexe 6 : Présentation des six panneaux sélectionnés pour le constat d'état et du relevé des altérations des étiquettes, p.155.

recourbement de la couche métallique principalement dans les coins de l'étiquette, la feuille y est pliée et parfois entièrement fissurée (fig.31). Plus rarement, des fissures débutent dans les bordures puis se poursuivent jusqu'au centre de l'étiquette sur quelque dixième de millimètre (fig.29). La couche métallique est parfois fendue sur toute sa largeur. L'observation sous binoculaire dévoile que la feuille métallique est parfois micro-fissurée.

Un réseau d'écaillés apparait certaine fois sur la couche métallique. Il peut être soit généralisé sur toute la surface soit localisé en un endroit. Les écaillés sont, pour la plupart, solidaires de la feuille métallique et les soulèvements qu'elles engendrent sont visibles sur le réseau. Une étiquette particulièrement intéressante présente un écaillage généralisé sur toute sa surface ainsi que des soulèvements d'écaillés (fig.32).

Les étiquettes comportent des lacunes de la couche métallique (fig.32). Ces pertes de matière sont principalement visibles sur les bordures et ponctuellement sur la surface de l'étiquette. Leur forme est très nette ; la perte d'écaille laissant apparaître le papier japonais et la couche de préparation. Un autre type de lacune est également observable. Il s'agit de lacunes de la couche métallique semblables à une usure où la couche sous-jacente s'avère brune à grise. Ces zones lacunaires sont un mélange de couche de préparation, de ternissement et de perte de métal (fig.33).

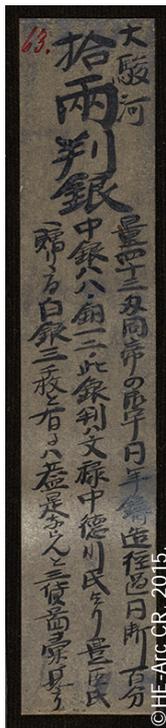


Figure 26 : Déformation de l'étiquette. (IId902.10)



Figure 27 : Décollement de la couche métallique et du papier dans les bordures. (IId902.16)



Figure 28 : Plis en forme de vague. (IId902.14).



Figure 29 : Fissure de la couche métallique se profilant vers le centre de l'étiquette. (IId902.12).



Figure 30 : Décollement du papier et de la couche métallique sur un coin de l'étiquette. (IId902.16).



Figure 31 : Pliure et fissure de la couche métallique sur une zone de recourbement. (IId902.16).



Figure 32 : Ecaillage (rond rouge) et lacunes de la couche métallique. (IId902.10).

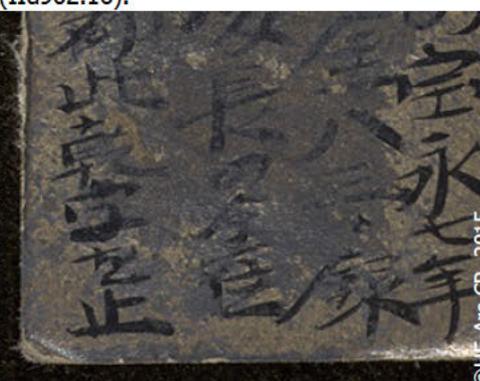


Figure 33 : Mélange de lacunes métalliques et de ternissement. (IId902.16).

Les altérations mécaniques de la couche métallique ont un impact sur les valeurs culturelles de la collection. En effet, les déformations et les fissures diminuent la valeur esthétique tout en renforçant son aspect ancien et sa valeur d'ancienneté. Dans une faible mesure, les décolllements dans le coin des étiquettes peuvent masquer le numéro de l'étiquette.

### 1.1.2 Altérations chimiques

Les étiquettes sont touchées par des dépôts, de la poussière et des altérations d'ordre chimique.

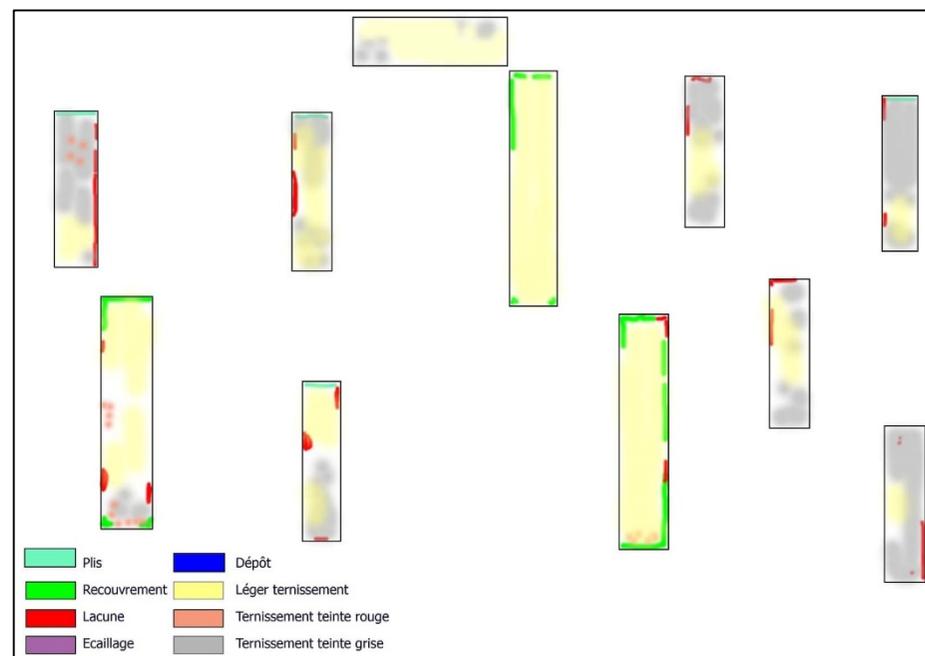
La surface métallique de certaines étiquettes est ponctuellement recouverte d'une très fine couche de poussière. Ce phénomène n'est pas localisé sur une zone au sein du panneau, il n'y a donc pas de corrélation entre le positionnement de l'étiquette et la présence ou non de poussière.

Des dépôts de couleur brune à beige tachent la surface de quelques étiquettes. Ils sont de forme sphérique ou allongée. Ces taches sont assez épaisses et couvrantes.

La majorité de la couche métallique des étiquettes est touchée par des phénomènes de ternissement léger ou prononcé, selon les observations effectuées. Le ternissement léger correspond à une première couche de couleur jaune. Par ternissement prononcé, il est entendu un ternissement de

couleur grise. Le ternissement est de couleur dorée, rose ou grise. Sur la majorité des pièces étudiées, la couleur du ternissement est grise. La couleur est un indicateur de l'épaisseur de la couche du ternissement. La couche initialement formée sur l'argent n'est visible que lorsque son épaisseur dépasse 10 nm. Le film se colore en jaune, rouge puis bleu en fonction de son épaisseur comprise entre 10 nm à 100 nm. Ainsi, les étiquettes à coloration jaune et rouge ont une couche de ternissement d'environ 10 nm à 100 nm. Le ternissement devient noir lorsque la couche dépasse 100 nm<sup>82</sup> d'épaisseur et doit être proche de 100 nm et ou plus pour les étiquettes présentant une coloration grise.

Cette altération peut être généralisée sur toutes les étiquettes d'un panneau ou localisée sur certaines au sein d'un même panneau. Le ternissement prononcé touche souvent les étiquettes positionnées aux extrémités gauche ou droite du panneau (fig.34), hormis de rare exception. Le ternissement de couleur grise recouvre ponctuellement ou entièrement l'étiquette. Les bordures des étiquettes sont touchées préférentiellement à leur centre.



©HE-Arc CR, 2015.

Figure 34 : Panneau IId902.14 (gauche), illustration la localisation du ternissement gris prononcé sur les étiquettes au sein d'un panneau (droite).

<sup>82</sup> Selwyn, 2004, p.150.

La plupart des étiquettes présente une corrosion généralisée où le ternissement prononcé est uniforme et très régulier en surface (fig.35-36). Certaines fois, le ternissement se présente sous forme de petites taches grises qui pourraient être signe d'une corrosion localisée<sup>83</sup> (fig.37).



Figure 35 : Exemple d'un ternissement prononcé généralisé sur toute la surface de l'étiquette. (IIId902.28)

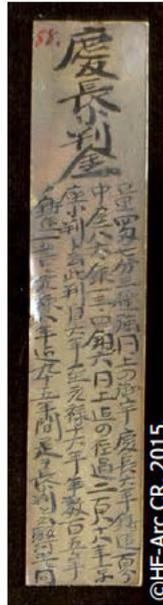


Figure 36 : Exemple d'un ternissement prononcé localisé sur le bord supérieur de l'étiquette, où la corrosion est généralisée. Le reste de la surface est touchée par un ternissement léger. (IIId902.12)

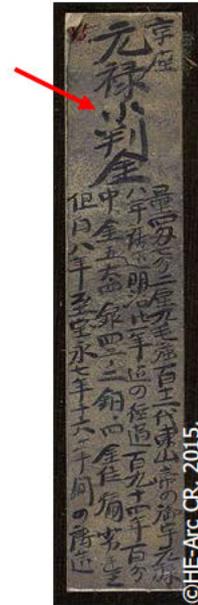


Figure 37 : Exemple d'un ternissement prononcé sur plusieurs zones de l'étiquette où il est possible que les petites taches (flèche) soient assimilées à de la corrosion localisée. (IIId902.16).

Le ternissement a une interaction avec l'encre, il se développe sous et autour des idéogrammes (fig.38).



Figure 38 : Exemple où le ternissement qui se développe sous un idéogramme prend la place de l'encre.

<sup>83</sup> Costa, 2001, p.22.

Les analyses élémentaires SDE effectuées sur les échantillons ont toujours décelé la présence de soufre ; du chlore a aussi été détecté sur deux échantillons<sup>84</sup>. Les produits de corrosion sont principalement des sulfures d'argent ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ). Le sulfure d'argent existe sous deux formes minérales dans la nature soit l'acanthite ( $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ ) et l'argentite ( $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ ). L'argentite n'est présente dans la ternissure à température ambiante que si l'argent contient du cuivre, ce qui n'est pas le cas de cette couche métallique<sup>85</sup>. Les chlorures d'argent chlorargyrite ( $\text{AgCl}$ ) font aussi partie des produits de corrosion des étiquettes. La composition du ternissement est courante, il y a majoritairement des sulfures ainsi que des chlorures d'argent en plus faible proportion.

## 2.2 Encre

### 1.2.1 Altérations mécaniques

Malgré son bon état de conservation général, l'encre comporte quelques altérations mécaniques, principalement des lacunes ainsi que des phénomènes d'estompage.



Figure 39 : Lacunes d'encre dans les idéogrammes. (I1d902.12)

Ces lacunes se situent principalement au sein des idéogrammes, sur des zones où l'étiquette est recouverte d'un film de ternissement. La couche sous-jacente à ces lacunes est celle du ternissement de l'argent (fig.39). Certaines de ces lacunes sont associées à des pertes de métal, la couche sous-jacente visible étant le papier.

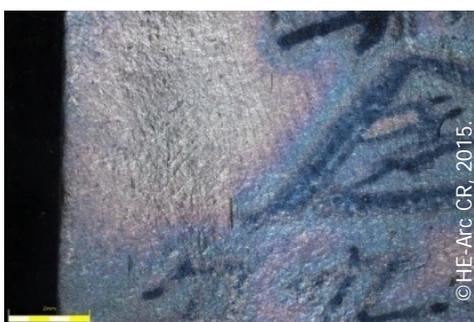


Figure 40 : Estompage de l'encre sur une étiquette. (I1d902.12)

Certaines écritures présentent un phénomène d'estompage ou d'effacement progressif de l'encre sur les zones de ternissement (fig.40).

Les altérations chimiques de la couche métallique ainsi que les dégradations mécaniques de l'encre ont un impact direct sur les valeurs de recherche, pédagogique et esthétique de la collection. En effet, la corrosion et les pertes d'encre nuisent à la visibilité et lisibilité des idéogrammes. Les étiquettes illisibles perdent toute valeur pédagogique et de recherche.

<sup>84</sup> Cf. Annexe 5: Microscope électronique à balayage couple à une spectroscopie en dispersion d'énergie (MEB-SDE), p.144.

<sup>85</sup> Selwyn, 2004, p.150.

## 2. Diagnostic

Les objets de la collection n'ont pas été utilisés pédagogiquement, ainsi les principales étapes de la vie matérielle de la collection sont sa fabrication et sa conservation au MKB. Dès lors, les causes d'altérations découlent principalement du vieillissement naturel des matériaux influencés par les méthodes de fabrication et les conditions de stockage.

### 2.1 Cause des altérations mécaniques de la couche métallique

Les altérations mécaniques comme les déformations, décollements, recouvrements, plis, fissures, écaillages et lacunes sont causées ou découlent des processus de fabrication des étiquettes et du vieillissement des matériaux.

Les déformations de surface de la couche métallique et du papier résultent du collage des étiquettes sur le textile. La colle au dos de l'étiquette n'est pas appliquée sur toute la surface mais par petites pointes. Avec les variations climatiques, les zones encollées ne réagissent pas de la même manière, que les zones non collées, ce qui crée une surface ponctuellement gondolée.

Les décollements et les recouvrements de la feuille métallique sont dus à une perte d'adhérence de la feuille.

Les plis et les fissures de la couche métallique sont la conséquence des décollements et recourbements de la couche métallique. Les fissures non liées à ces phénomènes proviennent soit de l'étape de brunissage de la feuille d'argent, soit de manipulations inadaptées.

Les réseaux d'écaillage de la couche métallique résultent du processus de fabrication. L'adhérence entre la feuille métallique et l'adhésif n'était pas suffisante. Le facteur temps et les conditions environnementales non contrôlées du premier dépôt<sup>86</sup> et éventuellement la rétractation de la colle ont favorisé la formation d'un écaillage de surface. Les lacunes sont considérées comme le stade de dégradation postérieur à l'écaillage et imputées aux variations climatiques.

### 2.2 Cause des altérations chimique de la couche métallique

L'empoussièrement est due à l'environnement de stockage. Les panneaux sont protégés par une vitre mais la quantité importante de poussière à l'intérieur de certains panneaux laisse supposer qu'elle peut être un élément rajouté pour protéger en partie les objets de la poussière et les étiquettes du ternissement<sup>87</sup>.

Les dépôts bruns présents à la surface des étiquettes sont survenus lors de leur collage sur le textile. Il s'agit de dépôts de colle transférés lors de l'assemblage des étiquettes dans le panneau.

---

<sup>86</sup> Informations transmises par Maria Pol-Cometti, le 16 février 2015.

<sup>87</sup> Ceci s'appuie notamment sur le fait que les panneaux de la collection d'Oxford soit identique, les panneaux ne sont pas vitrés. Pour le transport en Europe de la collection d'Oxford, les objets ont été empilés en deux colonnes. Les deux panneaux du dessus de la pile ont été assemblés différemment pour protéger les autres en assurant le rôle de couvercle. Ainsi, il n'y a pas de vitre à l'origine sur les panneaux d'Oxford. Informations transmises par Dr Lyce Jankoswki dans un e-mail daté du 5 juin 2015.

### 2.2.1 Approfondissement du phénomène de ternissement de l'argent

Le ternissement de l'argent est causé par trois éléments ; l'oxygène, l'humidité relative et les polluants. Comme l'illustre le schéma de Costa<sup>88</sup> (fig.41), le processus de formation du film début par une oxydation de l'argent (a). Exposée à l'air, la surface très réactive de l'argent capte l'oxygène pour former un film d'oxyde très fin et irrégulier (b). Le film n'étant pas stable, d'autres réactions chimiques se produisent. En présence d'humidité et de molécules de soufre réduit, le film d'oxyde est transformé en une espèce chimique plus stable, l'acanthite ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) (c) <sup>89</sup>.

Les produits de corrosion constitutifs du ternissement des étiquettes sont principalement des sulfures d'argent avec quelques chlorures d'argent. Les sulfures se développent sur l'argent au contact de polluants soufrés comme les gaz sulfureux en état d'oxydation réduit (sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$ , sulfure de carbonyle  $\text{COS}$ ), le soufre élémentaire ou les composés sulfureux organiques (disulfure de carbone, méthanethiol, sulfure et disulfure de diméthyle) qui peuvent exister dans la collection et son environnement<sup>90</sup>. L'origine des chlorures d'argent peut provenir du contact des particules d'air contenant des chlorures, des dispersions de sels marins<sup>91</sup> ou de manipulations car la sueur des mains contient des chlorures de sodium.

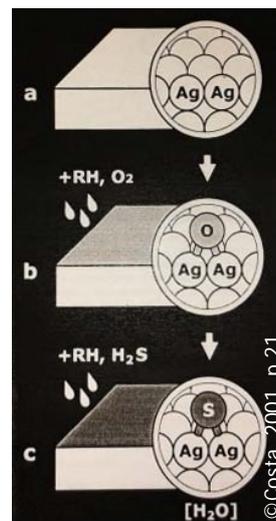


Figure 41 : Processus du mécanisme de ternissement de l'argent.

Dans cette collection, la cause du ternissement de l'argent peut être interne à l'étiquette et interne ou externe au panneau.

Voici la liste des sources de polluants internes à l'étiquette :

- carton intercalaire<sup>92</sup>
- liant protéinique de l'encre
- colle protéinique utilisée pour coller l'étiquette sur textile

Bien que la présence de soufre dans le carton ne puisse être exclue, il est peu vraisemblable qu'il soit la source du ternissement sinon l'altération serait généralisée sur toutes les étiquettes.

Les liants et les colles protéiniques renferment du soufre. Il est envisageable, dans une faible mesure, que l'encre ait encouragé des phénomènes de ternissement sur la surface métallique. Cependant, si elle

<sup>88</sup> Costa, 2001, p.21.

<sup>89</sup> Ibidem.

<sup>90</sup> Selwyn, 2004, p.149.

<sup>91</sup> Costa, 2001, p.20.

<sup>92</sup> La prise d'un échantillon de carton est difficile sans endommager les autres éléments de l'étiquette. C'est pourquoi aucun test à l'acétate de plomb n'a été effectué.

était la source principale de dégradation, le ternissement serait généralisé autour de chaque idéogramme, ce qui n'est pas le cas.

La colle protéinique faisant adhérer l'étiquette au velours est plus susceptible d'avoir eu un impact déterminant sur le développement du ternissement. Des amas de colle sont déposés sur le pourtour du verso des étiquettes. L'adhésion au velours est variable d'une étiquette à l'autre, certaines sont très attachées et d'autres moins. Souvent, les étiquettes très adhérentes au support présentent des phénomènes de ternissement plus prononcés.

Sources de polluants internes au panneau<sup>93</sup> :

- le velours
- les matériaux constitutifs des monnaies
- la colle employée pour coller le textile sur la planche en bois

Le soufre peut être présent dans le velours comme constituant des fibres ou comme élément de teinture. Pour vérifier sa présence, un test à l'acétate de plomb a été effectué sur un échantillon mais l'expérience n'a décelé aucune présence de soufre<sup>94</sup>.

Il est peu probable que les monnaies soient la cause du ternissement de l'argent. Elles sont majoritairement constituées de métal<sup>95</sup> et ne sont pas en contact direct avec les étiquettes, ainsi il ne peut y avoir corrosion galvanique\*.

Le textile est fixé mécaniquement et par un adhésif sur la planche en bois. La nature de ce dernier n'a pas été identifiée faute d'accessibilité, cependant il est probable que le fabricant ait utilisé le même adhésif que pour coller les étiquettes. Le mode d'application de la colle peut entraîner des quantités importantes d'adhésif sur la planche, notamment dans les bords. Or, les étiquettes placées sur les bordures du panneau sont plus sujettes à des phénomènes de ternissement prononcés. Il est fort probable que cette colle soit une principale cause du ternissement.

Source de polluants externes au panneau :

- gaz sulfureux en état d'oxydation réduit

Les gaz sulfureux présents dans l'air provoquent le ternissement de l'argent. En intérieur, la concentration des sulfures d'hydrogène est d'environ 50-100 ppt à 300 ppt<sup>96</sup> et de 300 à 600 ppt pour

---

<sup>93</sup> Le bois du panneau n'est pas considéré comme une source de polluant. Il s'agit d'un bois massif et il est possible qu'il ait dégagé des composés organiques volatiles (COV). Toutefois, il semble que l'argent soit peu sensible aux COV. Selwyn, 2004, p.39.

<sup>94</sup> Rémillard, 2007, [En ligne]. Cf. Annexe 7 : Détection des polluants soufré, p.161.

<sup>95</sup> Les premières observations des monnaies laissaient supposer que certaines ne contenaient pas de métal. Après des tests de conductivité, il s'est avéré qu'hormis quelques rares exceptions, toutes les monnaies mêmes celles qui ont une base en papier, ont une faible résistance électrique, ce qui confirme la présence de métal.

<sup>96</sup> Costa, 2001, p.21.

les sulfures de carbonyle, ce qui suffit à ternir l'argent<sup>97</sup>. Actuellement, les conditions climatiques de conservation des objets au MKB sont stables (~19°C et ~50% HR) comparés à la première réserve. La concentration en sulfure d'hydrogène n'est pas connue, mais doit se situer dans les concentrations standards en intérieur<sup>98</sup>. Toutefois, la possibilité que le panneau ait joué le rôle de microclimat n'est pas exclue.

Les différents degrés d'altérations entre les étiquettes au sein d'un même panneau rendent les causes du ternissement complexes à définir. Plusieurs éléments à l'intérieur des panneaux, comme les colles protéiniques ont contribué à son développement. Leurs quantités variables sous les étiquettes et sous certaines zones du textile peuvent expliquer les différents degrés de ternissement des étiquettes au sein d'un même panneau. En plus de ces éléments, la cause de ce ternissement est à attribuer aux polluants atmosphériques qui se sont indéniablement trouvés dans l'air environnant la collection.

### 2.2.2 Conséquence sur l'encre et causes de ces altérations

Les altérations de l'encre comme les lacunes et les phénomènes d'estompage sont des conséquences directes du ternissement. En se développant sous l'encre, le ternissement en induit des pertes. Cet effet a été constaté lors du ternissement d'éprouvettes<sup>99</sup>. L'encre semble estompée, mais il s'agit d'une perte progressive de matière liée au ternissement. En effet sur ces zones, il reste la forme de l'idéogramme au couleur du ternissement grise.

### 2.3 Pronostic

Les altérations mécaniques de la couche métallique sont relativement peu évolutives. En effet, les déformations des étiquettes liées au collage, pliures, fissures, décollements et recourbements de la couche métallique sont d'anciennes altérations liées à la fabrication et ne présentent pas un risque d'aggravation pour la conservation future de la collection. Ceci est notamment lié au fait que les étiquettes sont protégées par une vitre qui réduit considérablement l'impact d'éléments extérieurs.

Les écailles de surface sur certaines étiquettes peuvent évoluer vers des lacunes. Toutefois, au cours de l'étude, les objets ont été à plusieurs reprises manipulés, sans qu'aucun détachement ou soulèvement d'écailles n'ait été observé. En évitant les chocs et les vibrations ainsi qu'en respectant les règles de manipulation, les écailles ne devraient pas évoluer.

Les altérations chimiques, comme les dépôts ne sont ni évolutifs et ni risqués pour la conservation de la collection. Les conditions de stockage des objets en Compactus™ empêchent l'augmentation de poussière à l'intérieur des panneaux. Néanmoins, cette altération est une source de nutrition des micro-

---

<sup>97</sup> Selwyn, 2004, p.150.

<sup>98</sup> Une possibilité de mesure est le tube Dräger, qui donne une indication de la concentration en sulfure d'hydrogène dans l'air ou dans un endroit confiné. Dans un premier temps, il est été jugé plus utile d'observer visuellement l'effet des polluants. Cf. Chap. 2.3 Pronostic, p.43.

<sup>99</sup> Cf. Chap. 2.3 Ternissement accéléré des éprouvettes, p.62.

organismes et peut favoriser une infestation dommageable aux étiquettes et aux objets en papier comme les porte-monnaie. Une simple intervention de dépoussiérage élimine ce risque.

Les craintes d'une possible progression de l'altération concernent principalement le phénomène de ternissement des étiquettes qui entraîne des pertes d'encre. L'évolution de cette altération est difficile à apprécier car les facteurs influençant ce processus ne sont pas tous connus. Aucune documentation écrite ou photographique attestant d'un état de conservation antérieur de la collection n'existe. Dès lors, l'état de la collection à son arrivée au Musée ou avant le XXI<sup>e</sup> siècle n'est pas connu.

Le ternissement de l'argent s'est principalement développé à la suite de la fabrication de la collection avec le collage des étiquettes sur le textile. L'interaction entre le soufre contenu dans ces colles fraîchement appliquées et la couche d'argent a dû être importante à ce moment-là, mais peut diminuer grâce au séchage et au dégazage de ces colles. Néanmoins, le contact avec les polluants atmosphériques du premier lieu de conservation a favorisé la progression de l'altération.

Les étiquettes sont datées aux alentours de 1893, elles ont ainsi approximativement 120 ans. Après environ une année d'observation, il n'y a pas de changement notable du ternissement sur les étiquettes. Cela ne sous-entend pas que le phénomène ait cessé, mais qu'il se soit stabilisé. Néanmoins, toutes les étiquettes n'ont pas évoluées vers des stades de ternissement importants ; est-ce que pour ces dernières, l'altération va évoluer jusqu'à atteindre un ternissement totalement gris ? Afin de juger si l'environnement actuel présente un risque de dégradation pour les étiquettes, des feuilles d'argent neuves très réactives ont été placées à l'intérieur et à l'extérieur des panneaux conservés dans la réserve muséale<sup>100</sup>. Après trois mois de contact, aucun début de ternissement n'a été observé. Cette période de test doit être prolongée durant les prochains mois afin d'avoir le recul nécessaire pour juger l'impact actuel de l'environnement sur les étiquettes.

#### 2.4 Objectifs des projets de traitements

Le ternissement de l'argent ainsi que les pertes de matière d'encre entraînent une illisibilité des écritures qui influent fortement les valeurs culturelles de la collection et sa compréhension.

Dans le but d'améliorer cette lisibilité et d'augmenter ses valeurs de recherche, esthétique et pédagogique au profit de la valeur d'ancienneté, deux projets de traitement sont envisagés et proposés. Le premier est non invasif pour les étiquettes et se concentre sur les méthodes d'imagerie et traitement de l'image. Le second est invasif et cherche des solutions de nettoyage au ternissement de l'argent.

---

<sup>100</sup> Cf. Chap. Recommandations de conservation, p.83. Et Annexe 7 : Détection des polluants soufrés, p.161.

## CHAPITRE 3 : Méthodes d'imagerie et traitement informatique de l'image

Ce chapitre cherche des solutions d'amélioration de l'information par les techniques d'imagerie. Il explore les possibilités de traitement informatique de l'image par logiciel comme Adobe® Photoshop® CS6. Pour des raisons de synthèse, ce travail est effectué sur les six panneaux représentatifs de la collection sélectionnés pour l'examen diagnostique.

### 1. Présentation des méthodes d'imagerie adoptées

L'objectif des méthodes d'imagerie est de reproduire numériquement une image similaire à la réalité de l'étiquette et de la modifier afin d'augmenter la lisibilité des écritures, de cette manière la forme et le contenu de l'étiquette sont conservés. Le but est de fournir au Musée une meilleure image des étiquettes pour qu'il ait ainsi la possibilité de les reproduire et de les intégrer comme documentation annexe à la collection.

La photographie est un outil précieux et indispensable pour documenter de manière optimal les projets de conservation. Généralement dans ce domaine, il est recommandé d'utiliser des appareils réflex numériques mono-objectif en raison de leur bon rapport qualité-prix<sup>101</sup>. Durant la première campagne photographique de la collection avec ce type d'appareil<sup>102</sup>, les proportions des objets n'étaient pas respectées (fig.42). En effet, même en effectuant une prise de vue en hauteur du panneau, il n'est pas toujours d'obtenir une image proportionnelle exacte, à cause des déformations liées à l'objectif. La figure 42 ci-contre illustre ce phénomène. Le bord du cadre supérieur est légèrement bombé, ce qui influence le rendu de l'ensemble des éléments.



Figure 42 : Panneau IId 902.38, illustrant les problématiques de proportion obtenues avec la photographie numérique.

Dès lors, une comparaison est effectuée entre deux méthodes qui pallient à ce problème ; la numérisation 2D avec le scanner à livre et la reproduction photographique professionnelle. La suite de l'étude explore la photographie infrarouge qui met en évidence des détails invisibles à l'œil nu.

### 2. Numérisation 2D par le scanner à livre

Les scanners ont été développés et affinés au cours des dernières années pour les besoins de l'archivage des livres précieux et des manuscrits au sein des bibliothèques et des centres d'archivage. Les images

<sup>101</sup> Frey et al., 2008, p.15.

<sup>102</sup> Appareil : Nikon D3100 réflex numérique, avec objectif Nikon DX 18-55 mm f : 3.5-5.6 Série G.

obtenues sont parfaitement proportionnelles, caractéristique particulièrement utile pour la problématique traitée.

## 2.1 Principe de la numérisation

Le principe de la numérisation est de convertir un document en image numérique en l'éclairant d'une source lumineuse qui balaye la surface. Le scanner possède des capteurs photosensibles qui analysent point par point la lumière réfléchie et la transforment en impulsions électriques. Ces dernières sont transmises à l'ordinateur qui les reconstitue pour former une image numérique susceptible d'être traitée, sauvegardée ou archivée<sup>103</sup>.

Ces dernières années, les scanners à livre à usage professionnel se sont beaucoup perfectionnés notamment pour assurer la protection de documents fragiles durant la numérisation. Les scans se font par le haut, le principe de fonctionnement reste le même qu'un scanner traditionnel. Les avantages de ces appareillages sont : la vitesse de numérisation élevée, la bonne qualité d'image et la source lumineuse respectueuse de la sensibilité des documents graphique<sup>104</sup>.

## 2.2 Matériels et installation

Un scanner à livre professionnel dont, la disponibilité et l'accès, sont facilités pour les chercheurs a été choisi. La Bibliothèque cantonale et universitaire de Fribourg possède un appareillage Bookeye Color® destiné à l'usage professionnel. Elle a accepté de le mettre à disposition pour le tester sur six panneaux de la collection<sup>105</sup>.

Matériels	Description
Scanner	Scanner à livre Bookeye Color®, Modèle BE2-SCL-R2-PLUS (Surface de numérisation 420*594 mm)
Source lumineuse	Lampes non-émettrices d'UV et IR selon le fabricant
Ordinateur et programme de lecture du scan	Ordinateur Microsoft, nécessaire pour ouvrir l'image sur le programme de lecture BCS-2® Image Ware

Tableau 6 : Description du matériel nécessaire à la numérisation 2D avec un scanner à livre.

---

<sup>103</sup> Joinville et Gréco, 1999, p.17-18.

<sup>104</sup> Scanner de livre, [En ligne].

<sup>105</sup> La numérisation des six panneaux a été effectuée le 28 mai 2015 avec Matthias Müller et Patrizia Bruno, chef et adjointe du secteur public que la bibliothèque. Les 6 panneaux sélectionnés pour l'examen diagnostique sont repris.

L'image 43 ci-contre illustre l'installation d'un panneau de la collection sur le support du scanner Bookeye Color®. La numérisation se fait par le haut et le déclenchement s'effectue grâce à une pédale. La taille du panneau ne permet pas de scanner l'entier de son cadre en bois. Comme l'objectif primordial est d'obtenir une image des étiquettes, ce cadrage n'est pas problématique.



Figure 43 : Installation du scanner à livre avec un panneau de la collection.

### 2.3 Image obtenue par le scanner à livre

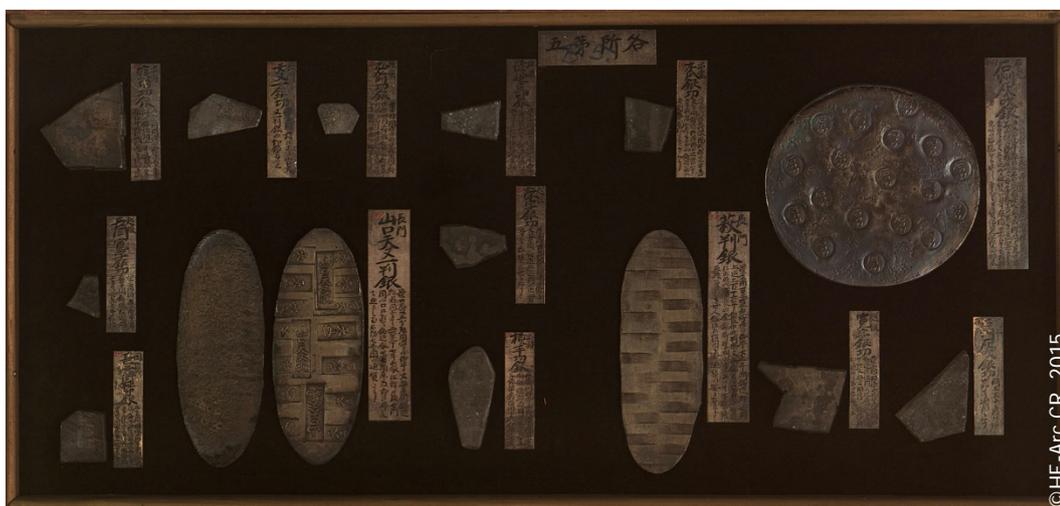


Figure 44 : Image du panneau IId 902.38 obtenu par le scanner à livre.

La figure 44 illustre le résultat du scanner à livre d'un panneau de la collection. Le rendu proportionnel du panneau est excellent, il n'y a pas de déformation des lignes formées par le cadre. En zoomant sur l'image, les écritures restent nettes. Toutefois lorsque le zoom est important, les idéogrammes sont très pixellisés et floutés. Les couleurs ne sont pas correctement calibrées, la teinte rouge est trop prononcée et la luminosité trop faible. Lors de la prise de vue, l'éclairage a été réglé au maximum, l'image reste néanmoins sombre, ce qui peut être modifié ultérieurement par des logiciels de traitement d'image.

### 3. Photographie numérique professionnelle

Le recours à la photographie professionnelle est nécessaire afin d'avoir une excellente qualité d'image. La photographie numérique permet d'obtenir une image par le même principe de numérisation. Mentor de ce mémoire et directeur de l'Institut Suisse pour la Conservation de la Photographie (ISCP),

Christophe Brandt a mis à disposition le studio photographique de l'ISCP et ses compétences pour réaliser les photographies des six panneaux<sup>106</sup>.

### 3.1 Matériels et prises de vue

Matériels	Description
Appareil photographique	Boitier Phase One 645 DF, équipé d'un dos Phase One IQ 160 
Objectifs	Schneider-Kreuznach AF 80 mm (vue d'ensemble) et Phase One Digital AF 120 mm f/4.0 Macro (vue rapprochée)
Statif	Statif vertical à moteur
Sources lumineuses	Générateur Digital 1200 RX Elinchrom avec deux torches flashes Elinchrom LTD
Réglage lumineux	Flashmètre Minolta
Ordinateur	MAC pour la réception de l'image sur le programme Capture One 8®
Chartes, échelle	Charte de couleur, charte de gris, balance des blancs

Tableau 7 : Description du matériel nécessaire à la photographie numérique avec un appareillage professionnel.

La figure 45 illustre l'installation dans le studio photo pour la prise de vue des panneaux. L'objet placé sur une table est photographié depuis le haut. Les torches flashes électroniques sont placées à la gauche et à la droite de l'objet, ils sont alimentés par le générateur. L'éclairage est réglé par les mesures du flashmètre.



Figure 45 : Installation de la prise de vue des panneaux avec l'appareillage professionnel.

<sup>106</sup> Les photographies ont été réalisées le 5 juin 2015 avec Christophe Brandt et Vincent Disilvestro.

### 3.2 Image obtenue par la photographie numérique avec un appareillage professionnel



Figure 46 : Image obtenue du panneau IId 902.38 par la photographie numérique avec un appareillage professionnel.

L'image obtenue avec ce type d'appareil et d'objectif apochromatique\* respecte les proportions et les propriétés géométriques de l'objet. Il n'y a pas de déformations sur le panneau. En zoomant sur l'image les idéogrammes restent lisibles. La couleur correspond à la réalité de l'objet, toutefois la luminosité semble presque trop faible mais peut être réglée informatiquement ou directement lors de la prise de vue.

### 3.3 Comparaisons entre la numérisation 2D par le scanner à livre et la photographie numérique professionnelle

Les méthodes d'imagerie sont comparées principalement en fonction de leur rendu proportionnel et de leur qualité d'images. Les deux méthodes donnent de bons résultats au niveau du rendu proportionnel de l'objet. Toutefois, lorsqu'il est question de lisibilité des idéogrammes, les qualités d'image diffèrent. Les figures 47-48 ci-contre, représentent les images recadrées des deux techniques. Les fichiers bruts sont traités par le programme Adobe® Photoshop® CS6 dans les mêmes conditions. Les contours des idéogrammes sont plus nets sur l'image obtenue par photographie.



Figure 47 : Image obtenue par scanner à livre

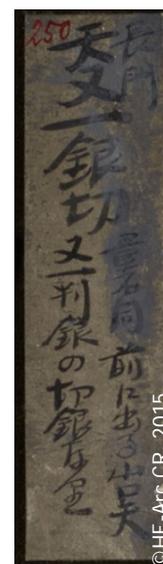


Figure 48 : Image obtenue par photographie



Figure 49 : Différence de qualité entre un agrandi de l'image obtenue par scanner à gauche et celle obtenue par photographie à droite.

Ce phénomène est particulièrement visible sur l'image 49 ci-contre illustrant un agrandissement. La netteté et la lisibilité est meilleure sur l'image obtenue par photographie. Ceci est entre autre lié au fait que le scanner ne fait pas de prises de vue rapprochées et que sa résolution\* initiale n'est pas identique. Dès lors, la résolution de l'image en vue rapprochée n'est pas comparable à une photographie.

Bien que les critères d'évaluation des méthodes d'imagerie reposent principalement sur le rendu de l'image, il est important de signaler leurs avantages et leurs inconvénients. Le tableau ci-dessous prend en compte d'autres critères, comme la disponibilité, la facilité d'utilisation, le poids de l'image et le coût.

<b>Techniques</b>	Scanner à livre	Photographie numérique professionnelle
<b>Critères</b>		
Accès et disponibilité	Accès relativement facile sous réservation et possible facturation bon marché. Disponible dans les bibliothèques et centres d'archives.	Le matériel est présent chez tous les photographes professionnels et chez certains amateurs. Dans le cadre de ce travail l'accès y a été facilité, d'en d'autre situation il serait limité et cher.
Facilité d'utilisation	Très facile, demande l'assistance de collaborateur pour l'acquisition de l'image par ordinateur.	Difficile sans l'assistance du professionnel pour les réglages de l'appareil et des conditions de prise de vue.
Rendu proportionnel de l'objet	Excellent	Excellent
Qualité de l'image obtenue	Rendu moyen des couleurs et qualité médiocre de l'image agrandie	Excellent rendu des couleurs et très bonne qualité d'image même agrandie
Résolution de l'image	300 dpi	300 dpi
Taille de l'image	6609 x 3578 pixels	8984 x 6732 pixels
Poids de l'image	~ 4'500 Ko	~ 177'000 Ko
Coût de l'appareil	~ 47'350 CHF (en 2006)	~ 50'000 CHF (dos, boîtier et les 2 objectifs) (2015)

Tableau 8 : Avantages et inconvénients des deux méthodes d'imagerie.

Ce tableau illustre bien qu'en termes d'accessibilité et de facilité d'utilisation, le scanner à livre est très avantageux comparé à la photographie, néanmoins la qualité de l'image est moins bonne<sup>107</sup>. La photographie professionnelle est bien moins accessible, toutefois la qualité d'image qu'elle offre n'est pas comparable avec un scanner à livre. La résolution du scanner à livre est à mettre en relation avec sa date d'acquisition (2006). Actuellement, les scanners à livre sont certainement de meilleure qualité. Le coût des appareils de prise de vues sont relativement identiques. Néanmoins, la photographie nécessite du matériel supplémentaire comme les torches flashes associées au générateur et le statif.

### 3.3.1 Choix d'une des méthodes pour le traitement informatique de l'image

Les deux techniques offrent de bons rendus proportionnels des objets. Dans le but d'améliorer la lisibilité d'une étiquette, la qualité de l'image est essentielle afin de traiter informatique avec précision les idéogrammes peu ou pas lisibles. Bien qu'en temps normal l'accessibilité à un appareillage professionnel soit limitée, l'image obtenue avec cette technique a été choisie comme base du traitement informatique de l'image.

### 3.3.2 Traitement informatique de l'image pour la méthode d'imagerie sélectionnée

Les images ont été traitées avec le logiciel d'image Adobe® Photoshop® CS6<sup>108</sup>. Après le recadrage, le réglage de niveau et de courbe de l'image est effectué. Ces deux outils permettent de modifier les valeurs chromatiques, les contrastes et la luminosité d'une image en réglant l'intensité des tons clairs, moyens et foncés<sup>109</sup>. Les zones de ternissement de l'image sont sélectionnées et leurs teintes sont modifiées dans des tons clairs. Dans le cas où ces traitements n'améliorent pas suffisamment la lisibilité des écritures, elles sont retouchées une à une avec l'outil « pinceau », afin de renforcer leur intensité.

Les figures ci-contre montrent les étiquettes à leur dimension réelle avant et après le traitement de l'image. L'ensemble de la surface est plus visible, certaines zones très peu lisibles avant le traitement (en rouge) redeviennent perceptibles.



Figure 50 : Etiquette peu lisible avant traitement (Iid 902.28)

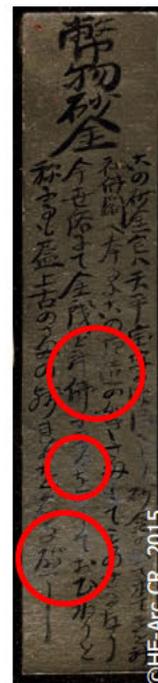


Figure 51 : Même étiquette que Fig.30 après le traitement par Photoshop

<sup>107</sup> Actuellement, il existe certainement d'autres scanner à livre qui présentent une meilleure résolution.

<sup>108</sup> Cf. Annexe 8 : Explication des traitements informatiques de l'image par le logiciel Adobe® Photoshop® CS6, p.164.

<sup>109</sup> Réglage Niveaux, [En ligne].



Figure 52 :  
Etiquette n°89  
avant traitement.  
Ild 902.14

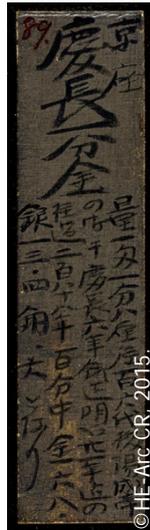


Figure 53 :  
Etiquette n°89  
après traitement  
Photoshop. Ild  
902.14



Figure 54 :  
Etiquette n°86  
avant traitement.  
Ild 902.16



Figure 55 :  
Etiquette n°86  
après traitement  
Photoshop. Ild  
902.16



Figure 56 :  
Etiquette n°237  
avant traitement.  
Ild 902.38



Figure 57 :  
Etiquette n°237  
après traitement  
Photoshop. Ild  
902.38



Figure 58 :  
Etiquette n°250  
avant traitement.  
Ild 902.38



Figure 59 :  
Etiquette n°250  
après traitement  
Photoshop. Ild  
902.38

Les figures ci-dessus prouvent que la lisibilité des idéogrammes peut être considérablement améliorée par traitement informatique. Le contraste amplifié entre écritures et couche métallique facilite la lecture. Ce type de traitement peu conventionnel en conservation offre des résultats plus que satisfaisants quant à l'amélioration de l'image<sup>110</sup>.

<sup>110</sup> Cf. Annexe 9 : Résultat du traitement informatique de l'image sur un panneau de la collection, p.167.

#### 4. Photographie infrarouge

L'examen d'une œuvre en infrarouge (IR) permet la mise en évidence de détails sur des objets et particulièrement sur des œuvres d'art graphique qui sont invisibles à l'œil nu<sup>111</sup>. Ce type d'examen est employé pour distinguer pigments, encres, colorants, retouches, dessins sous-jacents ou pour améliorer la lecture d'inscriptions peu visibles. Cette observation profite du fait que les matériaux réfléchissent inégalement le rayonnement IR<sup>112</sup>. L'encre des étiquettes est constituée de carbone qui absorbe les IR<sup>113</sup>, cette caractéristique permet d'obtenir une image où le contraste entre l'encre et le ternissement est marqué.

##### 1.4.1 Principe théorique

L'infrarouge est un rayonnement du spectre électromagnétique (fig.60). Les radiations IR se situent à la droite du spectre visible dans des longueurs d'ondes se situant entre environ 780 à 20'000 nm. Ils sont regroupés en fonction de leur longueur d'onde (IR proche, moyen, lointain ou IR-A,-B,-C). Selon les sources, les longueurs d'ondes données pour un groupe varient<sup>114</sup>.

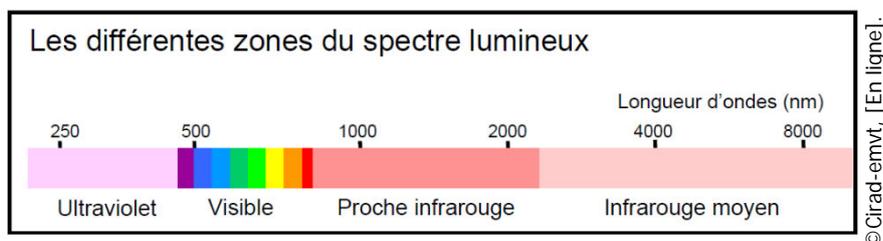


Figure 60 : Différentes zones du spectre lumineux

Pour l'examen IR, l'observation se fait à des longueurs d'ondes proches, la photographie IR enregistre le rayonnement entre 900 à 1000 nm<sup>115</sup>. La réflectographie IR suit le même principe, cependant elle détecte des longueurs d'ondes plus grandes (1000 à 1700 nm) ce qui permet d'analyser en profondeur une peinture par exemple<sup>116</sup>. La préférence, pour ce projet, reste la photographie IR car l'encre se trouve en surface de la couche d'argent, la réflectographie IR n'apporterait pas plus de détail<sup>117</sup>.

---

<sup>111</sup> Stuart, 2007, p.75.

<sup>112</sup> Imagerie en UV et IR, [En ligne] ; Frey et al., 2008, p.61.

<sup>113</sup> Imagerie en UV et IR, [En ligne]

<sup>114</sup> Imagerie en UV et IR, [En ligne] ; Mairinger, 2000, p.41.

<sup>115</sup> Frey et al., 2008, p.61.

<sup>116</sup> Imagerie en UV et IR, [En ligne]

<sup>117</sup> Frey et al., 2008, p.62.

#### 1.4.2 Matériels et prises de vues

Le personnel de la Haute Ecole d'Art de Berne a prêté son appareil spécifique à la photographie UV et IR pour réaliser les clichés des six panneaux de la collection.

Matériels	Description
Appareil photographique	Réflex numérique Canon EOS 6D, avec capteur CMOS* (sensibilité aux longueurs d'onde de 310 à 1100 nm).
Objectifs	Canon EF 24-105 mm, f/4 L IS
Filtre	Filtre infrarouge LP2 830 nm <sup>118</sup>
Sources lumineuses	Deux torches-flashes électroniques Elinchrom 750 Micro HEAD

Tableau 9 : Matériel nécessaire pour la photographie en infrarouge.

Comme l'illustre le schéma et la photographie de l'installation (fig61), l'appareil photo est installé parfaitement face à l'objet. Les deux torches flashes possédant des ampoules halogènes, émettrices de rayonnement IR, sont installées à gauche et à droite sont réglés à 750 W. Avec cette méthode, une photographie numérique IR réfléchie est obtenue.

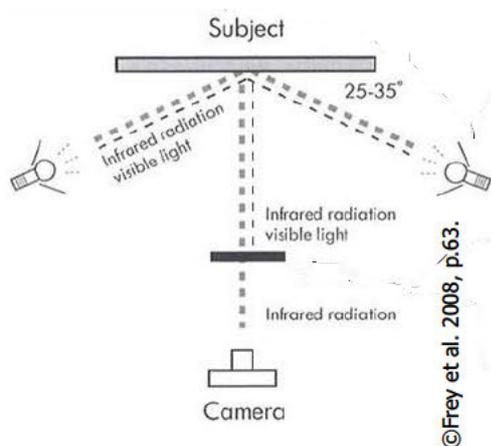


Figure 61 : Schéma de la prise de vue pour la photographie infrarouge et photographie de l'installation.

<sup>118</sup> Un filtre IR est ajouté devant l'objectif, ainsi l'appareil reçoit le rayonnement IR de 830 à 1100 nm

### 1.4.3 Image obtenue avec la photographie IR

Les photographies IR sont toujours converties en noir/blanc car l'image obtenue en couleur perturbe la compréhension du contenu<sup>119</sup>. Voici des exemples de photographies d'étiquettes en lumière visible et en rayonnement IR particulièrement peu lisibles<sup>120</sup> :



Figure 62 :  
Etiquette en  
lumière visible.  
IId 902.16



Figure 63 : Même  
étiquette que  
Fig.42 en  
rayonnement IR.  
IId 902.16



Figure 64 :  
Etiquette n°12 en  
lumière visible.  
IId 902.28



Figure 65 :  
Etiquette n°12  
en rayonnement  
IR. IId 902.28

La photographie IR améliore donc considérablement le contraste entre les écritures et le support métallique des étiquettes.

---

<sup>119</sup> Informations transmises par Christophe Richter, photographe et enseignant à la Haute Ecole d'Art de Berne, lors d'un e-mail daté du 25 juin 2015.

<sup>120</sup> Les étiquettes apparaissent dans ce document à leur dimension réelle.



Figure 66 :  
Etiquette n°82 en  
lumière visible.  
Ild 902.12



Figure 67 :  
Etiquette n°12 en  
rayonnement IR.  
Ild 902.12



Figure 68 : Etiquette n°12  
en rayonnement IR et  
traitée par Adobe®  
Photoshop® CS6. Ild  
902.12

Au besoin, l'image IR peut être améliorée avec le programme Adobe® Photoshop® CS6, comme l'illustre la figure 68, légèrement retouchée comparé à la figure 67. Les contrastes clairs/foncés sont améliorés et les idéogrammes accentués<sup>121</sup>.

<sup>121</sup> Cf. Annexe 10 : Photographie infrarouge d'un panneau de la collection, p.170.

## CHAPITRE 4 : Recherche appliquée de nettoyage du ternissement sur feuilles d'argent

### 1. Projet de recherche d'une méthode de nettoyage de l'argent sur les étiquettes explicatives

Ce projet tend à évaluer la faisabilité d'un traitement de nettoyage de l'argent afin d'améliorer la lisibilité des écritures. Ce chapitre décrit brièvement les techniques de nettoyage, puis il cherche des solutions de traitement en approfondissant le nettoyage par plasma d'hydrogène.

#### 1.1 Présentation des techniques de nettoyage de l'argent

##### Mécanique

Le ternissement peut être retiré au moyen d'abrasifs tel que le talc ou la craie mélangés à un liquide et appliqués sur le métal par un support.

##### Chimique

Le nettoyage chimique utilise une solution qui retire les produits de corrosion. Ce procédé s'effectue soit en immersion, soit localement avec un coton ou en gel. Les principaux produits utilisés sont des complexants (thiourée, EDTA<sup>122</sup>) ou des composés acides ou alcalins. L'objet est rincé afin d'éviter une recontamination de l'argent par la solution<sup>123</sup>.

Une technique mixte permet de nettoyer mécaniquement l'argent avec des produits commerciaux contenant des particules abrasives, détergent, complexants et inhibiteurs (composés organiques, thiols)<sup>124</sup>.

##### Electrochimique

Cette technique vise à inverser le processus d'oxydation par lequel le métal sous forme d'ions retourne à l'état métallique, ce qui est possible en lui fournissant des électrons. Trois méthodes existent :

- chimique : en utilisant une solution avec un agent réducteur qui fournit au métal des électrons en s'oxydant
- électrochimique : par contact avec un électrolyte (un métal dont le potentiel de réduction est plus faible que celui du métal à traiter, ce dernier étant ainsi préservé)
- électrolytique : grâce aux électrons conduits à la surface de l'objet par une source externe (générateur ou potentiostat)<sup>125</sup>

Ces traitements sont font soit en immersion soit localement grâce au pinceau électrolytique notamment le « Pleco » développé récemment<sup>126</sup>.

---

<sup>122</sup> Thiourée (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S) ; EDTA : acide éthylène diamine tétraacétique (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>).

<sup>123</sup> Selon Schweizer et Witschard, 2006 ; Costa, *et al.* 2006 ; Radeaglia, 2006.

<sup>124</sup> Selwyn, 1990.

<sup>125</sup> Costa, 2001, p.26.

<sup>126</sup> Le Pleco, [En ligne].

Plasma d'hydrogène

La réduction par plasma d'hydrogène s'effectue au travers d'un gaz ionisé, qui se lie avec les sulfures et les chlorures d'argent afin de permettre la réduction de l'argent. Cette méthode s'effectue en phase gazeuse, sans apport de liquide et peut être localisée<sup>127</sup>.

Voici un tableau illustrant les avantages et les inconvénients des méthodes de nettoyage de l'argent<sup>128</sup> :

Méthode de nettoyage	Avantages	Inconvénients
Mécanique	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Contrôle</li> <li>- Bonne documentation</li> <li>- Facilité de mise en place</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Risque de rayures</li> <li>- Perte de métal</li> <li>- Lent</li> <li>- Coûteux</li> <li>- Rinçage nécessaire</li> <li>- Nécessite dextérité et expérience</li> </ul>
Chimique	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rapide</li> <li>- Pas de rayure</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rinçage nécessaire</li> <li>- Difficulté de contrôle</li> <li>- Peu ne pas faire de distinction entre métal et produits de corrosion</li> <li>- Légère perte de métal</li> <li>- Surface réactive après traitement</li> </ul>
Electrochimique	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rapide</li> <li>- Pas de rayure</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nécessite un équipement et des connaissances</li> <li>- Nécessite un léger polissage après traitement</li> <li>- Surface réactive après traitement</li> <li>- Légère perte de métal</li> </ul>
Plasma	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rapide</li> <li>- Nettoyage sec</li> <li>- Possibilité de traiter des objets fragiles</li> <li>- Pas de perte de métal</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nécessite un équipement très spécifique et des connaissances</li> <li>- Peu accessible et couteuse</li> <li>- Peut nécessiter un léger polissage</li> <li>- Surface réactive après traitement</li> </ul>

Tableau 10 : Avantages et inconvénients des différentes méthodes de nettoyage de l'argent.

## 1.2 Choix des méthodes de traitement

Ces différentes méthodes ont été envisagées et parfois testées afin de savoir si elles étaient applicables et adaptées à la problématique.

La finesse de la feuille d'argent exclu tout nettoyage mécanique, même un nettoyage délicat provoque des pertes trop importantes d'argent pour être retenu.

<sup>127</sup> Panna, [En ligne].

<sup>128</sup> Selon Costa, 2001, p.27. ; Schmidt-Ott, 2009, p.18.

Les nettoyages chimiques (en gels) et électrolytiques peuvent être envisagés si une protection préalable des idéogrammes est faite. Toutefois, la solubilité de l'encre noire pose un problème considérable, des tests ont démontré qu'elle est presque instantanément soluble dans l'eau, plus ou moins rapidement dans les cétones et les alcools et moins rapidement dans les esters. Lors de test sur des éprouvettes, l'encre a été protégée avec du cyclododécane\*. Cet isolement est très laborieux car le cyclododécane devient très vite cireux rendant une application précise difficile. Malgré cela, les tests de retrait du ternissement avec le « Pleco » ont montré des résultats encourageants<sup>129</sup>.

La finesse des écritures et le peu de visibilité de certaines rend leur isolation particulièrement fastidieuse et hasardeuse pour être appliqué sur une étiquette. De plus, l'état de conservation de la feuille d'argent sur les étiquettes ne permet pas d'obtenir un bon contact électrique. Ainsi, les spécificités des étiquettes rendent l'application des nettoyages chimiques et électrolytiques contraignante. Il a ainsi été décidée d'orienter l'étude vers une réduction par plasma d'hydrogène. Son avantage considérable est qu'elle ne nécessite aucun apport de liquide, ce qui semble particulièrement bien adaptée pour les étiquettes de la collection. Néanmoins, elle est peu accessible et plus couteuse que les autres méthodes.

### 1.3 Méthodologie

L'objectif de la recherche est de savoir si le traitement par plasma peut réduire le ternissement de l'argent sous forme de feuille et s'il est applicable aux étiquettes afin d'en améliorer la lisibilité.

Dès lors, il est nécessaire de procéder préalablement à des tests pour en juger la faisabilité et l'efficacité. Pour cela, des éprouvettes représentatives des étiquettes sont fabriquées et ternies artificiellement, si le traitement au plasma montre des résultats satisfaisants, une étiquette de la collection sera tester afin de valider la méthode, en accord avec Claudia Geissmann, responsable de la collection.

## 2. Elaboration d'éprouvettes

Ce chapitre présente l'élaboration des éprouvettes en décrivant le choix des matériaux, leur fabrication, leur ternissement artificiel, puis leur représentativité.

### 2.1 Choix des matériaux

Les matériaux employés pour fabriquer les éprouvettes sont, dans la mesure du possible, analogues à ceux d'origine. Cela est valable pour l'argent, la couche de préparation et la première couche de papier sous la feuille d'argent car cette interface est intéressante. Ainsi, la similarité matérielle du carton avec celle des éprouvettes n'est pas un critère déterminant, plus d'importance est accordée à l'épaisseur.

---

<sup>129</sup> Les tests ont été effectués avec Romain Jeanneret, conservateur-restaurateur d'objets scientifiques, techniques et horlogers et assistant au Ra&D de la He-Arc, le 15 juillet 2015. Le ternissement est retiré et le papier est légèrement humidifié et gondolé. Parfois de petites pertes d'argent sont notables. Si l'encre n'est pas protégée de cyclododécane elle est solubilisée. Cf. Annexe 11 : Test de nettoyage du ternissement sur les éprouvettes avec le « Pleco », p.172.

Les feuilles d'argent vendues, sous forme de livret, ont une épaisseur de 0.25  $\mu$ . Or l'épaisseur de l'argent des étiquettes est d'environ 4.4  $\mu$ , particulièrement difficile à trouver dans le commerce. Toutefois, l'entreprise Dauvet à Paris fabrique des feuilles de paillons d'argent structurées de 4.76  $\mu$  d'épaisseur. Après les avoir examinées et manipulées, il a été relevé que ces feuilles présentent une différence d'épaisseur trop grande avec celle des étiquettes<sup>130</sup>. Dès lors, des feuilles de 0.25  $\mu$  d'épaisseur d'aspect visuel proche des étiquettes sont choisies pour la fabrication des éprouvettes. La stratégie consiste à tester la réduction sur des feuilles de différentes épaisseurs (0.25 et 4.76  $\mu$ ). Ainsi si les nettoyages y sont concluants, ils le seront sur les étiquettes.

Les encres en bâton et les encres sous forme liquide sont également testées. L'encre liquide préparée s'applique plus facilement sur la feuille métallique. Des tests montrent qu'elles ont le même comportement face à la chaleur et au ternissement.

N'ayant pas trouvé d'encre rouge au pourpre de murex, il n'a pas été possible de la tester. Néanmoins, le comportement de l'encre noire durant le traitement sert de comparaison.

CHOIX DES MATÉRIAUX			
	<i>Critères de sélection</i>	<i>Produit</i>	<i>Caractéristiques</i>
<b>Carton</b>	- épaisseur - stabilité chimique	carton de montage <sup>110</sup> constitué de pâte chimique blanchie 100% cellulose	- 0.5 mm épaisseur - neutre - sans : réserve alcalin, acide, lignine, azurant optique.
<b>Papier</b>	- nature similaire aux étiquettes - force de plus de 16 g/m <sup>2</sup>	papier japon en feuille (koko K35) 100% koko du Japon	- fabriqué à la main - force 18 g/m <sup>2</sup> - pH 8.6
<b>Couche de préparation</b>	- nature similaire aux étiquettes	colle d'amidon de blé	- sans additif - transparente
<b>Argent</b>	- épaisseur - Ag relativement pur	- feuilles Ag 4.76 $\mu$ - feuilles Ag 0.25 $\mu$ « transfert »	- Ag relativement pur - Ag 4.76 $\mu$ : structuré, trop épaisse comparé aux originaux - Ag 0.25 $\mu$ : trop fin comparé aux originaux
<b>Encre</b>	- encre de Chine - facilité d'application	- encre de Chine liquide « A la pagode »	- carbone - liant : gomme arabique

Tableau 11 : Critères de sélection pour le choix des matériaux de fabrication des éprouvettes<sup>131</sup>.

<sup>130</sup> La mesure de l'épaisseur des feuilles d'argent des étiquettes est erronée. Ces dernières sont manipulables avec la pointe d'un scalpel, alors que les feuilles de 0.25  $\mu$  ne le sont pas ; la feuille se détruit. L'épaisseur des feuilles des étiquettes est entre >0.25 et <4.4  $\mu$ .

<sup>131</sup> Bien que le liant de cette encre soit une gomme arabique et non une colle protéinique comme celle de la collection, les prétests ne montrent pas de différence de réaction entre les encres, ainsi la nature du liant n'est pas un facteur déterminant dans le cadre de cette expérience. Concernant le carton, il a été décidé de sélectionner un matériau neutre afin qu'il n'introduise pas de problématique supplémentaire durant le traitement.

## 2.2 Fabrication des éprouvettes

Les étiquettes sont constituées d'un carton encollé sur ses deux côtés d'un papier japon. Pour les tests de réduction, il n'était pas nécessaire de reproduire ce schéma, car une seule interface permet la comparaison. Ainsi la fabrication des éprouvettes s'est effectuée de la manière suivante :

1. Préparation de la colle d'amidon et pré-découpage du papier et du carton
2. Application d'une couche de colle sur le carton avec un large pinceau en poils synthétiques
3. Application d'une feuille de kozo sur le carton (le sens des fibres est toujours similaire)
4. Séchage sous poids durant quelques jours avec des intercalaires de papier siliconé
5. Application d'une fine couche de colle sur la feuille de kozo.
6. Pose des feuilles d'argent  $4.76 \mu$  et  $0.25 \mu$  sur le papier kozo et brunissage avec du coton et de l'agate et avec un papier de soie intermédiaire
7. Séchage sous poids pendant plusieurs jours
8. Découpe des éprouvettes
9. Rinçage de la feuille d'argent à l'éthanol
10. Application de l'encre au pinceau Da Vinci n°1 sur la moitié des éprouvettes<sup>132</sup>
11. Séchage durant quelques jours (fig.69).



Figure 69 : Application de la colle d'amidon sur le carton ; Lissage de la feuille sur le carton ; Séchage sous presse  
Pose de la feuille d'argent à l'aide d'un pinceau en poils de martre ; Résultat de la fabrication d'une éprouvette

---

<sup>132</sup> La moitié des éprouvettes comporte de l'encre afin de comparer d'éventuels changements de comportement avec les éprouvettes non encrées.

Les éprouvettes sont annotées par une série de chiffre et de lettre de la manière suivante :

<i>Premier chiffre</i>	<b>0.25</b>	(épaisseur Ag en $\mu$ )
	<b>4.76</b>	(épaisseur Ag en $\mu$ )
<i>Lettre</i>	<b>A</b>	(teinte de ternissement jaune – rouge)
	<b>B</b>	(teinte de ternissement rouge – bleu - gris)
<i>Deuxième chiffre</i>	<b>1 à 16</b>	(numérotation individuelle)

Tableau 12 : Annotation des éprouvettes.

### 2.3 Ternissement accéléré des éprouvettes

Les étiquettes de la collection présentent des ternissements de couleur jaune à rosée et grise. Ces deux états sont reproduits sur les éprouvettes.

Par contrainte de temps, la réalisation d'un ternissement naturel suffisamment avancé pour être comparable aux étiquettes de la collection n'est pas envisageable. Le ternissement accéléré des éprouvettes avec un composé chimique est un bon compromis<sup>133</sup>. Le protocole initial du ternissement accéléré de l'argent employé par Wharton (1990) a été adapté par Deleau (2003)<sup>134</sup> afin de créer un ternissement en sulfuration atmosphérique sur des éprouvettes en papier comportant une couche d'argent en « coquille ». Cette méthode est adoptée.



Figure 70 : Eprouvette en cours de ternissement.

Les éprouvettes sont suspendues sans contact entre elles après un fil de coton dans un dessiccateur en verre de 20 l. Une solution de sulfure de potassium ( $K_2S$ ) à 0.05% (p/p) dans l'eau déminéralisée est déposée au fond du dessiccateur<sup>135</sup>. L'ajout de quelques gouttes d'acide sulfurique permet un dégagement de sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ) gazeux. L'interface entre la vitre servant de couvercle et le dessiccateur est recouverte de vaseline pour en assurer l'étanchéité (fig.70). La concentration de sulfure d'hydrogène est inconnue, mais les éprouvettes sont ternies dans les mêmes conditions.

Après 24 heures, peu de changements sont notables, le ternissement n'est pas encore visible. Des teintes jaunes apparaissent légèrement après 48 heures. Les conditions sont modifiées à cause de la vitesse et de la stagnation du ternissement<sup>136</sup>. Les éprouvettes sont placées dans des récipients plus petits en adaptant la quantité de solution au volume. Au total, les éprouvettes A sont retirées après 70

<sup>133</sup> Un ternissement artificiel avec un polluant naturel requiert environ une durée minimum de 1 mois environ pour obtenir des ternissements avancés avec ce type de procédé. Gilbert et Cook, 1986, p.16.

<sup>134</sup> Wharton effectue une sulfuration en immersion. Wharton, et al. 1990, p. 13-31. Deleau, 2003, p.85.

<sup>135</sup> Des tests effectués en amont définissent la quantité nécessaire de solution par rapport au volume du contenant. Pour un volume de 1000 cm<sup>3</sup>, 100 ml de solution permet d'obtenir en 12 heures un ternissement sur les éprouvettes.

<sup>136</sup> Le sulfure de potassium a précipité au fond de la solution. Il n'y a plus assez de réactif en solution pour que le dégagement de sulfure d'hydrogène progresse.

heures lorsque leur ternissement est de couleur jaune à rouge, les éprouvettes B sont retirées après environ 216 heures (9 jours), lorsqu'elles sont de couleur marron à grise.

## 2.4 Représentativité des éprouvettes

Matériellement, les éprouvettes sont comparables aux étiquettes. Toutefois, elles sont réalisées avec des matériaux neufs et de ce fait ne sont pas complètement représentatifs.

Les éprouvettes faites avec des feuilles de 0.25  $\mu$  d'épaisseur ont un aspect visuel plus proche des étiquettes (fig.71). L'épaisseur totale des étiquettes et des éprouvettes est relativement similaire. Les étiquettes de la collection sont plus rigides que les éprouvettes, car le carton des éprouvettes n'est pas recouvert sur ces deux faces de papier japon. Sous loupe binoculaire, il est observé que l'encre des éprouvettes forme un écaillage en surface, ce qui n'est pas le cas des étiquettes de la collection.



Figure 71 : Comparaison entre une étiquette et une éprouvette.

Les feuilles d'argent adhèrent correctement au papier des éprouvettes, comme dans le cas des étiquettes.

Le ternissement le plus avancé sur les éprouvettes est de teinte marron à gris, mais n'est pas autant gris que sur les étiquettes. Le ternissement des étiquettes s'est développé naturellement, alors que la corrosion est artificielle sur les éprouvettes, la représentativité de cette corrosion est donc discutable, néanmoins, le film de ternissure des éprouvettes est très fin et homogène comme sur la plupart des étiquettes. Des différences de teintes de ternissement sont observées entre les feuilles de 0.25 et 4.76  $\mu$ . Les feuilles de 4.76  $\mu$  ont une teinte plus vive ce qui est certainement dû à l'épaisseur. Il est difficile d'obtenir une surface régulière et homogène avec les feuilles de 4.76  $\mu$  d'épaisseur car la feuille a tendance à se plier. Les feuilles d'argent

transfert\* de 0.25  $\mu$  n'ont pas ce problème. L'encre s'applique plus facilement sur les feuilles de 4.76  $\mu$ . Le ternissement se développe autour, dans et sous l'encre provoquant des pertes au profit d'un ternissement gris. De plus, de légers estompages d'encre sont visibles sur les éprouvettes, comme sur les étiquettes.

## 3. Réduction au plasma d'hydrogène

Le Centre des Collections du Musée National Suisse (MNS) situé à Affoltern am Albis possède une installation plasma. Le Dr Katharina Schmidt-Ott, conservatrice-restauratrice et responsable de la conservation des objets archéologiques du MNS a eu l'extrême amabilité d'effectuer des tests de traitement sur les éprouvettes. Ce chapitre décrit le plasma et son principe de réduction, l'installation et des paramètres de traitement du MNS, puis il décrit les tests préparatoires et les tests de traitement sur les éprouvettes, ainsi que son application sur une étiquette de la collection.

### 3.1 Description du plasma et utilisations

Le plasma est le quatrième état de la matière, il s'agit d'un gaz ionisé, conducteur de l'électricité. Il contient ainsi des particules chargées soit des électrons et des ions. Un gaz peut être ionisé de plusieurs manières, dans le cas présent, il est soumis à « (...) *un champ électrique qui dissocie partiellement les molécules de gaz en électrons et ions libres très réactifs* »<sup>137</sup>. Un plasma est globalement neutre à cause des particules neutres qui le composent également (fig.72). Tout gaz peut être transformé en plasma, actuellement, le MNS emploie l'hydrogène pur pour les traitements de biens culturels. Il existe différents types

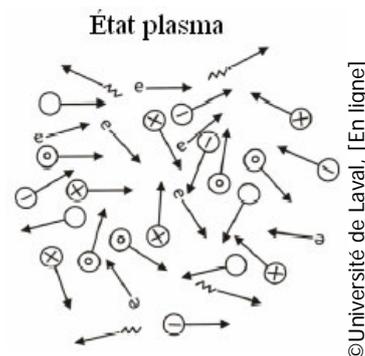
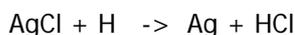
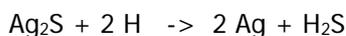


Figure 72 : Particules composant un plasma.

d'appareillage pour les traitements au plasma, le MNS utilise le plasma d'hydrogène à basse pression. Dès 1978, l'application du plasma en conservation est analysée entre autres par Daniels qui évalue son effet sur des matériaux utilisés en restauration. Puis, il fut ensuite utilisé pour le traitement d'objets en argent (daguerrotypage\*) et d'objets archéologiques<sup>138</sup>. Actuellement, le MNS utilise le plasma comme pré-traitement d'objets archéologiques ferreux ainsi que pour la réduction de produits de corrosion d'objets en argent et en plomb<sup>139</sup>.

### 3.2 Principe de réduction des produits de corrosion de l'argent dans un plasma d'hydrogène au MNS

Pour parvenir à une réduction par plasma, l'hydrogène est introduit dans une enceinte hermétique à basse pression. Le courant électrique introduit via le générateur dissocie le gaz pour qu'il soit réactif entre deux électrodes placées à l'extérieur de l'enceinte. Une réaction entre les particules réactives du plasma et les produits de corrosion du métal est alors faisable<sup>140</sup>. Lorsque l'hydrogène atomique est chargé électriquement, deux réactions sont possibles. Soit l'hydrogène atomique se lie à la surface métallique, il s'agit de réduction. Soit deux atomes d'hydrogène se lient pour former de l'hydrogène moléculaire. Dans le cas de la réduction, les atomes d'hydrogène réagissent avec les sulfures et chlorures d'argent en les convertissant en sulfure et chlorure d'hydrogène gazeux selon la formule suivante :



Il reste, en surface, une couche d'argent réduit. L'observation et l'analyse MEB-SDE d'objets en argent traités par plasma montrent aucun dégât structurel et une élimination des produits de corrosion<sup>141</sup>.

<sup>137</sup> Beaudoin, 1994, p.9.

<sup>138</sup> Selon Daniels, et al., 1979 ; Daniels 1981; Patscheider 1984.

<sup>139</sup> Schmidt-Ott, 2009, p.95.

<sup>140</sup> Beaudoin, 1994, p.12.

<sup>141</sup> Schmidt-Ott, 2009, p.30, 31, 78.

### 3.3 Installation et paramètres de traitement au MNS

L'installation plasma fabriquée par l'entreprise VACOTEC SA (La Chaux-de-Fonds) est installée en 1990 au MNS et sans cesse optimisée depuis (fig.73). L'installation contient plusieurs organes dont les principaux sont : la cage de Faraday contenant l'enceinte en pyrex entourée à l'extérieur par deux électrodes de cuivre, le générateur haute fréquence, les bouteilles de gaz et leur tuyau d'amenée, les débitmètres, la pompe à vide et les systèmes de mesure de température (thermocouple pour la T°C de l'objet)<sup>142</sup>.



Figure 73 : Installation plasma du Musée National Suisse.

Lors d'un traitement par plasma, l'objet posé, sur une grille en pyrex, est introduit dans l'enceinte et placé entre les deux électrodes. L'enceinte et la cage de Faraday sont fermées et l'étanchéité est assurée au travers de la pompe à vide qui abaisse la pression. Lorsque celle-ci avoisine 0.1 à 0.3 mbar, l'hydrogène est introduit et le générateur de haute fréquence est enclenché pour créer le plasma entre les deux électrodes<sup>143</sup>. Le gaz ionisé est identifiable à cause de la lueur rosée caractéristique de sa région spectrale de 656,30 nm<sup>144</sup>.

Différents paramètres sont à prendre en compte lors de ce traitement : la nature du gaz utilisée pour générer le plasma, son débit à l'intérieur de l'enceinte (en ln/h<sup>145</sup>), la pression dans l'enceinte (Torr<sup>146</sup>), la puissance du générateur (Watt), la température induite par le générateur et le temps de traitement. Voici un tableau résumant les paramètres en vigueur au MNS pour les objets en argent :

Paramètres	Depuis 2004
Pression	10 - 30 Pa
Puissance	1.0 - 1.2 kW
Débit de gaz	2.0 ln/h H <sub>2</sub>
Durée	5 – 60 minutes
Température de l'objet	40-90°C

© Schmidt-Ott, 2009, p.36.

Tableau 13 : Paramètre de traitement actuel d'objets en argent au MNS.

<sup>142</sup> Schmidt-Ott, 2009, p.28-30.

<sup>143</sup> Beaudoin, 1994, p.27-28. Les paramètres de pression ont été modifiés dans le texte par rapport à ceux qui étaient employés dans les années 1990.

<sup>144</sup> Schmidt-Ott, 2009, p.33.

<sup>145</sup> Ln/h : litre par heure.

<sup>146</sup> 1 Torr = 1.33 mbar = 133 Pa

### 3.4 Effets de la température et du vide sur les éprouvettes

Le traitement par plasma entraîne une augmentation de température. Afin d'éviter de modifier la structure métallographique, la température n'excède pas 90°C<sup>147</sup>. Dans le cas présent, la température élevée est un facteur de dégradation pour le papier car elle accélère la vitesse des réactions chimiques et induit la dégradation de la cellulose. Le papier se fragilise, perd de sa souplesse, devient rigide, cassant et peut jaunir à cause de la dégradation des chaînes COH.

Selon la littérature, la cellulose se dégrade et perd son eau de constitution dès 120°C. A 250°C, la cellulose est entièrement décomposée<sup>148</sup>. Pour éviter une déformation du papier, il doit être exposé le moins possible à des températures supérieures à 60-70°C<sup>149</sup>. La température durant le traitement ne risque pas de détériorer la cellulose, mais elle peut entraîner des modifications dimensionnelles du papier. Bien que les tests effectués par Daniels dans un plasma hydrogène-argon ne montrent aucun changement du papier<sup>150</sup>, des essais ont tenté de déterminer une température de traitement sécuritaire pour le papier. Ce dernier subit toujours un changement de l'ordre du dixième de millimètre pour les températures testées<sup>151</sup>. Cette modification est réversible par un traitement de ré-humidification où l'éprouvette est assouplie et remise à plat<sup>152</sup>.

Le traitement par plasma requiert une baisse de pression soit un vide d'environ 0.3-0.4 mbar. Les traitements de lyophilisation de documents graphiques s'effectuent sous un vide primaire de 1 à 3 mbar<sup>153</sup>, ce qui est relativement proche des paramètres de traitement au plasma. De plus, la structure des papiers peut être observée sous MEB où le vide avoisine 10<sup>-4</sup> à 10<sup>-5</sup> mbar. Hormis une perte d'humidité de surface qui diminue la souplesse, il ne semble pas que le vide ait un autre effet dommageable sur le papier<sup>154</sup>.

---

<sup>147</sup> Schmidt-Ott, 2009, p.32.

<sup>148</sup> Selon Szczesniak, et al., 2007, [En ligne] ; Perego, 2005, p.168.

<sup>149</sup> Perego, 2005, p.549.

<sup>150</sup> Daniels, et al., 1979, p.90. Il convient de préciser que les tests effectués par Daniels ne sont pas faits dans un plasma à basse pression, il s'agit d'une technique datant des années 1980, différente que celle employée au MNS.

<sup>151</sup> Détail des tests en Annexe : 12, Test de détermination d'une température maximale sécuritaire pour les éprouvettes en prévision du traitement au plasma d'hydrogène, p.180. En prenant en compte les résultats des tests, les recommandations de la littérature et la courte durée du traitement, une température comprise entre 60 et 65°C est acceptable.

<sup>152</sup> Des tests de ré-humidification sont réalisés en chambre humide à l'ISCP et au travers d'une membrane de Gortex® humidifié. Les deux méthodes donnent satisfaction. Selon certaines sources littéraires et les collaborateurs de l'ISCP, la ré-humidification en chambre humide est préférable car elle s'effectue très lentement et de manière plus contrôlée qu'une ré-humidification avec le Gortex®. Giovannini, 2008, [En ligne].

<sup>153</sup> La lyophilisation, [En ligne].

<sup>154</sup> Reimann, 2014, p.3.

### 3.5 Test de traitement au plasma d'hydrogène

#### 3.5.1 Objectifs

Les objectifs du test sont de valider l'efficacité du traitement par plasma sur les éprouvettes dans le but de l'appliquer aux étiquettes de la collection. Ainsi, ce test doit permettre de juger si la méthode :

- est capable de réduire le ternissement sur une couche d'argent très fine
- permet de retrouver la lisibilité des écritures
- induit des dommages importants sur le papier
- a des conséquences sur l'encre

#### 3.5.2 Préparation

Pour comparer les résultats avant et après traitement, les éprouvettes sont observées à l'œil nu, au microscope optique et numérique et leur courbure est mesurée avec un pied à coulisse. Après les tests, certaines éprouvettes sont observées et analysées au MEB-SDE afin de comparer leur structure métallique et leur composition élémentaire.

#### 3.5.3 Paramètres de traitement et test de traitement

Au total, les éprouvettes de chaque catégorie sont utilisées pour le test<sup>155</sup>. Les éprouvettes sont placées sur une grille en pyrex et introduites à l'intérieur de l'enceinte, puis un thermocouple est fixé à l'une d'elle afin de contrôler sa température durant le traitement (fig.74).



Figure 74 : Installation des éprouvettes dans l'enceinte pour le traitement au plasma au MNS

---

<sup>155</sup> Eprouvettes : 0.25 A et B avec et sans encre, 4.76 A et B avec et sans encre.

L'expertise du Dr Schmidt-Ott est sollicitée pour le choix des paramètres de traitement. Certains sont dépendant les uns des autres. Dans le cas présent, l'attention est portée à la température qui doit être à un maximum de 60-65°C. Toutefois, lors du traitement, une modification dimensionnelle est remarquée sur certaines éprouvettes, il est ainsi décidé de rester au-dessous de 60°C. Le temps de traitement est déterminé lorsqu'un changement de couleur apparaît sur les éprouvettes. Voici un récapitulatif des paramètres appliqués lors du test<sup>156</sup> :

Durée du traitement	Débit du gaz (H <sub>2</sub> )	Pression dans le récipient	Puissance du générateur	Température de l'objet
~ 4 minutes	~ 1.74 Ln/h	Min : 0.058 Torr	Min : 114 W	Min : 23.28°C
		Moyenne : 0.209 Torr	Moyenne : 454 W	Moyenne : 47.08°C
		Max : 0.437 Torr	Max : 936 W	Max : 57.49°C

Tableau 14 : Tableau des paramètres de traitement lors du test au MNS.

### 3.5.4 Résultats



Figure 75 : Epreuves série A avant traitement plasma.



Figure 76 : Epreuve série A après traitement plasma



Figure 77 : Epreuve série B avant traitement plasma.



Figure 78 : Epreuves série B après traitement plasma.

Les photographies ci-dessus sont prises directement avant et après le traitement. La réduction du ternissement de l'argent y est notable. L'encre est plus visible après le traitement et ne semble pas subir

<sup>156</sup> Le détail des données acquises durant le traitement est présenté en Annexe 13 : Suivi des paramètres de traitement au plasma sur les éprouvettes, p.183. La valeur de 936 W pour la puissance du générateur n'a été mesurée que pendant 10 secondes.

de dommage. Le papier présente parfois des différences dimensionnelles. Par souci de synthèse les résultats obtenus sur l'éprouvette 0.25 A 9 sont uniquement présentés. Cette éprouvette est relativement représentative des étiquettes et de l'ensemble des résultats obtenus<sup>157</sup>.

En comparant l'éprouvette avant et après traitement, il est évident que la réduction a lieu. Bien que la surface soit relativement homogène, il semble que certaines zones soient encore légèrement ternies, notamment au milieu de l'étiquette. Certains endroits sont plus mates que d'autres, ce qui est lié à la réaction de réduction. A l'œil nu, l'encre ne subit pas de dégradation (fig.79). Au toucher, l'étiquette est légèrement plus rigide après le traitement.

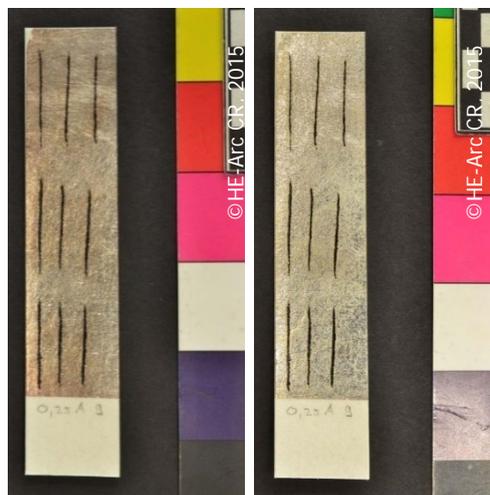


Figure 79 : Epreuve 0.25 A 9 avant (gauche) et après (droite) traitement.

Le schéma ci-dessous illustre une plaque métallique avec l'éprouvette posée dessus (fig.80). La distance entre le recourbement des quatre coins de l'éprouvette et la plaque est mesurée avec un pied à coulisse.



Figure 80: Mesure du courbement des coins de l'étiquette avant et après traitement au plasma.

Ces mesures montrent qu'après le traitement, l'éprouvette subit une modification dimensionnelle. Cette augmentation de courbure (max. 0.24 cm) est légèrement visible à l'œil nu. La durée du traitement de quatre minutes et la température maximum de 57°C ont suffi à provoquer une modification contrairement à ce que les tests préparatoires avaient laissé supposer. Cette différence de résultats

<sup>157</sup> D'autres résultats sont présentés en Annexe 14, Détails des résultats des tests de traitement au plasma d'hydrogène sur les éprouvettes, p.185.

s'explique certainement par la combinaison des facteurs vide et température qui influencent le comportement du papier, entraînant notamment sa rigidification.

Les photographies prises directement avant et après le traitement n'indiquent pas de modification dans la structure des fibres, ni dans celle que forme l'argent sur le papier (fig.81).

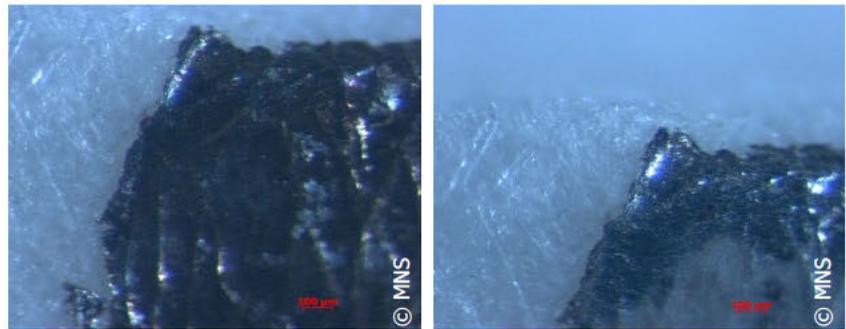


Figure 81 : Observation à la binoculaire de la bordure entre le papier et la feuille d'argent, avant (gauche) et après (droite) traitement.

A l'œil nu, l'encre ne présente pas de changement après traitement. Toutefois, un agrandissement montre une petite perte de matière au sein de l'encre (en rouge sur fig.83). La cassure y est très nette, ce qui ressemble à une altération provoquée par un facteur mécanique. Comme l'encre forme un écaillage, il est possible que la déformation dimensionnelle du papier ait entraîné cette lacune.



Figure 82 et 83 : Détail d'une perte de matière de l'encre après le traitement (droite).

Ces premiers résultats permettent de passer à l'observation et l'analyse MEB-SDE afin de comparer la structure de l'argent et sa composition avant et après traitement. Les comparaisons ne sont pas faites sur la même éprouvette, mais l'éprouvette traitée est comparée avec une éprouvette fabriquée à partir de la même feuille d'argent (fig. 84-85). Cette comparaison n'est pas idéale car elle n'est menée pas sur la même zone, toutefois comme il s'agit de la même feuille, sa structure métallique est similaire<sup>158</sup>.

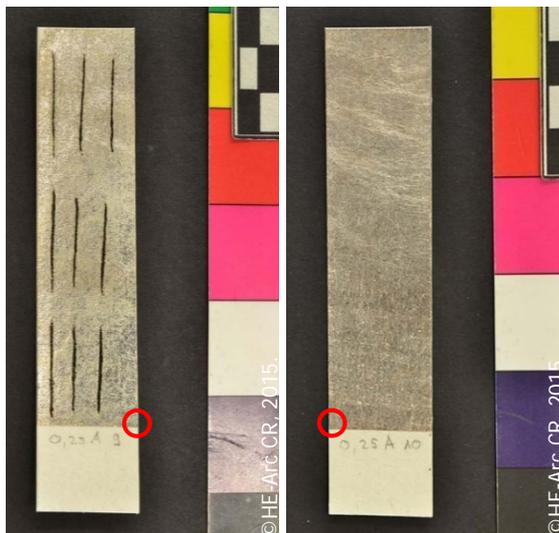


Figure 84 et 85 : Zone d'observation et d'analyse (en rouge) par MEB-SDE sur les éprouvettes traitée 0.25 A 9 (gauche) et l'éprouvette non-traitée 0.25 A 10 (droite)

<sup>158</sup> Les observations et analyses MEB-SDE n'ont pas été faites avant d'effectuer les tests de traitements, afin d'objectiver si pratiquement l'effet du vide sur le papier. Or, le MEB-SDE exige à ce qu'un vide de  $10^{-4}$  à  $10^{-5}$  mbar soit fait alors qu'il est d'environ  $10^{-1}$  mbar dans lors du traitement par plasma. Dès lors, l'effet du vide aurait été comparé avec une éprouvette qui y a déjà été soumise. Les observations et analyses ont été faites par Stephan Ramseyer, collaborateur scientifique, à Néode (La Chaux-de-Fonds).

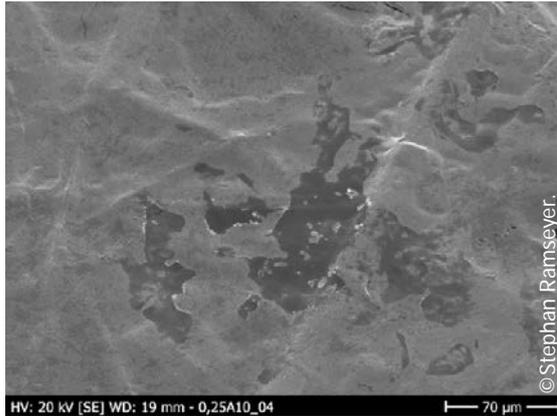


Figure 86 : Image en électrons secondaire de l'éprouvette **non-traitée** 0.25 A10.

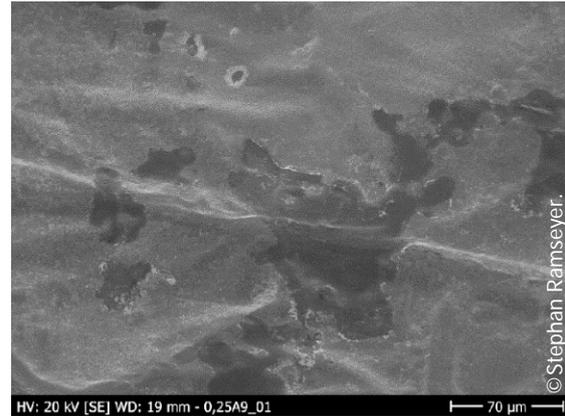


Figure 87: Image en électrons secondaire de l'éprouvette **traitée** 0.25 A9.

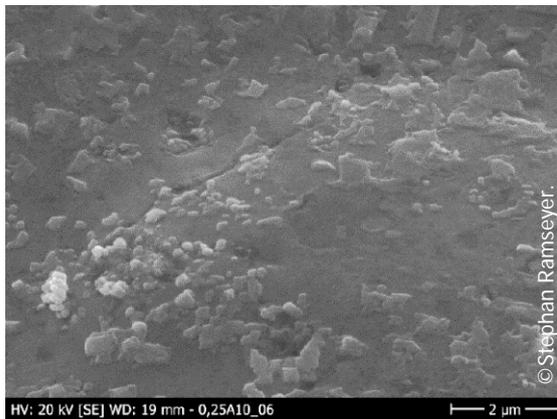


Figure 88 : Image en électrons secondaire de l'éprouvette **non-traitée** 0.25 A10

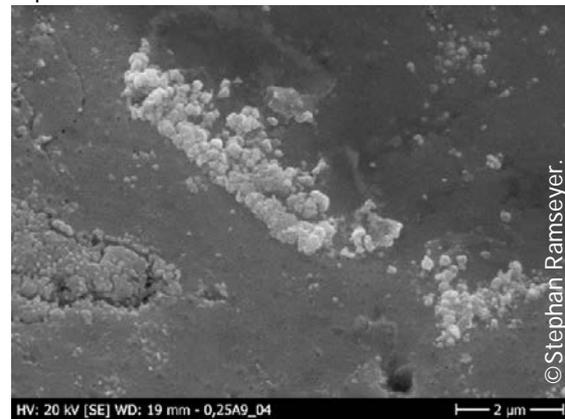


Figure 89 : Image en électrons secondaire de l'éprouvette **traitée** 0.25 A9.

Sur les figures 86-89, il n'y a pas de différence de structure entre les éprouvettes. Sur l'éprouvette non-traitée, des excroissances blanches sont visibles entre les zones claires et les zones foncées (où plus de carbone est détecté). Il s'agit d'excroissances de sulfures d'argent et en comparant ces figures, elles sont moins visibles sur l'éprouvette traitée. Sur les agrandissements de ces zones, les excroissances de l'éprouvette non-traitée ont une forme prismatique alors que leur forme est arrondie sur l'éprouvette traitée (fig.88-89). Ce changement est attribué à la réduction des sulfures d'argent.

L'analyse SDE révèle la présence de soufre que sur l'éprouvette non-traitée. La présence de soufre n'est plus mesurable même dans les excroissances de l'éprouvette traitée (fig.90-91).

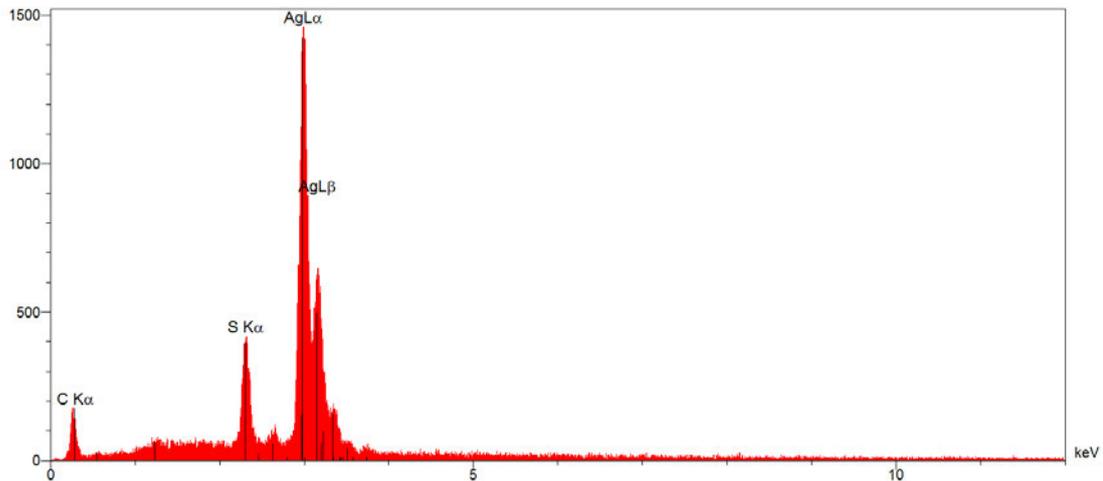


Figure 90 : Spectre de l'analyse en SDE sur une excroissance de l'éprouvette non-traitée 0.25A10, 20kV

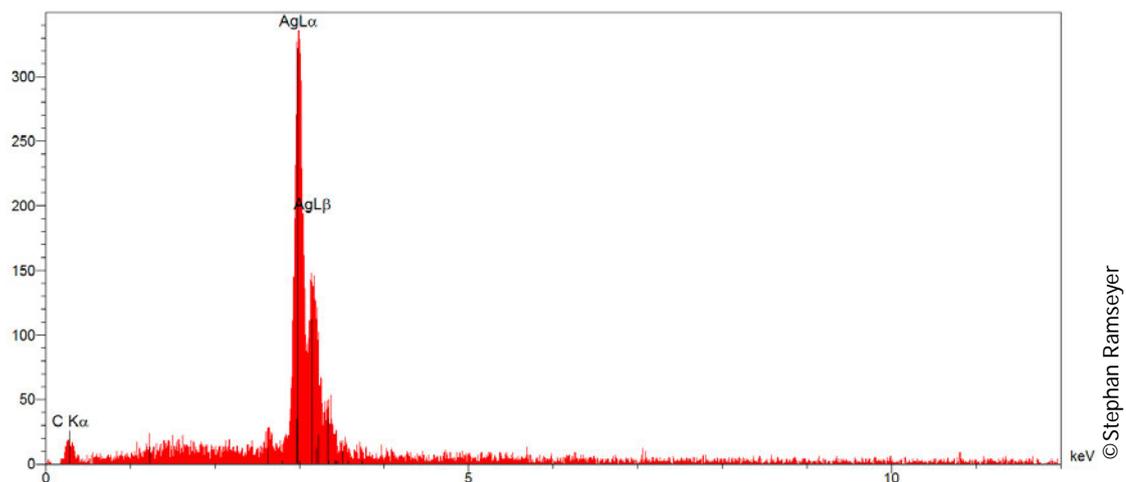


Figure 91 : Spectre de l'analyse en SDE sur une excroissance de l'éprouvette traitée 0.25A9, 20kV.

Les résultats indiquent que le traitement est capable de réduire le ternissement sur une fine couche d'argent sans lui procurer de dommage. La couche d'argent réduite est parfois mate, ce qui découle d'une porosité de surface provoquée par le retrait des sulfures.

Concernant son effet sur le papier, ce dernier subit inévitablement une modification dimensionnelle et une rigidification causées par l'effet conjoint du vide et de l'augmentation de la température dans l'enceinte. La ré-humidification permet de retrouver la souplesse et la courbure initiale du papier, cette modification est réversible et donc acceptable. Néanmoins, dans le cas d'un second essai, il est recommandé de travailler à une température de traitement plus basse afin de limiter les modifications sur le papier.

Ce traitement améliore la lisibilité de l'encre. De manière générale, elle ne subit aucun dommage important. Toutefois, les petites pertes résultent de l'action mécanique liée à la modification dimensionnelle du papier. L'encre des étiquettes ne présente aucun réseau d'écaillage, ce type de dégradations ne risque donc pas de se produire sur les étiquettes de la collection.

### 3.6 Discussion sur l'application aux étiquettes de la collection

La réduction par plasma d'hydrogène donne des résultats encourageants. Afin de valider cette méthode aux étiquettes de la collection, il est nécessaire de procéder à un essai. Après discussion avec Claudia Geissmann, responsable de la collection, il a été convenu de tester cette méthode sur une étiquette, tout en ayant conscience des possibles différences de réaction au traitement entre étiquettes et éprouvettes.

### 3.7 Test de traitement sur une étiquette de la collection

Ce test nécessite au préalable le choix d'une étiquette, sa documentation détaillée et sa préparation.

#### 3.7.1 Choix de l'étiquette

Les critères suivants sont retenus pour choisir une étiquette de la collection :

- Représentativité du ternissement général de la collection
- Cas de ternissement ni trop avancé ni trop superflu
- Ternissement homogène et de couleur grise
- Ternissement recouvrant légèrement les idéogrammes rendant la lecture difficile
- Ternissement présent à l'intérieur des idéogrammes

Plusieurs étiquettes répondaient à ces critères, celle sélectionnée ne présente pas de dommages mécaniques comme des écaillages sur la feuille d'argent.

### 3.7.2 Examen diagnostique de l'étiquette

#### Description

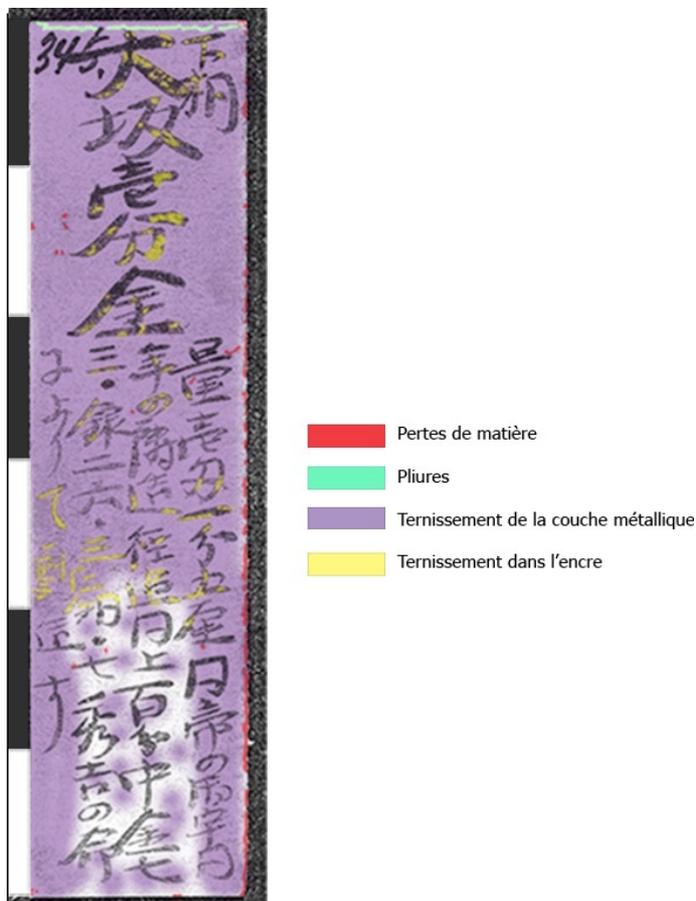
La surface de l'étiquette côté recto est légèrement brillante et de couleur grise à beige, un léger éclat métallique y est perceptible. La surface métallique est très régulière et homogène en aplat. Le verso est recouvert par un papier et les bordures de l'étiquette présentent des points de colle. Les bordures supérieures et inférieures contiennent de plus des restes de textile, due à la séparation de l'étiquette (fig.92).



Figure 92 : Etiquette n°345 sélectionnée pour le traitement côté recto et verso avant traitement. (IId 902.14, Et. N°345. 6.1 x 1.5 x 0.05 cm.

### Constat d'état

Structurellement, l'étiquette est en bon état de conservation, elle ne présente pas de fragilité et une bonne souplesse du papier. Le relevé des altérations s'est principalement concentré sur la couche métallique (fig.93).



© HE-Arc CR, 2015.

Figure 93: Relevé des altérations sur l'étiquette n°345 (IId 902.14). Les carrés de l'échelle sont à 1 cm.

L'étiquette présente des altérations mécaniques comme des pertes de matière de la couche métallique, elles sont ponctuelles sur la surface et généralisées sur sa bordure droite. La surface métallique comporte des plis en forme de vague sur le bord supérieur.

Les altérations chimiques sont des phénomènes du ternissement. Celui-ci est de couleur grise, léger et homogène en surface. Il se localise sur les trois quarts supérieurs de l'étiquette mais est moins marqué sur les bords du quart inférieur. Plusieurs idéogrammes sont illisibles à cause du ternissement dans l'encre.

Comme l'analyse SDE des échantillons de la couche métallique l'avait montré, la nature des produits de corrosion comme étant des sulfures d'argent<sup>159</sup>.

<sup>159</sup> Annexe 5 : Microscope électronique à balayage couplée à une spectrométrie en dispersion d'énergie (MEB-SDE), p.144.

### *Diagnostic*

Les pertes de matière ainsi que les plis sont directement liées aux processus de fabrication lors de l'assemblage des panneaux. Comme aucun réseau d'écaillage n'est visible, les autres lacunes sont issues soit de manipulation lors de la fabrication et soit d'un manque initial dans la feuille d'argent.

Les altérations chimiques sont issues des processus du collage du textile et de l'étiquette dans le panneau. Les colles employées contiennent du soufre, qui a eu une interaction importante avec la couche métallique suite à son application. Les polluants soufrés présents dans l'environnement de conservation de l'objet ont contribué à l'altération.

### *Propositions de traitement*

La surface et les idéogrammes de l'étiquette sont difficilement lisibles, les phénomènes de ternissement en sont la cause. Ceci diminue les valeurs culturelles, de recherche, pédagogique et la valeur esthétique de l'objet. Afin de retrouver une certaine lisibilité, un essai de retrait du ternissement par traitement au plasma est proposé, permettant également de valider cette technique aux étiquettes de la collection.

#### 3.7.3 Tests préliminaires et préparation

Avant de procéder au test de traitement, une interrogation subsiste quant à l'encre rouge. Ne connaissant pas l'effet du plasma sur cette encre, elle est préalablement protégée ainsi, elle ne subira aucun dommage durant le traitement.

Les travaux de Daniels développent des méthodes d'isolement de partie d'objet durant un traitement au plasma<sup>160</sup>. Les protections employées sont des laques, des pâtes de bijoutiers, des résines silicones ou des revêtements céramiques<sup>161</sup>. Le cyclododécane n'est pas une solution envisageable car sa vitesse de sublimation augmente avec la pression et la température nécessaire au traitement<sup>162</sup>. Avec l'avis du Dr Schmidt-Ott, la recherche s'est orientée vers un isolement de l'encre avec des résines et des plaques en verre. Ces protections sont testées afin de juger leur efficacité en cours de traitement et leur facilité de retrait sans endommager l'encre<sup>163</sup>. Le Paraloid B44 montre une protection efficace, il est ainsi appliqué sur le numéro rouge de l'étiquette avec un pinceau Da Vinci 00.

---

<sup>160</sup> Daniels et al., 1979, p.91.

<sup>161</sup> Beaudoin, 1994, p.27.

<sup>162</sup> Bruhin, 2010, [En ligne].

<sup>163</sup> Plus de détails sont donnés en Annexe 15, Test de protection de l'encre rouge de l'étiquette durant le traitement au plasma d'hydrogène, p.196.

### 3.7.4 Paramètres de traitement et test de traitement

Afin de vérifier le bon déroulement du test, l'objet est traité durant trente secondes, puis son effet sur l'étiquette est observé. Durant ce laps de temps la température de l'objet n'excèdera pas 35°C<sup>164</sup>.

Voici un résumé des paramètres de traitement appliqués durant cet essai<sup>165</sup> :

Durée du traitement	Débit du gaz (H <sub>2</sub> )	Pression dans le récipient	Puissance du générateur	Température de l'objet
30 secondes (9 minutes entre le début du vide et le retour à l'atmosphère normale)	~ 1.73 Ln/h	Min : 0.164 Torr Moy : 0.208 Torr Max : 0.238 Torr	Min : 270.37 W Moy : 541.33 W Max : 647.95 W	Min : 23.99°C Moy : 29.51°C Max : 33.42°C

Tableau 15 : Paramètres de traitement appliqués lors de l'essai au MNS.

### 3.7.5 Résultats

Un changement est notable sur l'étiquette après trente secondes de traitement. La surface est de couleur beige et très matte, la zone comprenant des idéogrammes illisibles redevient comprend plus de détails (flèche rouge fig.95). L'encre noire ne semble pas subir de modification (fig.94-95).

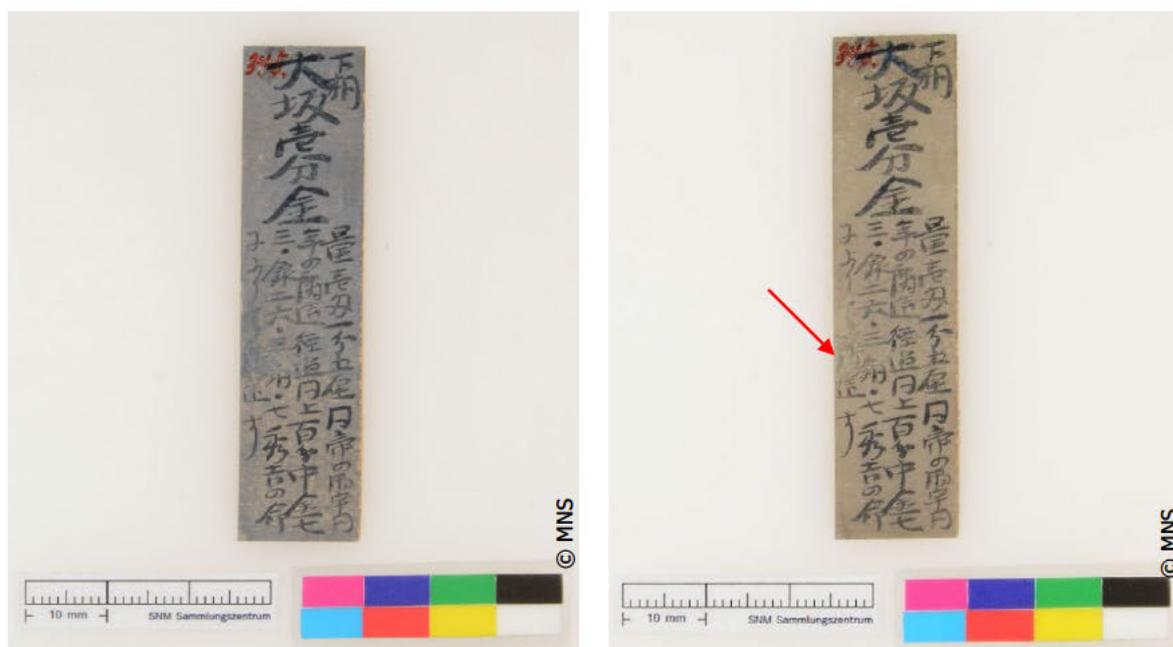


Figure 94 et 95 : Etiquette photographiée directement avant (gauche) et après (droite) traitement au MNS.

<sup>164</sup> Le thermocouple n'est pas relié directement à l'étiquette mais à une éprouvette pour ne pas nuire à sa surface.

<sup>165</sup> Le détail du suivi des paramètres est présenté en Annexe 16 : Suivi des paramètres de traitement durant le traitement au plasma d'hydrogène sur l'étiquette, 197.

Les schémas ci-dessous illustrent la mesure de la courbure de l'étiquette avant et après traitement (fig.96). Les modifications dimensionnelles sont imperceptibles à l'œil nu. Les mesures indiquent qu'un côté de l'étiquette subit une modification de 0.03 cm. En abaissant la température lors du traitement, il est constaté que l'étiquette ne subit presque pas de modification dimensionnelle.



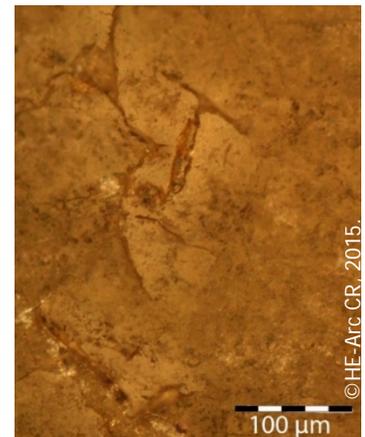
© HE-Arc CR, 2015.

Les premières constatations sous loupe binoculaire montrent une surface écaillée sur les trois quarts supérieurs de l'étiquette et une surface non écaillée sur le quart inférieur et ressemble à l'écaillage d'une surface laquée (fig.97).

Ce résultat n'est pas observé sur les éprouvettes. Ainsi, soit la nature de la couche métallique soit le ternissement diffère des éprouvettes.

Ces premières observations remettent en cause beaucoup de questions notamment:

- S'agit-il réellement d'une feuille d'argent ou plutôt d'une laque pigmentée ?
- Y a-t-il une couche de protection sur la surface?



© HE-Arc CR, 2015.



Figure 98 : Photographie sous microscope de l'étiquette avant traitement.

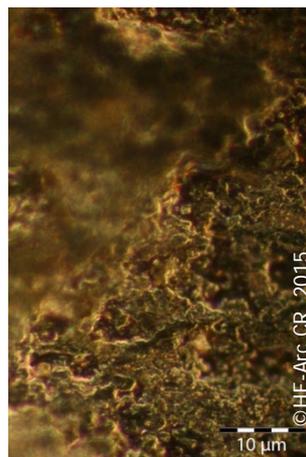


Figure 99 : Photographie sous microscope de l'étiquette avant traitement.



Figure 100 : Photographie sous microscope de l'étiquette après traitement (même zone que fig.98).

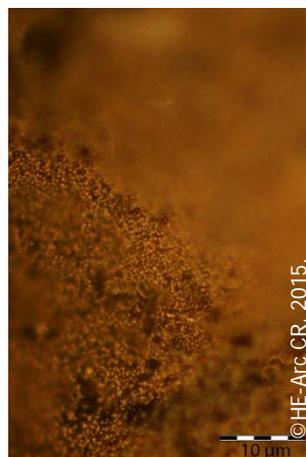


Figure 101 : Photographie sous microscope de l'étiquette après traitement (même zone que fig.99).

Les photographies de l'étiquette traitée mettent en évidence de fines particules rondes sur toute sa surface (fig.98-101). Ces illustrations montrent qu'il est peu vraisemblable que la couche métallique soit en fait constituée d'une laque pigmentée à l'argent parce que les fines particules rondes auraient aussi été observées au microscope avant le traitement. De plus, l'étiquette présente une couche de préparation qui est inutile dans le cas d'une peinture pigmentée. La surface de l'étiquette avant traitement est extrêmement régulière et aucune trace de pinceau n'est visible. Le changement de couleur des étiquettes indique un processus de réduction de l'argent. Dès lors, est-il possible qu'une réduction ait lieu si les particules d'argent sont liées dans une laque ? Bien que cette hypothèse ne soit pas envisagée, un test de réduction par plasma d'une éprouvette par une laque pigmentée lèverait ce doute.

Une autre hypothèse pourrait être que la surface des étiquettes soit une feuille d'argent recouverte d'une laque. Bien que l'analyse IRTF n'ait pas mis en évidence de revêtement protecteur, il arrive qu'en raison d'un trop peu de matière, ce ne soit pas détectable par IRTF. Toutefois, des doutes sont émis quant à la possibilité de réduire de l'argent recouvert d'une couche de protection. En effet, la réduction ne peut avoir lieu sur une petite zone protégée de Paraloid B44 (fig.102). Ainsi, la présence d'une couche de protection sur la feuille d'argent est actuellement exclue.



Figure 102 : Zone métallique à côté de l'encre rouge, protégée par du Paraloid B44 (flèche).

L'interprétation des résultats tend à démontrer qu'il n'y a pas de revêtement sur la surface de l'étiquette et qu'il est peu probable que la couche métallique soit une peinture pigmentée. Toutefois, des interrogations subsistent quant à l'écaillage de la zone supérieure de l'étiquette et quant aux fines particules sur la surface.

La surface métallique traitée correspond à une poudre de fines particules. Or, un processus de réduction induit une certaine porosité due au retrait des sulfures. Ces fines particules correspondent peut-être à cette porosité issue de la réduction. Après le traitement au plasma d'objets historiques en argent massif et qui ont des surfaces qui le supporte, il est possible de légèrement polir la surface avec un coton sec<sup>166</sup> afin « d'écraser » l'argent réduit. Ainsi, pour savoir si ces particules découlent d'une porosité, une zone de l'étiquette a été définie pour y effectuer un test de polissage, tout en sachant que cette action est susceptible de retirer quelques particules d'argent. La zone a été très légèrement polie avec un coton badigeon sec. Sa couleur change après polissage ; elle est plus argentée et brillante. Ceci indique que l'argent a bien été réduit, de plus, l'observation microscopique indique un changement d'aspect (fig.103).

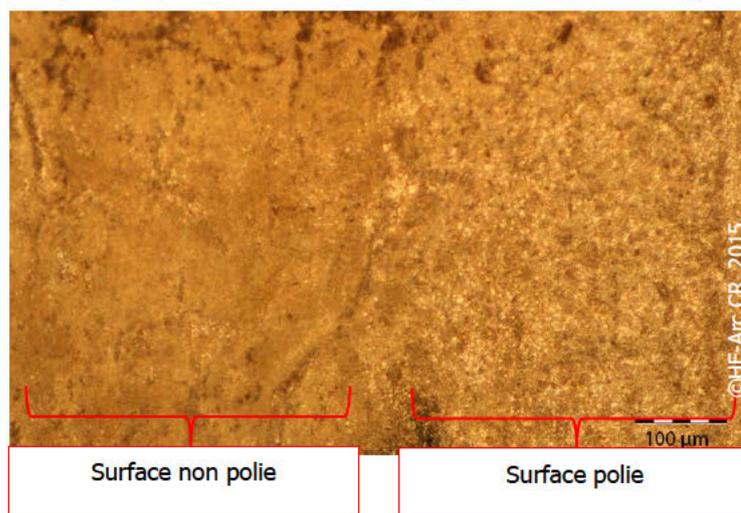


Figure 103 : Détail de la surface polie et non polie.

<sup>166</sup> Ce procédé a l'avantage de retrouver une certaine brillance et de rendre la surface moins réactive à la ré-oxidation. Schmidt-Ott, 2009, p.82.

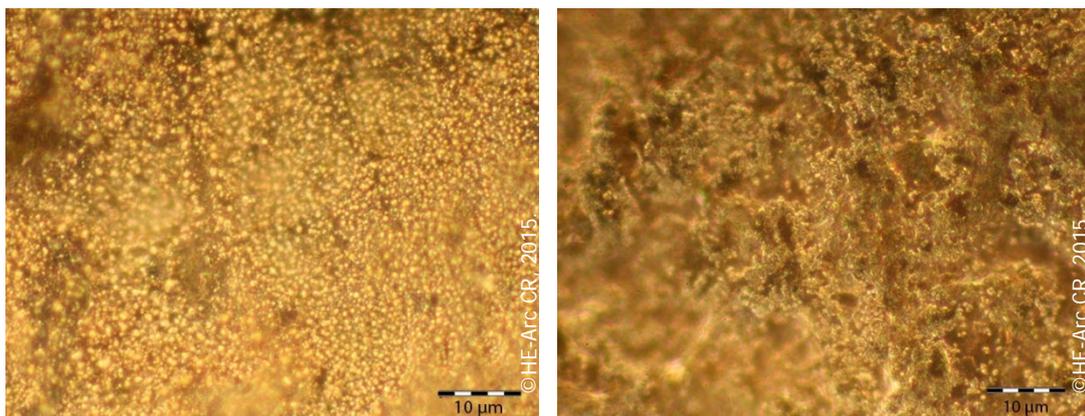


Figure 104 et 105 : Agrandissement de la surface non polie (gauche) et polie (droite).

Les surfaces polie et non polie diffèrent. Les fines particules sont visibles sur la zone non-polie, ce qui n'est pas le cas sur la zone polie (fig.104-105). Les particules sont écrasées sur la surface de l'étiquette. En comparant les figures 99 et 105, la structure du métal avant et après traitement et polissage est similaire. Ce test prouve que la feuille métallique recèle une porosité après le traitement. Cette dernière est diminuée en effectuant un léger polissage de surface.

A présent, il reste à expliquer l'écaillage sur la partie supérieure de l'étiquette. Avant traitement, cette zone était entièrement recouverte d'un ternissement gris. Aucune fragilité de surface, ni même une perte d'adhésion de la couche métallique n'y avait été relevée. L'apparition d'un réseau d'écaillage uniquement sur cette zone peut être attribuée aux différences de ternissement de l'étiquette. En effet, le ternissement de la partie supérieure étant plus important, il est possible qu'il touche l'intégralité de l'épaisseur de la feuille d'argent. Le traitement de réduction entraînant une porosité ; il est probable que cette dernière s'est produite sur toute l'épaisseur de la feuille. Ce phénomène a pu entraîner une fragilité du métal, causant ainsi un dommage mécanique qui se traduisant en un écaillage.

## Recommandations de conservation

Cette étude a relevé que les phénomènes d'altération sur les étiquettes explicatives sont relativement stabilisés. L'observation faite sur les monnaies indique qu'elles sont recouvertes d'une couche d'oxydation protectrice et aucun signe de corrosion active n'a été décelé. Dès lors, afin d'assurer la conservation sur le long terme de la collection, son stockage dans des conditions climatiques stables doit être pérennisé. Comme il s'agit d'objets composites, les valeurs à respecter sont d'environ 50% pour l'humidité relative et 20°C pour la température.

Dans le chapitre n°2 concernant l'examen diagnostique une interrogation sur l'évolution possible du ternissement de l'argent des étiquettes a été faite, car les étiquettes ne présentent pas toutes le même niveau de ternissement. Actuellement, aucune preuve ne permet d'affirmer que l'altération est évolutive. Des feuilles d'argent neuves ont été placées dans la réserve du MKB, à l'intérieur de quelques panneaux et à l'extérieur de ces derniers, afin de déterminer l'action des polluants. Après trois mois d'observation, ni les feuilles à l'extérieur des panneaux ni celles à l'intérieur ne présentent de signes de ternissement. Bien que le recul ne soit pas suffisant pour établir des conclusions, il est possible de souligner que les polluants présents dans l'environnement ne sont pas en concentration suffisante pour être considérés comme extrêmement agressifs. Il est conseillé au Musée d'observer ces feuilles d'argent tous les trois mois sur une période de deux ans. Si lors de ce laps de temps aucun changement n'est observé, l'environnement ne sera pas un facteur favorisant la progression de l'altération. En tel cas, la mise en place d'absorbants de polluants n'est pas conseillée.

Dans le cas où les feuilles d'argent développeraient des phénomènes de ternissement importants, il est recommandé d'envisager un système de protection de la collection. Ce dernier demande un investissement de temps et de matériel, c'est pourquoi avant sa mise en œuvre, il serait utile de comparer l'état de conservation des étiquettes avec leurs photographies datant de 2014. Si des changements sont observés après deux ans sur les étiquettes, elles doivent être protégées. Un système simple a été imaginé où les panneaux sont conservés dans des pochettes en tissu Pacific SilverCloth™ cousu sur mesure par un collaborateur du musée. Le Pacific SilverCloth™<sup>167</sup> est un tissu en coton imprégné de particules d'argent de couleur brune. Ainsi, les polluants soufrés réagissent avec les particules d'argent du textile ce qui protège les pièces à l'intérieur de la pochette. Concernant la maintenance de ces tissus, leur durée d'efficacité dépend de l'environnement dans lequel ils se trouvent, lorsque les pochettes sont entièrement noires, il est conseillé de les changer.

Au cas où la comparaison entre les étiquettes et leurs photographies ne montrerait pas de signes d'évolution, il est conseillé de comparer annuellement leur état avec les photographies datant de 2014. Si après quelques années d'observation aucun changement n'est relevé sur les étiquettes, l'altération sera considérée comme non évolutive.

---

<sup>167</sup> Notes de l'ICC, 9.7, [En ligne].

## Synthèse et discussion

Les objectifs initiaux de ce mémoire étaient d'étudier les étiquettes métallisées d'une collection de monnaies japonaises afin de déterminer leur état de conservation et de chercher des solutions pour assurer leur conservation.

Les matériaux constitutifs des étiquettes ont été analysés, ce qui a mis en évidence leur stratigraphie et la présence d'une feuille d'argent. Ainsi, il a pu être déterminé que le ternissement de l'argent est l'altération qui entrave la lecture des étiquettes. Par investigation, il a pu être établi que cette dégradation s'est développée suite à l'assemblage des étiquettes dans les panneaux.

Dans le but de diminuer l'impact visuel du ternissement et d'augmenter la lisibilité des étiquettes et afin d'améliorer la compréhension de l'objet, deux champs d'action très différents ont été investis. Il s'agit de méthodes d'imagerie, de traitement numérique de l'image ainsi que de méthode de nettoyage de ternissement de l'argent.

Le traitement informatique avec le logiciel Adobe® Photoshop® CS6, de l'image reproduite avec la photographie numérique professionnelle permet de rendre lisible les idéogrammes de la majorité des étiquettes. L'image obtenue restitue l'information contenue sur l'étiquette et conserve sa forme. Néanmoins, lorsque les phénomènes de ternissement sont trop importants, cette méthode est limitée. En pareil cas, la photographie infrarouge est très efficace car elle fait ressortir les contrastes entre l'encre peu lisible et la couche d'argent. La combinaison de ces deux méthodes est plus que viable pour préserver une documentation des écritures peu ou pas lisibles des étiquettes. Les techniques d'imagerie sont préférées car elles sont non-invasives contrairement à la restauration. Toutefois, leur principal désavantage est que le résultat n'est pas visible sur l'étiquette. Une documentation consultable peut ainsi être annexée à la collection. Il serait intéressant de reproduire les images traitées informatiquement sur un support papier ou un support transparent conservé directement avec les étiquettes patrimoniales.

L'image numérique y est conservée en format TIFF ; universel et sans compression<sup>168</sup>. Compte tenu des problèmes que pose l'archivage de longue durée de données numériques, il est recommandé au Musée de conserver cette documentation sur un serveur sécurisé de manière à assurer sa pérennité.

Les méthodes de nettoyage du ternissement de l'argent ont été approfondies car elles offrent un résultat direct sur l'étiquette. La problématique du ternissement de l'argent en feuille est très contraignante principalement à cause de sa fragilité due à son épaisseur avoisinant le micron. En 1979, Daniels expérimente l'application du traitement par plasma pour la conservation d'objets muséaux et émet l'hypothèse que cette technique pourrait être adaptée aux traitements de l'argent qui décore les manuscrits<sup>169</sup>. Les tests de traitement au plasma sur des éprouvettes ont par la suite donné des

---

<sup>168</sup> Frey, et al., 2008, p.41.

<sup>169</sup> Daniels, et al., 1979, p.91.

résultats très encourageants. L'essai effectué sur une étiquette nuance ces premières conclusions, bien que les sulfures responsables du ternissement soient retirés et que la lisibilité des idéogrammes est améliorée, des phénomènes d'écaillage sont apparus sur l'étiquette. Son ternissement touchait probablement toute l'épaisseur de la feuille d'argent ce qui, en ôtant les sulfures, a entraîné un dommage mécanique. Ces différences de réaction entre éprouvettes et étiquettes sont en partie attribuées au fait que les matériaux des étiquettes sont anciens et réagissent différemment des matériaux neufs et ternis artificiellement. Si la méthode n'est pas en cause, son application spécifique aux étiquettes de la collection l'est. En effet, l'écaillage qui en résulte n'est pas acceptable car beaucoup trop invasif. Dès lors, ce type de traitement n'est non plus applicable aux étiquettes de la collection.

Les résultats de ces projets de recherche répondent tous deux aux objectifs préalablement fixés ; l'amélioration de la lisibilité des écritures sur les étiquettes. Néanmoins le traitement par plasma n'est pas praticable aux étiquettes de cette collection compte tenu des effets non-désirés.

Dans ce cas spécifique, les méthodes d'imagerie et le traitement informatique de l'image sont à privilégier car les solutions qu'elles apportent sont plus que satisfaisantes et respectent l'intégrité matérielle des étiquettes.

## Conclusion générale

Au cours de cette étude sur la collection de monnaies japonaises du MKB, plusieurs découvertes enrichissantes et singulières ont été faites. Les recherches historiques ont découvert que la collection du Ashmolean Museum est similaire à celle du MKB. Les informations transmises par ce musée ont permis de corroborer les hypothèses initiales, à savoir que la collection est un mélange de style européen et japonais car elle a été fabriquée au Japon par et pour des Européens. L'histoire matérielle de la collection du MKB a ainsi pu être étayée.

Le travail d'identification des matériaux constitutifs des étiquettes a déterminé la nature de la couche métallique. Ceci a nécessité de longues heures d'observation afin de rassembler les différents détails permettant de discerner de l'argent en feuille sur les étiquettes et excluant la présence d'une peinture pigmentée. Cette étape du travail a été très stimulante et formatrice.

Comme l'étude l'a montré, les méthodes d'imagerie et le traitement informatique de l'image numérique donnent de très bons résultats en termes d'amélioration de la lisibilité des écritures. Dans un contexte plus large, il serait très utile et profitable de démocratiser le traitement informatique de l'image dans le domaine de la conservation. En effet, la section arts graphiques est souvent confrontée au phénomène de ternissement de l'argent, à celui des pertes de lisibilité d'écriture ou des changements de couleur avec par exemple les pigments métalliques qui s'oxydent. Ces modifications provoquent des erreurs de compréhension des œuvres et des pertes de lisibilité. Le traitement informatique de l'image est une solution plus qu'avantageuse car il permet de contraster les éléments d'une image.

La recherche d'amélioration de la lisibilité par le traitement au plasma donne de bons résultats sur des éprouvettes, mais il est trop invasif sur les étiquettes. Cette première étude ouvre de futures perspectives de recherche. En effet, il serait bénéfique de déterminer un seuil limite de profondeur de ternissement sur une feuille d'argent pour que cette dernière puisse être traitée dans un plasma sans risque d'écaillage d'une part et d'approfondir les réactions dimensionnelles que subit le papier durant le traitement par plasma d'autre part.

Le bilan général de ce mémoire est positif car les objectifs initiaux ont pu être atteints. Ainsi, des solutions d'amélioration de la lisibilité des écritures ont pu être trouvées au travers des méthodes d'imagerie et de traitement informatique de l'image.

## Références bibliographiques

- ARMINJON, 1998 : Arminjon, Catherine. *L'art du Métal : vocabulaire technique*. Editions du Patrimoine, Imprimerie Nationale Editions, Paris, 1998.
- APPELBAUM, 2007 : Appelbaum, Barbra. *Conservation Treatment Methodology*. Oxford, Butterworth Heinmann, 2007.
- BICCHIERI, et al., 2013 : Bicchieri, Marina et al. « Non-destructive spectroscopic investigation on historic Yemenite scriptorial fragments : evidence of different degradation and recipes for iron tannic inks ». In *Anal Bioanal Chem*, 2013, p.2713-2721.
- BEAUDOIN, 1994 : Anne Beaudoin. *1<sup>ère</sup> partie : la méthode de nettoyage et de stabilisation des objets métalliques par plasma d'hydrogène à basse pression essai de bilan (...)*. Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de la Maîtrise de Sciences et Techniques de Conservation-Restauration des Biens culturels (section objets archéologique). Université de Paris 1 (Panthéon-Sorbonne), Paris, Octobre 1994.
- BLETON, et al., 1996 : Bleton, Jean. « Approche d'étude des encres anciennes ». In *Studies in Conservation*, volume 41, n°2, Janvier 1996. p.95-108.
- BOUDONNAT ET KUSHIZAKI, 2002 : Boudonnat, Louise et Kushizaki, Harumi. *Au fil du pinceau : La calligraphie japonaise*. Seuil, 2002, Evreux.
- BRAY, 1993 : Bray, Warwick. « Techniques of gilding and surface-enrichment in pre-Hispanic American metallurgy ». In La Niece, Susan et Craddock, Paul (éds.). *Metal plating and patination : cultural, technical et historical developments*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1999, p.182-192.
- BRUHIN, 2010, [En ligne] : Bruhin, Stefanie. « Le processus de sublimation du cyclododécane ». In *CeROart* [En ligne]. CeROart, 2010 [Consulté le 10 mai 2015]. <https://ceroart.revues.org/1593>
- CAMEO, [En ligne] : *Cameo*, [En ligne]. Cameo, le 21 janvier 2014 [Consulté le 17 mars 2015]. [http://cameo.mfa.org/wiki/Iron\\_gall\\_ink](http://cameo.mfa.org/wiki/Iron_gall_ink)
- CHINESE EXPORT SILVER & CHINA TRADE INFORMATION, 2011, [En ligne]: *Chinese Export Silver & China Trade Information* [En ligne]. Online Encyclopedia of Silver Marks, Hallmarks & Marker's Marks, 2011 [Consulté le 10 juin 2015]. <http://925-1000.com/forum/viewtopic.php?t=24259&start=20>

- COSTA, 2001 : Costa, Virginia. « The Deterioration of Silver Alloys and Some Aspects of their Conservation ». In *Reviews in Conservation*, n° 2, The International Institute for Conservation of historic and artistic works (IIC), 2001, p.18-34.
- COSTA *et al.*, 2006 : Costa, Virginia et al. « Etude comparative des méthodes de nettoyage de l'argent : restauration de la Châsse de Saint Domitien ». In Anheuser, Kilian & Werner, Christine (Ed.). *Châsses – reliquaires et orfèvrerie médiévales : Actes du colloque au Musée d'art et d'histoire, Genève, 12-15 septembre 2001*. Archetype Publications, London, 2006.
- DANIELS, et al., 1979 : Daniels, Vincent et al. « Gas plasma reactions for the conservation of antiquities ». In *Studies in Conservation*, volume 24, n°2, 1979, p.85-92.
- DANIELS, 1981 : Daniels, Vincent. « Plasma Reduction of Silver Tarnish on Daguerreotypes ». In *Studies in Conservation*, volume 26, n° 2, 1981, p.45-49.
- DELAU, 2003 : Delau, Axelle. *Etude et conservation restauration de onze miniatures iraniennes (...) : Analyses et recherches sur le ternissement de couches d'argent sur papier*. Mémoire de fin d'études à l'Institut National du Patrimoine, Spécialité Arts graphiques. INP, Paris, Septembre 2003.
- DUNCAN et al., 1990 : Duncan J.S. « The identification of metal foils and powders used on Japanese prints and paintings ». *Restaurator*, 11, n°4, 1990, p.244-253.
- DICTIONNAIRE REVERSO, [En ligne] : Dictionnaire reverso [En ligne]. [Consulté le 15 juin 2015].  
<http://dictionnaire.reverso.net/francais-definition/apochromatique>
- EARLY MODERN TIMES (1), [En ligne] : *Early Modern Times (1), Historical events and currencies in use* [En ligne]. Bank of Japan Currency Museum. [Consulté le 11 avril 2015].  
<http://www.imes.boj.or.jp/cm/english/history/16C/>
- EARLY MODERN TIMES (2), [En ligne] : *Early Modern Times (2), Historical events and currencies in use* [En ligne]. Bank of Japan Currency Museum. [Consulté le 11 avril 2015].  
<http://www.imes.boj.or.jp/cm/english/history/18C/>
- FREY et al., 2008 : Frey Franziska et al. *The AIC guide to digital photography and conservation documentation*. American Institute for Conservation of Historic and Artistic works, Washington, 2008.

- GILBERT ET COOK, 1986: Gilbert, M. et Cook, C. « Anti-tarnish tissues for wrapping and packaging silver ». In *International Institute for Conservation – Canadian Group Newsletter*, volume XII, n°2, décembre 1986, p.17-19.
- GOMEZ, [En ligne] : Gomez, Gérard. « Les encres ». In *Abécédaire de chimie organique* [En ligne]. Sciences chimie et physique, le 15 septembre 2014 [Consulté le 20 mars 2015].  
<http://webpeda.ac-montpellier.fr/wspc/ABCDORGA/Famille/ENCRES.htm>
- GIOVANNINI, 2004 : Giovanni, Andrea. *De tutela librorum : la conservation des livres et des documents d'archives*. Editions IES, Genève, 2004. 3<sup>e</sup> éditions revue et augmenté.
- GIOVANNINI, 2008, [En ligne] : Giovanni, Andrea. « La restauration du parchemin ; philosophie et technique ». In *Andrea Giovanni* [En ligne]. Andrea Giovanni, 2008 [Consulté le 15 mai 2015]. <http://www.andrea-giovannini.ch/index.php?id=46>
- ICC, [En ligne] : Notes de l'ICC 9/7 [En ligne]. Institut Canadien de Conservation [Consulté le 12 juin 2015].  
[https://www.cci-icc.gc.ca/resources-ressources/ccinotesicc/9-7-\\_\\_\\_\\_fra.aspx](https://www.cci-icc.gc.ca/resources-ressources/ccinotesicc/9-7-____fra.aspx)
- ILLOUZ, 1985 : Claire Illouz. *Les sept trésors du lettré : Les matériaux de la peinture chinoise et japonaise*. Erec, Puteaux, 1985.
- IMAGERIE EN UV ET IR, [En ligne] : *Imagerie en ultraviolet et infrarouge : Détecter les matériaux* [En ligne]. Centre de recherche et de restauration des musées de France, 2015 [Consulté le 24 mai 2015]. <http://c2rmf.fr/analyser/un-laboratoire-de-haute-technologie/imagerie/imagerie-en-ultraviolet-et-infrarouge-detecter>
- IRUG, ARABIC GUM, [En ligne]. *Infrared and Raman Users Group*, [En ligne]. IRUG, 2015 [Consulté le 30 mars 2015]. <http://www.irug.org/jcamp-details?id=284>
- IRUG, COPAL VARNISH, [En ligne] : *Infrared and Raman Users Group*, [En ligne]. IRUG, 2015 [Consulté le 30 mars 2015]. <http://www.irug.org/jcamp-details?id=1258>
- JOHANN RUDOLF MERIAN-ZAESLIN, [En ligne]: *Portrait des Johann Rudolf Merian-Zaeslin* [En ligne]. Historisches Museum Basel. [Consulté le 16 mars 2015].  
<http://www.hmb.ch/fr/sammlung/objects/99771-portraet-des-johann-rudolf-merian-zaeslin>

- JOINVILLE ET GRÉCO, 1999 : Joinville, Michelle et Gréco, Jean-Louis (trad.) Tel-A-Vision Media Networking GmbH. *Scanners, Photo numérique et traitement d'image*. Sibex, Paris, 1999.
- KUHN AND KOMOR, 2009, [En ligne] : *Kuhn and Komor (1897-1919)* [En ligne]. Naturalistic Spoon, 2009 [Consulté le 10 juin 2015].  
[http://naturalisticspoon.com/Kuhn\\_And\\_Komor.html](http://naturalisticspoon.com/Kuhn_And_Komor.html)
- LA LYOPHILISATION, [En ligne] : La lyophilisation [En ligne]. *ARC-Nucléart*, 2010 [Consulté le 5 mai 2015].  
<http://www.arcnucleart.fr/scripts/home/publigen/content/templates/show.asp?P=270&L=FR&SYNC=Y>
- LA NIECE, 1993 : La Niece, Susan. « Silvering ». In La Niece, Susan et Craddock, Paul (éds.). *Metal plating and patination : cultural, technical et historical developments*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1999, p.201-210.
- LE PLECO, [En ligne] : *Le Pleco* [En ligne]. Fablab-neuch [Consulté le 14 avril]. <http://www.fablab-neuch.ch/pleco/plus.php?id=1>.
- MAIGNE ET MATHEY, 1903 : Maigne, W. et Mathey, Olivier. *Nouveau manuel complet de dorure, argenture et nickelage sur métaux... ; suivi de La coloration des métaux et de son application aux pièces d'horlogerie*. L. Mulo Libraire-Editeur, Paris, 1903.
- MAIRINGER, 2000: Mairinger, Franz. « The infrared examination of paintings ». In Creagh, D.C. et Bradley, D.A (éds.). *Radiation in art and archeometry*, Elsevier, Amsterdam, 2000, p.40-55.
- MAUPIN, 2006 : Maupin, Olivier. *Identifiez et conservez vos papiers anciens : Manuel de reconnaissance du papier et de l'estampe*. Dessain et Tolra, Paris, 2006.
- MEDIEVAL TIMES, [En ligne] : *Medieval Times, Historical events and currencies in use* [En ligne]. Bank of Japan Currency Museum. [Consulté le 10 avril 2015].  
<http://www.imes.boj.or.jp/cm/english/history/12C/>
- MODERN TIMES, [En ligne]. *Modern Times, Historical events and currencies in use* [En ligne]. Bank of Japan Currency Museum. [Consulté le 20 avril 2015].  
<http://www.imes.boj.or.jp/cm/english/history/19C/>
- PANNA, [En ligne] : *Plasma and nano for new age soft conservation* [En ligne]. Panna Projet, 2015 [Consulté le 18 mars]. <http://www.panna-project.eu/>

- Patscheider 1984 : Patscheider, Joerg. *Anwendung von Wasserstoff Niederdruckentladungen zur Konservierung von Fundgegenständen aus Eisen*. Travail de diplôme à l'Université de Zürich, 1984.
- PELLE, 1998 : Pelle, Aline. « La fabrication de la pourpre : nouvelle analyse chimique ». In Amouretti, Marie-Claire et Comet, Georges (éd.). *Artisanat et Matériaux : La place des matériaux dans l'histoire des techniques*. Publications de l'Université de Provence, Aix-en-Provence, 1998, p.15-23. Cahier d'histoire des techniques n°4.
- PEREGO, 2005 : Perego, François. *Dictionnaire des matériaux du peintre*. Belin, Paris, 2005.
- POLASTRON, 2003 : Polastron, Lucien. *Découverte de l'enluminure*. Dessain et Tolra, Paris, 2003. Les initiations.
- RÉGLAGE NIVEAUX, [En ligne] : *Aide de Photoshop : Réglage niveaux* [En ligne]. Adobe systems software, 2015. [Consulté le 15 juin 2015]. <https://helpx.adobe.com/fr/photoshop/using/levels-adjustment.html>
- RADEGLIA, 2006 : RadeGLIA, Daila. « Restauration de l'icône de la Madonna di Fermo : Problèmes liés à une œuvre composite ». In Anheuser, Kilian & Werner, Christine (Ed.). *Châsses – reliquaires et orfèvrerie médiévales : Actes du colloque au Musée d'art et d'histoire, Genève, 12-15 septembre 2001*. Archetype Publications, London, 2006.
- REIMANN, 2014, [EN LIGNE] : Reimann, Cornelia. « Extrait du mémoire de Cornelia Reimann ». In Docusave [En ligne]. HKB, 2014 [Consulté le 17 mai 2015]. <http://www2.docusave.ch/fr/e/Recherche/News/Newsmeldung?newsid=16>
- RÉMILLARD, 2007, [En ligne] : Rémillard, France. « Identification des plastiques et des élastomères : Tests miniaturisés ». In *Centre de Conservation du Québec* [En ligne]. Centre de Conservation du Québec, 2007 [Consulté le 15 mars 2015]. <http://www.ccq.gouv.qc.ca/index.php?id=155>
- SAKURAKI, 2010: Sakuraki, Shin'ichi. « A brief history of Pre-modern Japanese coinage ». In Turquet, Josephine (Ed.). *Catalogue of the Japanese Coin Collection (pre-Meiji) at the British Museum*. The British Museum, Londres, 2010, p.17-25.
- SCANNER DE LIVRE, [En ligne] : *Scanner de livres Zeutschel* [En ligne]. Supag informations-management, 2015. [Consulté le 10 juin 2015]. <http://www.supag.ch/fr/en-detail-zeutschel-os-12000-c-content---1--1105--192.html>

- SCIENCES EN LIGNE, [En ligne] : *Caractéristique IR des dérivés soufrés* [En ligne]. Sciences en ligne, 2002. [Consulté le 26 mars, 2015]. [http://www.sciences-en-ligne.com/DIST/Data/Ressources/lic2/chimie/chi\\_gen/spectro/ir/der\\_s.htm](http://www.sciences-en-ligne.com/DIST/Data/Ressources/lic2/chimie/chi_gen/spectro/ir/der_s.htm)
- SCHMIDT-OTT, 2009 : Schmidt-Ott, Katharina. *Erhaltung von Kulturgütern: das Plasma in der Metallkonservierung – Möglichkeiten und Grenzen*. Chronos, Zürich, 2009.
- SCHMITT, 2011: Schmitt, Camille. *La médecine de l'art: Conservation des calligraphies et peintures chinoises en rouleaux à partir des textes de la dynastie Ming (1368-1644)*. Editions Philippe Picquier, Arles, 2011.
- SCHWEIZER et WITSCHARD, 2006 : Schweizer, François et Witschard, Denise. « Etude et restauration de la Grande Châsse de la Cathédrale de Sion (XIe siècle) ». In Anheuser, Kilian & Werner, Christine (Ed.). *Châsses – reliquaires et orfèvrerie médiévales : Actes du colloque au Musée d'art et d'histoire, Genève, 12-15 septembre 2001*. Archetype Publications, London, 2006.
- SZCZESNIAK, et al., 2007, [En ligne]: Szczesniak, Ludwik, et al. « Glass transition temperature and thermal decomposition of cellulose powder ». In Springer Science+Business [En ligne]. Springer Science+Business, 2007 [Consulté le 29 avril]. <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10570-007-9192-2>
- SELWYN, 1990 : Selwyn, Lyndsie. «Historical Silver: Storage, Display and Tarnish Removal». In *Journal of the International Institute for Conservation-Canadian Group*, volume 16, 1991, p.3-16.
- SELWYN, 2004 : Selwyn, Lyndsie. *Métaux et corrosion : Un manuel pour le professionnel de la conservation*. Institut Canadien de Conservation, Ottawa, 2004. Chapitre 11, L'argent (Ag), p.143-153.
- STOULS CONSERVATION, 2013: Stouls Conservation. *Catalogue 2013*. Stouls Larson-Juhl Conservation, 2013.
- STUART, 2007: Stuart, Barbara. *Analytical techniques in materials conservation*. Wiley & Sons, Chichester, 2006.
- TAKEKAWA, 1981 : Takekawa, Hisanori. *Les monnaies japonaises d'or et d'argent*. Edition Trismegiste, Paris, 1981.
- THICKETT et LEE, 2004, [En ligne] : Thickett, David, Lee, R. Lorna. « Selection of Materials for the Storage or Display of Museum Objects ». In British Museum [En ligne].

British Museum, 2004. [Consulté le 09.05.2015].

[http://www.britishmuseum.org/pdf/OP\\_111%20selection\\_of\\_materials\\_for\\_the\\_storage\\_or\\_display\\_of\\_museum\\_objects.pdf](http://www.britishmuseum.org/pdf/OP_111%20selection_of_materials_for_the_storage_or_display_of_museum_objects.pdf)

- VILLARET, 1892 : Villaret, Etienne de. « Numismatique japonaise ». In *Revue numismatique*. Barthélémy, Anatole de, et al. (Dir.). Troisième série, tome dix. Chez C. Rollin et Feuardent, Paris, 1892.
- WHARTON, et al. 1990: Wharton, Glenn. « A comparative study of silver cleaning abrasives ». In *Journal of the American Institute of Conservation*, n°29, 1990, p. 13-31.
- WILLS, 1984 : Wills, Paul. « La fabrication et l'emploi des colles japonaises à base d'amidon de blé dans le traitement des objets d'art pictural d'Extrême-Orient ». In Section Française de l'Institut International de Conservation des œuvres historiques et artistiques. *Adhésifs et consolidants : X<sup>e</sup> Congrès International Paris 2-7 septembre 1984*. Edition française des communications, publiée par la Section Française de l'IIC, Paris, 1984, p.128-131.
- WINTER, 1984 : Winter, Jean. « Les adhésifs dans la peinture extrême-orientale ». In Section Française de l'Institut International de Conservation des œuvres historiques et artistiques. *Adhésifs et consolidants : X<sup>e</sup> Congrès International Paris 2-7 septembre 1984*. Edition française des communications, publiée par la Section Française de l'IIC, Paris, 1984, p.122-125.

## Liste des figures

Figure 1 : Détail d'un rouleau de Matabei montrant le ternissement de l'argent	11
Figure 2 : Exemple d'un panneau du MKB de la collection de monnaies japonaises.	12
Figure 3 : Portrait de Johann Rudolf Merian-Zäslin, donateur de la collection.	13
Figure 4 : Conservation actuelle des objets dans les Compactus™.	13
Figure 5 : Imitations de <i>Wado Kaichini</i> du MKB. Panneau IId 902.03.	14
Figure 6 : Premières monnaies japonaises.	14
Figure 7 : Probable imitations de <i>Mumon-ginsen</i> de la collection du MKB. IId 902.01.	14
Figure 8 : Panneau du MKB illustrant la monnaie sous forme de pépite et de poudre d'or.	15
Figure 9 : La pièce encadrée en rouge est une imitation de <i>Sekishu-gin</i> . IId 902.38.	15
Figure 10 : Exemple de monnaies en or Shotoku et Kyoho Koban.	16
Figure 11 : Imitations de ces monnaies dans les panneaux du MKB. IId 902.12.	16
Figure 12 : Commerçants « Kuhn & Komor » à Shanghai dès 1898	18
Figure 13 : Histogramme de l'histoire matérielle de la collection du MKB.	18
Figure 14 : Stratigraphie type des étiquettes explicatives de la collection	23
Figure 15 : Stratigraphie d'une étiquette depuis le bas : (reste de textile), papier japonais, carton, papier japonais et couche métallique.	24
Figure 16 : Agrandissement des fibres du papier situé à l'arrière d'une étiquette et comparaison avec des fibres de référence du papier kozo (image de droite).	24
Figure 17 : Bordure d'une étiquette où le papier, la couche de préparation et la couche métallique sont visibles.	25
Figure 18 : Spectre IRTF couche de préparation en rouge comparé avec de l'amidon de farine en violet.	26
Figure 19 : Mesure de l'épaisseur de la couche métallique par le microscope numérique.	27
Figure 20 : Différence de couleur, possible superposition de feuilles métalliques.	28
Figure 21 : Fissure jointive sur toute la largeur de l'étiquette	28
Figure 22 : Spectre de l'analyse en SDE de l'échantillon 1.b-1, 20 keV.	29
Figure 23 : Battage d'une feuille d'argent.	30
Figure 24 : Spectre de l'analyse en SDE d'un prélèvement d'encre rouge, 20 keV.	31
Figure 25 : Photo en lumière visible à gauche et sous UV à droite.	32
Figure 26 : Déformation de l'étiquette.	35
Figure 27 : Décollement de la couche métallique et du papier dans les bordures.	35
Figure 28 : Plis en forme de vague.	35
Figure 29 : Fissure de la couche métallique se profilant vers le centre de l'étiquette.	35
Figure 30 : Décollement du papier et de la couche métallique.	36
Figure 31 : Pliure et fissure de la couche métallique sur une zone de recourbement.	36
Figure 32 : Ecaillage (rond rouge) et lacunes de la couche métallique.	36
Figure 33 : Mélange de lacunes métalliques et de ternissement.	36
Figure 34 : Panneau IId902.14, ternissement gris prononcé sur les étiquettes.	37
Figure 35 : Exemple où le ternissement prend la place de l'encre.	38
Figure 36 : Exemple d'un ternissement prononcé généralisé sur toute la surface de l'étiquette.	38
Figure 37 : Exemple d'un ternissement prononcé	38
Figure 38 : Exemple d'un ternissement prononcé sur plusieurs zones de l'étiquette	38
Figure 39 : Lacunes d'encre dans les idéogrammes.	39
Figure 40 : Estompage de l'encre sur une étiquette.	39
Figure 41 : Processus du mécanisme de ternissement de l'argent.	41

Figure 42 : Panneau illustrant les problématiques de proportion obtenues avec la photographie numérique.	45
Figure 43 : Installation du scanner à livre avec un panneau de la collection.	47
Figure 44 : Image du panneau IId 902.38 obtenu par le scanner à livre.	47
Figure 45 : Installation de la prise de vue des panneaux avec l'appareillage professionnel.	48
Figure 46 : Image obtenue du panneau IId 902.38 par la photographie numérique avec un appareillage professionnel.	49
Figure 47 : Image obtenue par scanner à livre	49
Figure 48 : Image obtenue par photographie	49
Figure 49 : Différence de qualité entre un agrandi de l'image obtenue par scanner à gauche et celle obtenue par photographie à droite.	50
Figure 50 : Etiquette peu lisible avant traitement	51
Figure 51 : Même étiquette que Fig.30 après le traitement par Photoshop	51
Figure 52 : Etiquette n°89 avant traitement.	52
Figure 53 : Etiquette n°89 après traitement Photoshop.	52
Figure 54 : Etiquette n°86 avant traitement.	52
Figure 55 : Etiquette n°86 après traitement Photoshop.	52
Figure 56 : Etiquette n°237 avant traitement.	52
Figure 57 : Etiquette n°237 après traitement Photoshop.	52
Figure 58 : Etiquette n°250 avant traitement.	52
Figure 59 : Etiquette n°250 après traitement Photoshop.	52
Figure 60 : Différentes zones du spectre lumineux	53
Figure 61 : Schéma de la prise de vue pour la photographie IR et photographie de l'installation.	54
Figure 62 : Etiquette en lumière visible.	55
Figure 63 : Etiquette en rayonnement IR.	55
Figure 64 : Etiquette n°12 en lumière visible.	55
Figure 65 : Etiquette n°12 en rayonnement IR.	55
Figure 66 : Etiquette n°82 en lumière visible.	56
Figure 67 : Etiquette n°12 en rayonnement IR.	56
Figure 68 : Etiquette n°12 en rayonnement IR et traitée par Adobe® Photoshop® CS6.	56
Figure 69 : Application de la colle d'amidon sur le carton, etc.	61
Figure 70 : Eprouvette en cours de ternissement.	62
Figure 71 : Comparaison entre une étiquette et une éprouvette.	63
Figure 72 : Particules composant un plasma.	64
Figure 73 : Installation plasma du Musée National Suisse.	65
Figure 74 : Installation des éprouvettes dans l'enceinte pour le traitement au plasma	67
Figure 75 : Eprouvette série A avant traitement plasma.	68
Figure 76 : Eprouvette série A après traitement plasma	68
Figure 77 : Eprouvette série B avant traitement plasma.	68
Figure 78 : Eprouvette série B après traitement plasma.	68
Figure 79 : Eprouvette 0.25 A 9 avant (gauche) et après (droite) traitement.	69
Figure 80: Mesure du courbement des coins de l'étiquette avant et après traitement au plasma.	69
Figure 81 : Observation à la binoculaire de la bordure entre le papier et la feuille d'argent, avant (gauche) et après (droite) traitement.	70
Figure 82 et 83 : Détail d'une perte de matière de l'encre après le traitement (droite).	70
Figure 84 et 85 : Zone d'observation et d'analyse (en rouge) par MEB-SDE	71
Figure 86 : Image en électrons secondaire de l'éprouvette non-traitée 0.25 A10.	72
Figure 87: Image en électrons secondaire de l'éprouvette traitée 0.25 A9.	72

Figure 88 : Image en électrons secondaire de l'éprouvette non-traitée 0.25 A10	72
Figure 89 : Image en électrons secondaire de l'éprouvette traitée 0.25 A9.	72
Figure 90 : Spectre de l'analyse en SDE sur une excroissance	73
Figure 91 : Spectre de l'analyse en SDE sur une excroissance de l'éprouvette traitée 0.25A9, 20kV.	73
Figure 92 : Etiquette sélectionnée pour le traitement côté recto et verso avant traitement.	75
Figure 93: Relevé des altérations sur l'étiquette n°345	76
Figure 94 et 95 : Etiquette photographiée directement avant (gauche) et après (droite) traitement au MNS.	78
Figure 96 : Courbure de l'étiquette avant et après traitement au MNS	79
Figure 97 : Ecaillage de surface observé sous binoculaire.	79
Figure 98 : Photographie sous microscope de l'étiquette avant traitement.	80
Figure 99 : Photographie sous microscope de l'étiquette avant traitement.	80
Figure 100 : Photographie sous microscope de l'étiquette après traitement	80
Figure 101 : Photographie sous microscope de l'étiquette après traitement	80
Figure 102 : Zone métallique à côté de l'encre rouge, protégée par du Paraloid B44 (flèche).	81
Figure 103 : Détail de la surface polie et non polie.	81
Figure 104 et 105 : Agrandissement de la surface non polie (gauche) et polie (droite).	82
Figure 106 : Panneau N° inventaire Ild 902.01.	105
Figure 107 : Panneau N° inventaire Ild 902.02.	105
Figure 108 : Panneau N° inventaire Ild 902.03.	105
Figure 109 : Panneau N° inventaire Ild 902.04.	105
Figure 110 : Panneau N° inventaire Ild 902.05.	105
Figure 111 : Panneau N° inventaire Ild 902.06	105
Figure 112 : Panneau N° inventaire Ild 902.07.	106
Figure 113 : Panneau N° inventaire Ild 902.08.	106
Figure 114 : Panneau N° inventaire Ild 902.09.	106
Figure 115 : Panneau N° inventaire Ild 902.10.	106
Figure 116 : Panneau N° inventaire Ild 902.11	106
Figure 117 : Panneau N° inventaire Ild 902.12	106
Figure 118 : Panneau N° inventaire Ild 902.13.	106
Figure 119 : Panneau N° inventaire Ild 902.14.	106
Figure 120 : Panneau N° inventaire Ild 902.15.	107
Figure 121 : Panneau N° inventaire Ild 902.16.	107
Figure 122 : Panneau N° inventaire Ild 902.17.	107
Figure 123 : Panneau N° inventaire Ild 902.18.	107
Figure 124 : Panneau N° inventaire Ild 902.19.	107
Figure 125 : Panneau N° inventaire Ild 902.20.	107
Figure 126 : Panneau N° inventaire Ild 902.21.	107
Figure 127 : Panneau N° inventaire Ild 902.22.	107
Figure 128 : Panneau N° inventaire Ild 902.23.	108
Figure 129 : Panneau N° inventaire Ild 902.24.	108
Figure 130 : Panneau N° inventaire Ild 902.25.	108
Figure 131 : Panneau N° inventaire Ild 902.26.	108
Figure 132 : Panneau N° inventaire Ild 902.27.	108
Figure 133 : Panneau N° inventaire Ild 902.28.	108
Figure 134 : Panneau N° inventaire Ild 902.29.	108
Figure 135 : Panneau N° inventaire Ild 902.30.	108
Figure 136 : Panneau N° inventaire Ild 902.31.	109

Figure 137 : Panneau N° inventaire IId 902.32.	109
Figure 138 : Panneau N° inventaire IId 902. 33.	109
Figure 139 : Panneau N° inventaire IId 902.34.	109
Figure 140 : Panneau N° inventaire IId 902.35.	109
Figure 141 : Panneau N° inventaire IId 902.36.	109
Figure 142 : Panneau N° inventaire IId 902.37.	109
Figure 143 : Panneau N° inventaire IId 902.38.	109
Figure 144 : Spectre entier de l'analyse n°1	112
Figure 145 : Spectre partiel de l'analyse n°1.	113
Figure 146 : Spectre entier de l'analyse n°2.	114
Figure 147 : Spectre partiel de l'analyse n°2.	115
Figure 148 : Spectre entier de l'analyse n°3.	116
Figure 149 : Spectre partiel de l'analyse n°3.	117
Figure 150 : Spectre entier de l'analyse n°4	118
Figure 151 : Spectre partiel de l'analyse n°4.	119
Figure 152 : Spectre entier de l'analyse n°5.	120
Figure 153 : Spectre partiel de l'analyse n°5.	121
Figure 154 : Spectre entier de l'analyse n°6.	122
Figure 155 : Spectre partiel de l'analyse n°6.	123
Figure 156 : Panneau contenant les étiquettes traduites. (IId902.10).	125
Figure 157 : Spectre IRTF en ART à pression 5, couche de préparation en rouge comparé avec de l'amidon de farine en violet.	130
Figure 158 : Spectre IRTF en ART à pression 5, encre_01 en bon état de conservation.	131
Figure 159 : Spectre IRTF en ART d'une encre métallologallique.	131
Figure 160 : Spectre IRTF en ART à pression 5, encre_01 en rouge comparée avec la colle de peau de bœuf vieillie en vert.	132
Figure 161 : Spectre IRTF en ART à pression 5, encre_01 en rouge comparé avec la colle de poisson vieillie en violet.	133
Figure 162 : Spectre IRTF en ART à pression 5, comparaisons de plusieurs pointés sur l'encre.	134
Figure 163 : Spectre IRTF en ART à pression 5 d'une zone de ternissement de l'argent.	135
Figure 164 : Spectre IRTF en ART à pression 5, encre_02 en rouge comparée avec la colle de peau de bœuf vieillie en vert.	137
Figure 165 : Spectre IRTF en ART à pression 5, encre_02 en rouge comparée avec la colle de poisson en turquoise.	138
Figure 166 : Spectre IRTF en ART à pression 5, comparaisons de plusieurs pointés sur l'encre.	139
Figure 167 : Spectre IRTF en ART à pression 5, comparaisons entre la surface métallique en rouge et l'amidon en vert.	140
Figure 168 : Spectre de référence du vernis copal.	140
Figure 169 : Spectre de référence de la gomme arabique.	141
Figure 170 : Spectre IRTF en ART à pression 5, comparaisons entre la zone nettoyée en rouge et la zone non-nettoyée en vert.	141
Figure 171 : Spectre IRTF en ART à pression 5, comparaisons entre l'encre des deux étiquettes n°65 et 98.	142
Figure 172 : Image en électrons secondaire de l'échantillon 1.b-1.	144
Figure 173 : Image en électrons rétrodiffusés de l'échantillon 1.b-1	144
Figure 174 : Spectre de l'analyse en SDE de l'échantillon 1.b-1	145
Figure 175 : Spectre de l'analyse en SDE de l'échantillon 1.b-1	145
Figure 176 : Spectre de l'analyse en SDE de l'échantillon 2.a	147

Figure 177 : Image en électrons secondaire de l'échantillon 3.a.	148
Figure 178 : Image en électrons rétrodiffusés de l'échantillon 3.a.	148
Figure 179 : Spectre de l'analyse en SDE de l'échantillon 3.a.	148
Figure 180 : Spectre de l'analyse en SDE de l'échantillon 3.a.	149
Figure 181 : Spectre de l'analyse en SDE de l'échantillon 4.a-1.	151
Figure 182 : Spectre de l'analyse en SDE de l'échantillon 4.a-2.	151
Figure 183 : Spectre de l'analyse en SDE de l'échantillon 5.a.	153
Figure 184 : Présentation générale du panneau IId902.10.	154
Figure 185 : Relevé des altérations de la couche métallique sur les étiquettes.	154
Figure 186 : Présentation générale du panneau	155
Figure 187 : Relevé des altérations de la couche métallique sur les étiquettes.	155
Figure 188 : Présentation générale du panneau	156
Figure 189 : Relevé des altérations de la couche métallique sur les étiquettes.	156
Figure 190 : Présentation générale du panneau	157
Figure 191 : Relevé des altérations de la couche métallique sur les étiquettes.	157
Figure 192 : Présentation générale du panneau	158
Figure 193 : Relevé des altérations de la couche métallique sur les étiquettes.	158
Figure 194 : Présentation générale du panneau	159
Figure 195 : Relevé des altérations de la couche métallique sur les étiquettes.	159
Figure 196 : Matériels pour le test à l'acétate de plomb	161
Figure 197 : Après pyrolyse de l'échantillon, le papier n'est pas coloré, ce qui exclut la présence de soufre dans le textile.	161
Figure 198 : Installation des feuilles sur les tiroirs de l'armoire Compactus™.	162
Figure 199 : Feuilles d'argent sur le tiroir du Compactus™ et à l'intérieur d'un panneau.	162
Figure 200 : Réglage des Niveaux.	163
Figure 201 : Réglage des Courbes. Le rond rouge indique le curseur de réglage sur image.	163
Figure 202 : Sélection d'une plage de couleur.	164
Figure 203 : Réglage de la teinte de la plage de couleur.	164
Figure 204 : Image après le changement de teinte sur la plage de couleur.	164
Figure 205 : Panneau IId902.38 contenant des étiquettes difficilement lisibles	166
Figure 206 : Etiquette avant (gauche) et après (droite) traitement informatique.	166
Figure 207 : Etiquette n°208 avant (gauche) et après (droite) traitement informatique.	166
Figure 208 : Etiquette avant (gauche) et après (droite) traitement informatique.	166
Figure 209 : Etiquette n°237 avant (gauche) et après (droite) traitement informatique.	166
Figure 210 : Etiquette n°250 avant (gauche) et après (droite) traitement informatique.	167
Figure 211 : Etiquette n°204 avant (gauche) et après (droite) traitement informatique.	167
Figure 212 : Etiquette avant (gauche) et après (droite) traitement informatique.	167
Figure 213 : Etiquette n°224 avant (gauche) et après (droite) traitement informatique.	167
Figure 214 : Etiquette n°210 avant (gauche) et après (droite) traitement informatique.	167
Figure 215 : Etiquette n°239 avant (gauche) et après (droite) traitement informatique.	167
Figure 216 : Etiquette avant (gauche) et après (droite) traitement informatique.	167
Figure 217 : Etiquette n°241 avant (gauche) et après (droite) traitement informatique.	167
Figure 218 : Etiquette n°249 avant (gauche) et après (droite) traitement informatique.	168
Figure 219 : Etiquette n°248 avant (gauche) et après (droite) traitement informatique.	168
Figure 220 : Etiquette n°241 avant (gauche) et après (droite) traitement informatique.	168
Figure 221 : Panneau IId902.28.	169
Figure 222 : Etiquette n°10 en lumière visible (gauche) et en IR (droite).	169
Figure 223 : Etiquette n°12 en lumière visible (gauche) et en IR (droite).	169

Figure 224 : Etiquette n°8 en lumière visible (gauche) et en IR (droite).	169
Figure 225: Etiquette en lumière visible (gauche) et en IR (droite).	170
Figure 226 : Etiquette n°12 en lumière visible (gauche) et en IR (droite).	170
Figure 227 : Aperçu des trois éprouvettes testées avec le Pleco.	171
Figure 228 : Tracé voltamétrique sur l'éprouvette 0.25 B 4.	172
Figure 229 : Chronoampérométrie à -1.2 V/CV sur l'éprouvette 0.25 B 4.	173
Figure 230 : Tracé voltamétrique sur l'éprouvette 0.25 B 11.	174
Figure 231 : Chronoampérométrie à -1.2 V/CV sur l'éprouvette 0.25 B 11.	175
Figure 232 : Tracé voltamétrique sur l'éprouvette 0.25 A 1.	176
Figure 233 : Chronoampérométrie à -1.3 V/CV de l'éprouvette 0.25 B 1	177
Figure 234 : Présentation des différents résultats obtenus avec le Pleco sur les éprouvettes.	178
Figure 235 : Données enregistrées lors du traitement par plasma d'hydrogène des huit éprouvettes.	183
Figure 236 : Eprouvette 4.75 A 13 avant (gauche) et après (droite) traitement.	184
Figure 237 : Courbure de l'éprouvette avant et après traitement.	184
Figure 238 : Vue sous binoculaires de la structure des fibres des éprouvettes avant (gauche) et après (droite) traitement.	185
Figure 239 : Détail de l'encre avant (gauche) et après (droite) traitement.	185
Figure 240 : Eprouvette traitée 4.76 A 13 traitée et éprouvette non traitée par plasma 4.76 A 14. Les ronds rouges indiquent les zones d'observation et d'analyse MEB-SDE.	186
Figure 241 : Image en électrons secondaire de l'éprouvette non-traitée 4.76A14.	186
Figure 242 : Image en électrons secondaire de l'éprouvette traitée 4.76A13.	186
Figure 243 : Spectre de l'analyse en SDE sur la surface de l'éprouvette non traitée 4.765A14, 5kV.	187
Figure 244 : Spectre de l'analyse en SDE sur la surface de l'éprouvette traitée 4.76A13, 5kV.	187
Figure 245 : Eprouvette 0.25 B 15 avant (gauche) et après (droite) traitement.	188
Figure 246 : Courbure de l'éprouvette avant et après traitement au plasma.	188
Figure 247 : Détail de l'encre avant (gauche) et après (droite) traitement. Les ronds rouges indiquent un changement au sein de l'encre. Grossissement 25X.	189
Figure 248 : Eprouvette traitée 0.25 B 15 traitée et éprouvette non traitée par plasma 0.25 B 16. Les ronds rouges indiquent les zones d'observation et d'analyse MEB-SDE.	189
Figure 249 : Image en électrons secondaire de l'éprouvette non-traitée 0.25B16.	190
Figure 250 : Image en électrons secondaire de l'éprouvette traitée 0.25B15.	190
Figure 251 : Image en électrons secondaire de l'éprouvette non-traitée 0.25B16.	190
Figure 252 : Image en électrons secondaire de l'éprouvette traitée 0.25B15.	190
Figure 253 : Spectre de l'analyse en SDE sur une excroissance de l'éprouvette non traitée 0.25 B 15, 20kV.	191
Figure 254 : Spectre de l'analyse en SDE sur une excroissance de l'éprouvette traitée 0.25 B 15, 20kV.	191
Figure 255 : Eprouvette 4.76 B 11 avant (gauche) et après (droite) traitement au plasma.	192
Figure 256 : Courbure de l'éprouvette avant et après traitement au plasma.	192
Figure 257 : Vue sous binoculaires de la structure des fibres des éprouvettes avant (gauche) et après (droite) traitement.	192
Figure 258 : Détail dans l'encre avant (gauche) et après (droite) traitement. Grossissement 25X.	193
Figure 259 : Eprouvette traitée 4.76 B 10 non traitée et éprouvette traitée par plasma 4.76 B 11. Les ronds rouges indiquent les zones d'observation et d'analyse MEB-SDE.	193
Figure 260: Image en électrons secondaire de l'éprouvette non-traitée 4.76B10.	194
Figure 261 : Image en électrons secondaire de l'éprouvette traitée 4.76B11.	194

Figure 262 : Spectre de l'analyse en SDE sur la surface de l'éprouvette non-traité 4.76 B 10, 5kV.	194
Figure 263 : Spectre de l'analyse en SDE sur la surface de l'éprouvette traité 4.76 B 11, 5kV.	194
Figure 264 : Suivi des paramètres de traitement plasma de l'étiquette.	196

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Comparaison entre les objets du Ashmolean Museum of Art and Archaeology d'Oxford et ceux de la collection du MKB.	17
Tableau 2 : Dimensions des étiquettes de la collection du MKB	19
Tableau 3 : Traduction d'une étiquette de la collection.	20
Tableau 4 : Synthèse des valeurs culturelles actuelles de la collection.	22
Tableau 5 : Synthèse de la stratigraphie des étiquettes	33
Tableau 6 : Description du matériel nécessaire à la numérisation 2D avec un scanner à livre.	46
Tableau 7 : Description du matériel nécessaire à la photographie numérique avec un appareillage professionnel.	48
Tableau 8 : Avantages et inconvénients des deux méthodes d'imagerie.	50
Tableau 9 : Matériel nécessaire pour la photographie en infrarouge.	54
Tableau 10 : Avantages et inconvénients des différentes méthodes de nettoyage de l'argent.	58
Tableau 11 : Critères de sélection pour le choix des matériaux de fabrication des éprouvettes.	60
Tableau 12 : Annotation des éprouvettes.	62
Tableau 13 : Paramètre de traitement actuel d'objets en argent au MNS.	65
Tableau 14 : Tableau des paramètres de traitement lors du test au MNS.	68
Tableau 15 : Paramètres de traitement appliqués lors de l'essai au MNS.	78
Tableau 16 : Effet de la température de 50°C sur la courbure d'une étiquette.	180
Tableau 17 : Effet de la température de 55°C sur la courbure de l'éprouvette.	181
Tableau 18 : Effet de la température de 60°C sur la courbure de l'éprouvette.	181
Tableau 19 : Effet de la température de 65°C sur la courbure de l'éprouvette.	182
Tableau 20 : Choix d'un système de protection de l'encre.	196
Tableau 21 : Fournisseurs du matériel employé pour réaliser les éprouvettes.	198

## Liste des abréviations et des sigles

CMOS : Complementarity Metal Oxyde Semi-conductor

DPI : Dot per inch (point par pouce)

FRX: Fluorescence de rayon X portable

HE-Arc CR : Haute Ecole Arc Conservation-restauration

ICOM : International Council of Museums

IR : Infrarouge

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

ln/h : Litre par heure

ISCP : Institut Suisse pour la Conservation de la photographie

MEB : Microscope électronique à balayage

MEB-SDE : Microscope électronique à balayage couplé à la spectroscopie en dispersion d'énergie

MKB : Museum der Kulturen Basel

MNS: Musée National Suisse

µm : Micromètre

nm : Nanomètre

Ra&D Recherche appliquée et développement

SDE : Spectroscopie en dispersion d'énergie

UV : Ultraviolet

## Glossaire

Apochromatique	« Désigne un objectif corrigé de l'aberration chromatique axiale pour au moins trois longueurs d'ondes et de l'aberration sphérique pour deux longueurs d'onde » <sup>170</sup> .
Argent transfert	Désigne une feuille d'argent qui adhère par un adhésif sur du papier de soie pour faciliter sa manipulation.
Battage	Action de battre un métal jusqu'à l'obtention d'une feuille métallique.
Brunissage	« Action de lisser et de polir une surface inégale avec un outil fait d'un matériau plus dur » <sup>171</sup> .
CMOS	Type de capteur d'appareil photo plus économique qui remplace la pellicule.
Couche de préparation	Désigne la couche située sur le papier, constituée d'un adhésif qui fait adhérer la feuille d'argent. Cette couche est comparable à une surface apprêtée ou à un gesso.
Corrosion galvanique	« Corrosion accélérée d'un métal mis en contact électrique avec un métal plus noble (ou un conducteur non métallique) dans un électrolyte » <sup>172</sup> .
Cyclododécane	Produit faisant partie des hydrocarbures alicycliques saturés (C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> ) <sup>173</sup> .
Daguerréotype	Procédé photographie datant du XIX <sup>e</sup> siècle, « (...) qui fait intervenir une plaque de cuivre recouverte d'une pellicule d'argent sensibilisée à la lumière avec des halogénures d'argent ; l'image (révélée par des vapeurs de mercure) est fixée par les particules d'amalgame d'argent » <sup>174</sup> .
Ductilité	Propriété d'un matériau qui peut subir des déformations sans se rompre. Exemple des métaux étirés en fils.

---

<sup>170</sup> Dictionnaire Reverso, [En ligne].

<sup>171</sup> Selwyn, 2004, p.211.

<sup>172</sup> Ibidem, p.212.

<sup>173</sup> Bruhin, 2010, [En ligne].

<sup>174</sup> Selwyn, 2004, p.213.

Electrolyte	« Conducteur ionique contenant des ions positifs et négatifs (cations et anions) qui se déplacent dans un champ électrique (p.ex. une solution aqueuse contenant des sels dissous) » <sup>175</sup> .
Eprouvette	Support de test.
Gesso	Enduit généralement à base de plâtre et de colle animale appliquée comme apprêt sur divers matériaux (bois, toile, etc.).
Malléabilité	Propriété d'un matériau qui peut être travaillé à froid sans se briser.
Martelage	Travail à froid où un métal qui est frappé répétitivement.
Pixel	Correspond à un point de couleur d'une image.
Pyrex	Verre résistant à la chaleur contenant de la silice, de l'acide borique et très peu d'alumine et de soude. D'après Dictionnaire Larousse en ligne.
Recuit	Traitement thermique qui permet de retrouver la malléabilité du métal. « <i>Le recuit permet d'éviter les déchirures et les gerces, plis irréguliers se produisant sur le métal en feuille lorsque celui-ci n'a pas été rétreint de façon régulière ou lorsque l'extension du métal a été trop importante et devient difficile à résorber par la rétreinte</i> » <sup>176</sup> .
Résolution (image)	La résolution d'une image correspond à la quantité totale de pixel qui la forme.

---

<sup>175</sup> Selwyn, 2004, p.215.

<sup>176</sup> Arminjon, 1998, p.34.

**Amélioration de la lisibilité par les techniques d'imagerie et par  
la restauration d'étiquettes argentées ternies**

Etude appliquée aux étiquettes métallisées d'une collection de monnaies  
japonaises du Museum der Kulturen Basel

**ANNEXES**

Mémoire présenté par :

Rais Manon

Pour l'obtention du

Master of Arts HES-SO in Conservation-restoration  
Orientation objets scientifiques, techniques et horlogers

Année académique 2014-2015

Remise du travail : *20.07.2015*

Jury : *26-27.08.2015*

Nombre de pages : *199*

Annexe 1 : Présentation générale de la collection du MKB



Figure 106 : Panneau N° inventaire IId 902.01.



Figure 107 : Panneau N° inventaire IId 902.02.



Figure 108 : Panneau N° inventaire IId 902.03.



Figure 109 : Panneau N° inventaire IId 902.04.



Figure 110 : Panneau N° inventaire IId 902.05.



Figure 111 : Panneau N° inventaire IId 902.06.

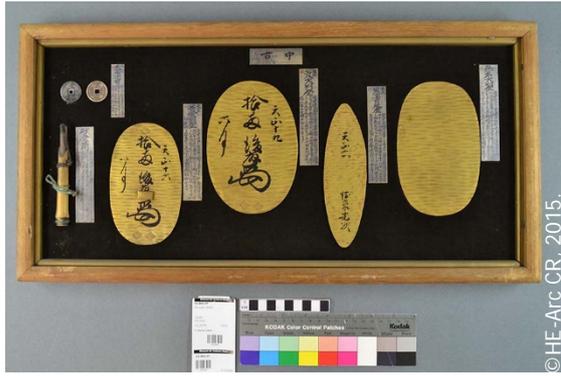


Figure 112 : Panneau N° inventaire IId 902.07.



Figure 113 : Panneau N° inventaire IId 902.08.



Figure 114 : Panneau N° inventaire IId 902.09.



Figure 115 : Panneau N° inventaire IId 902.10.



Figure 116 : Panneau N° inventaire IId 902.11.



Figure 117 : Panneau N° inventaire IId 902.12.



Figure 118 : Panneau N° inventaire IId 902.13.



Figure 119 : Panneau N° inventaire IId 902.14.



Figure 120 : Panneau N° inventaire IId 902.15.

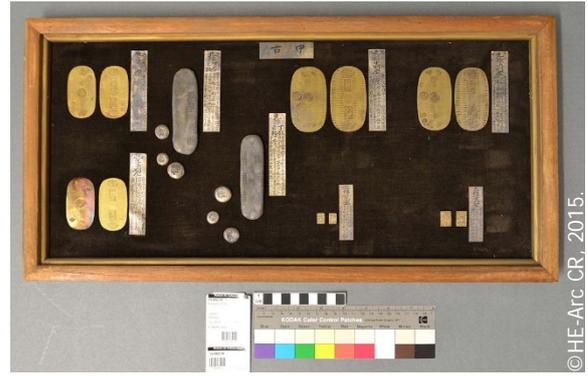


Figure 121 : Panneau N° inventaire IId 902.16.



Figure 122 : Panneau N° inventaire IId 902.17.



Figure 123 : Panneau N° inventaire IId 902.18.



Figure 124 : Panneau N° inventaire IId 902.19.



Figure 125 : Panneau N° inventaire IId 902.20.



Figure 126 : Panneau N° inventaire IId 902.21.



Figure 127 : Panneau N° inventaire IId 902.22.



Figure 128 : Panneau N° inventaire IId 902.23.



Figure 129 : Panneau N° inventaire IId 902.24.



Figure 130 : Panneau N° inventaire IId 902.25.



Figure 131 : Panneau N° inventaire IId 902.26.



Figure 132 : Panneau N° inventaire IId 902.27.



Figure 133 : Panneau N° inventaire IId 902.28.



Figure 134 : Panneau N° inventaire IId 902.29.



Figure 135 : Panneau N° inventaire IId 902.30.



Figure 136 : Panneau N° inventaire IId 902.31.



Figure 137 : Panneau N° inventaire IId 902.32.



Figure 138 : Panneau N° inventaire IId 902.33.



Figure 139 : Panneau N° inventaire IId 902.34.



Figure 140 : Panneau N° inventaire IId 902.35.



Figure 141 : Panneau N° inventaire IId 902.36.



Figure 142 : Panneau N° inventaire IId 902.37.



Figure 143 : Panneau N° inventaire IId 902.38.

## Annexe 2 : Identification des matériaux constitutifs des monnaies par fluorescence de rayons X portable (XRF)

Cette collection est composée d'imitation de monnaies japonaises. L'aspect imité des matériaux étant parfois troublant, il paraissait intéressant de déterminer la nature de l'alliage et si i contient des métaux nobles. Ainsi, une petite campagne d'analyse de surface par fluorescence de rayons X (FRX) a été menée sur quelques monnaies des six panneaux sélectionnés pour l'examen diagnostique.

### 1. Analyse élémentaire de surface par fluorescence de rayon X portables

La fluorescence de rayon X portable est une analyse élémentaire de surface non destructive. Elle permet d'analyser les éléments légers comme l'aluminium jusqu'à des éléments lourds comme l'uranium. La pénétration de l'analyse est d'environ 5 microns.

Les analyses sont réalisées à la HE-Arc CR à Neuchâtel par Tobias Schenkel professeur chargé d'enseignement HES et conservateur-restaurateur d'objets scientifiques, techniques et horlogers.

L'appareil employé est un pistolet FRX Thermo Fisher Scientific™ Niton™ XRF XL3T (0.2mA ; 50kV). Les spectres sont lus sur le logiciel Thermo Scientific Spectra® et interprétés par Christian Degrigny, enseignant-chercheur à la HE-Arc CR.

### 2. Protocole

Le but étant de déterminer la nature des alliages d'imitation et l'éventuelle présence de métaux précieux.

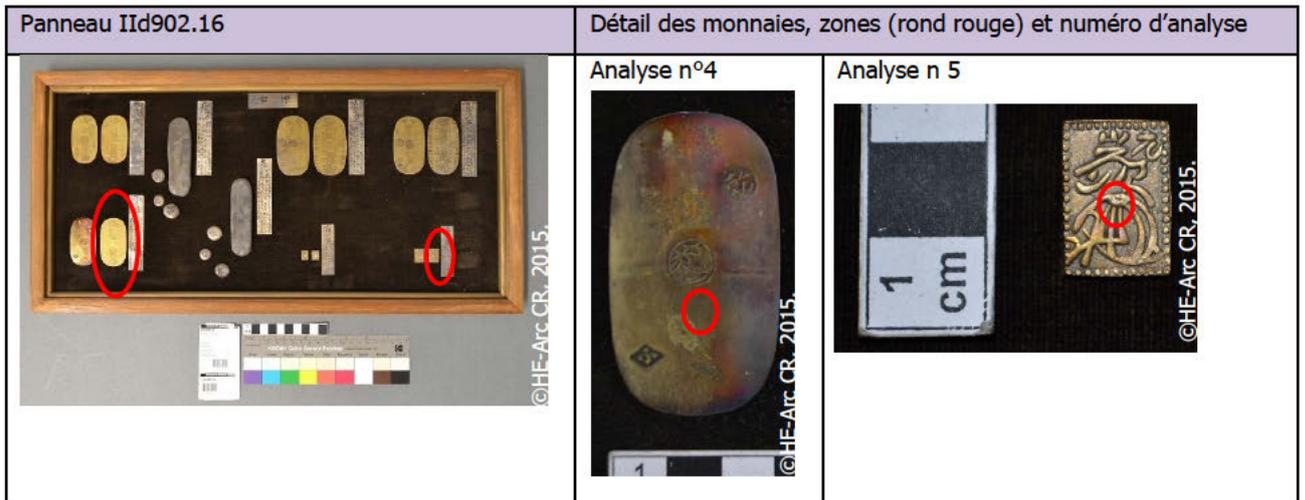
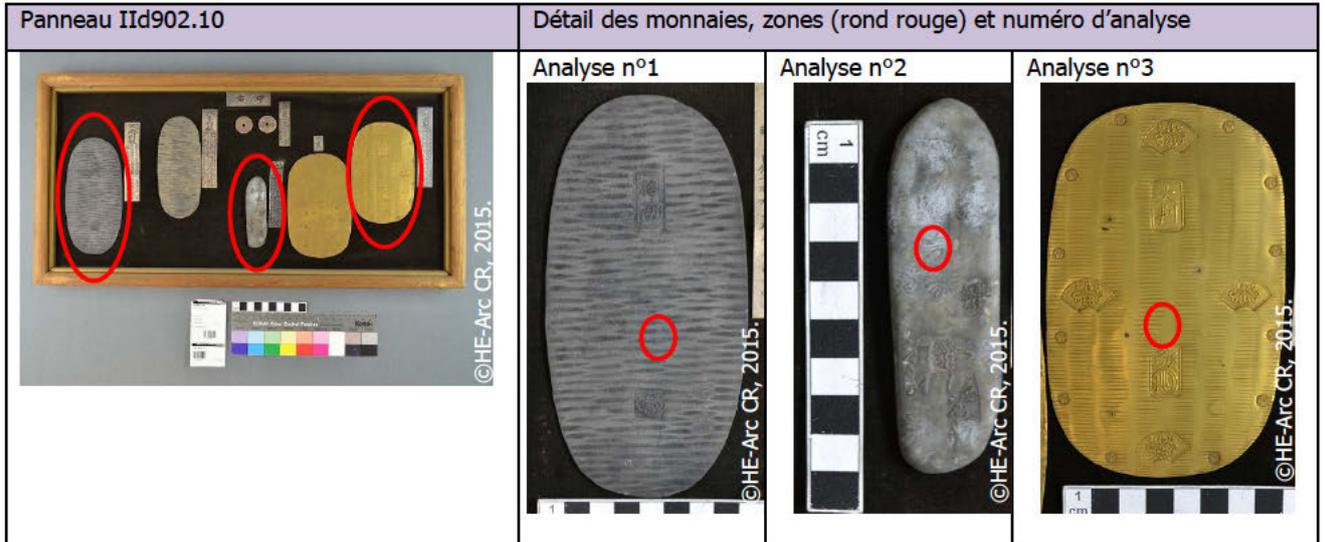
Le protocole d'analyse est le suivant :

- a) Procéder au contrôle du système avec l'option System Check
- b) Régler de mode d'analyse à Precious Metals<sup>177</sup> et régler le temps d'analyse à 60 secondes
- c) Définir une zone de mesure d'analyse et vérification de la zone à l'aide de la caméra
- d) Relever le numéro d'analyse et le mode
- e) Interprétation des spectres par le logiciel Thermo Niton Data Analyzers LLC®.

---

<sup>177</sup> Initialement, les analyses ont été effectuées en mode General Metals, toutefois, l'appareil enregistrait des quantités importantes de tungstène (W). Suite aux analyses en mode Precious Metals, cette mesure est certainement une erreur de l'appareil qui indique du tungstène à la place de l'or.

3. Présentation des monnaies analysées et résultats d'analyse



### N°Analyse 1



© HE-Arc CR, 2015.

Figure 144 : Spectre entier de l'analyse n°1.

### N°Analyse 1

Cette monnaie imitant l'aspect de l'argent est fabriquée à partir en zinc faiblement allié en cuivre (1.3% en masse), en plomb (1% en masse) et en argent (0.6% en masse), comme l'illustre le spectre partiel ci-dessous où les pics ont été agrandi.

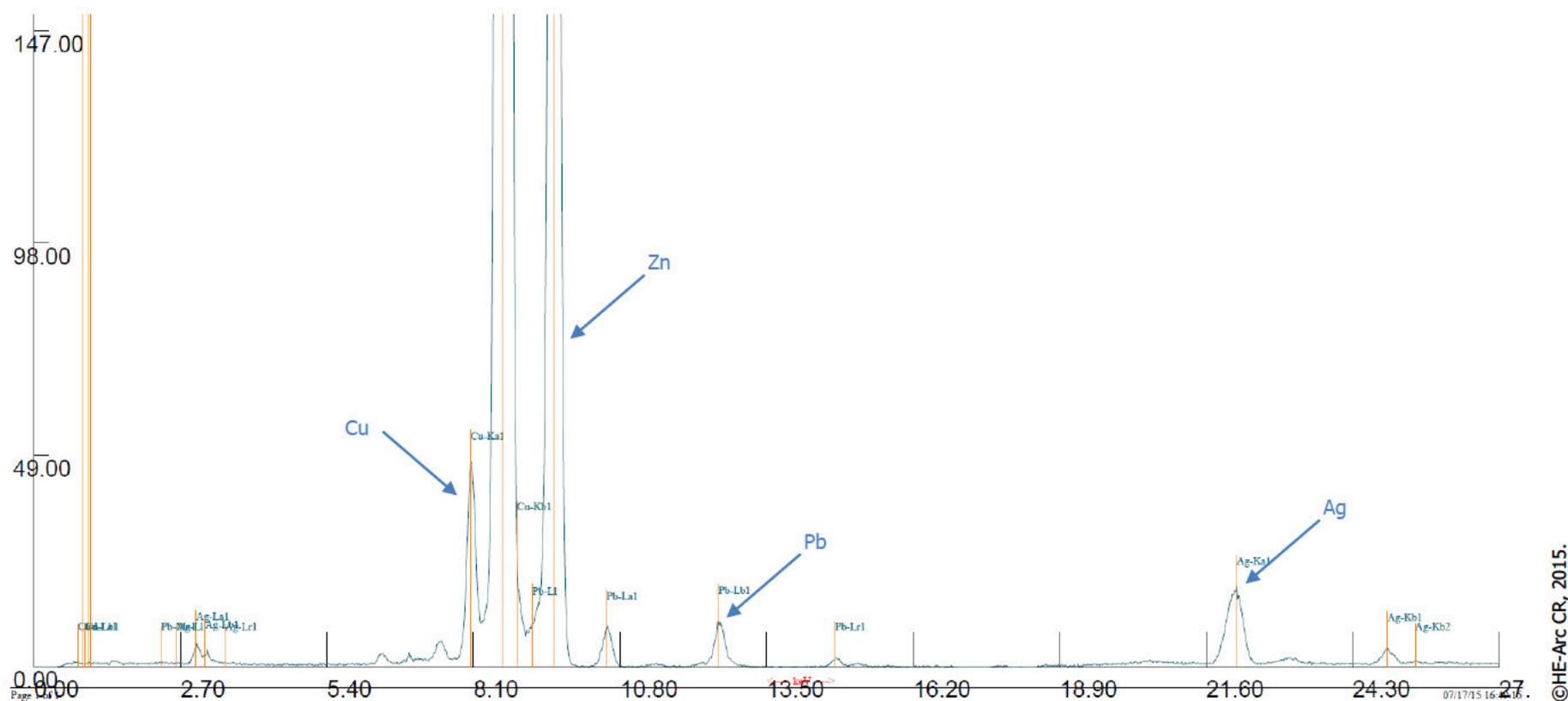


Figure 145 : Spectre partiel de l'analyse n°1.

## N°Analyse 2

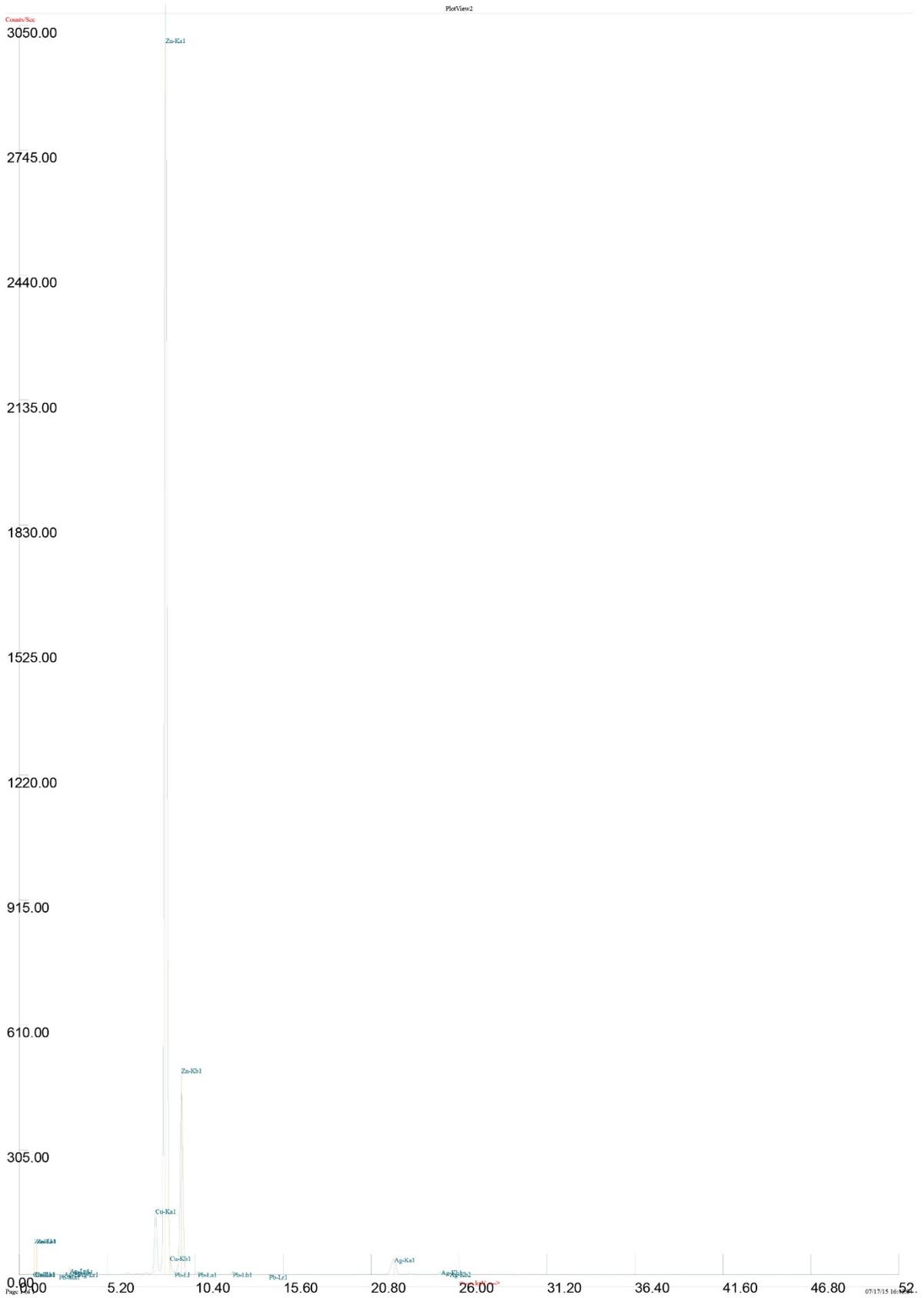


Figure 146 : Spectre entier de l'analyse n°2.

## N°Analyse 2

Cette monnaie imitant l'aspect de l'argent est à base de zinc en plus alliée en cuivre (5.5% en masse), en plomb (1% en masse) et en argent (1.8% en masse). Sa composition est proche de la première monnaie analysée (Cf. Analyse n°1).

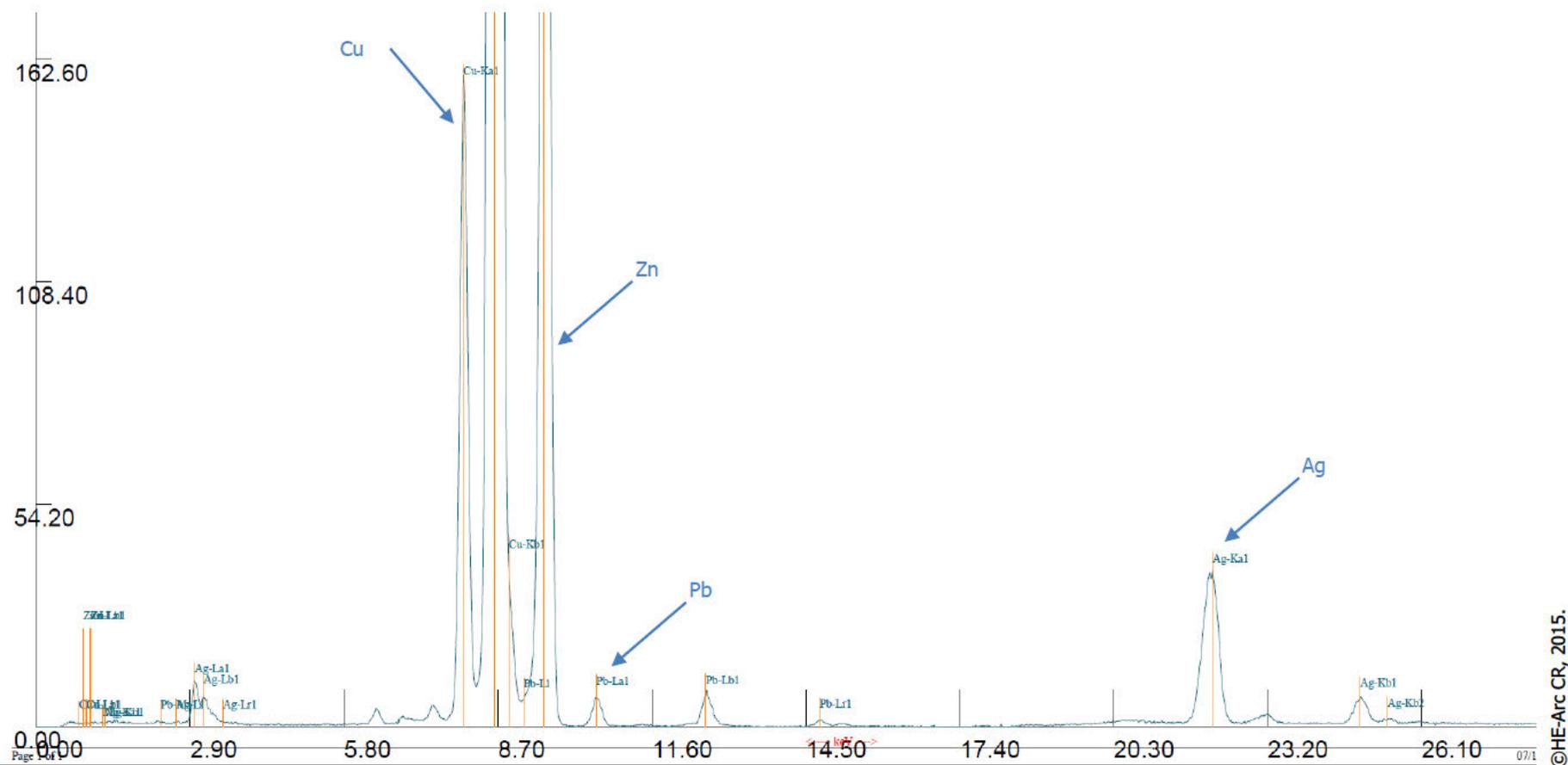


Figure 147 : Spectre partiel de l'analyse n°2.

### Analyse n°3

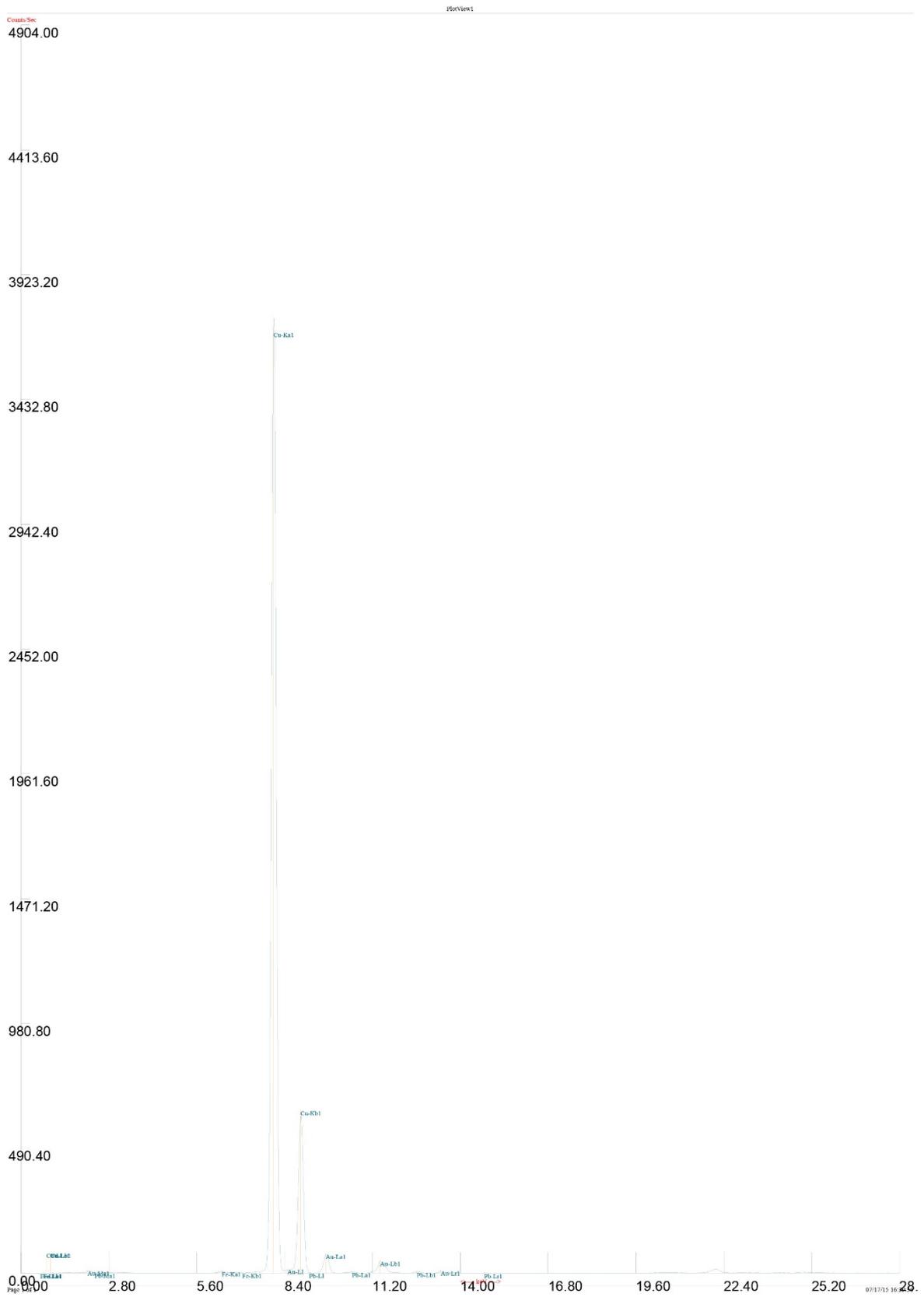


Figure 148 : Spectre entier de l'analyse n°3.

### Analyse n°3

Il s'agit d'une monnaie en cuivre qui contient un peu d'or (5.9% en masse), du plomb (0.3% en masse) et du fer (0.1% en masse). La monnaie que cette pièce imite est originellement constituée de 80% d'or, 19.7% d'argent et 0.3% de cuivre (cf. Annexe 3, Traduction des étiquettes lisibles d'un panneau, p.126).

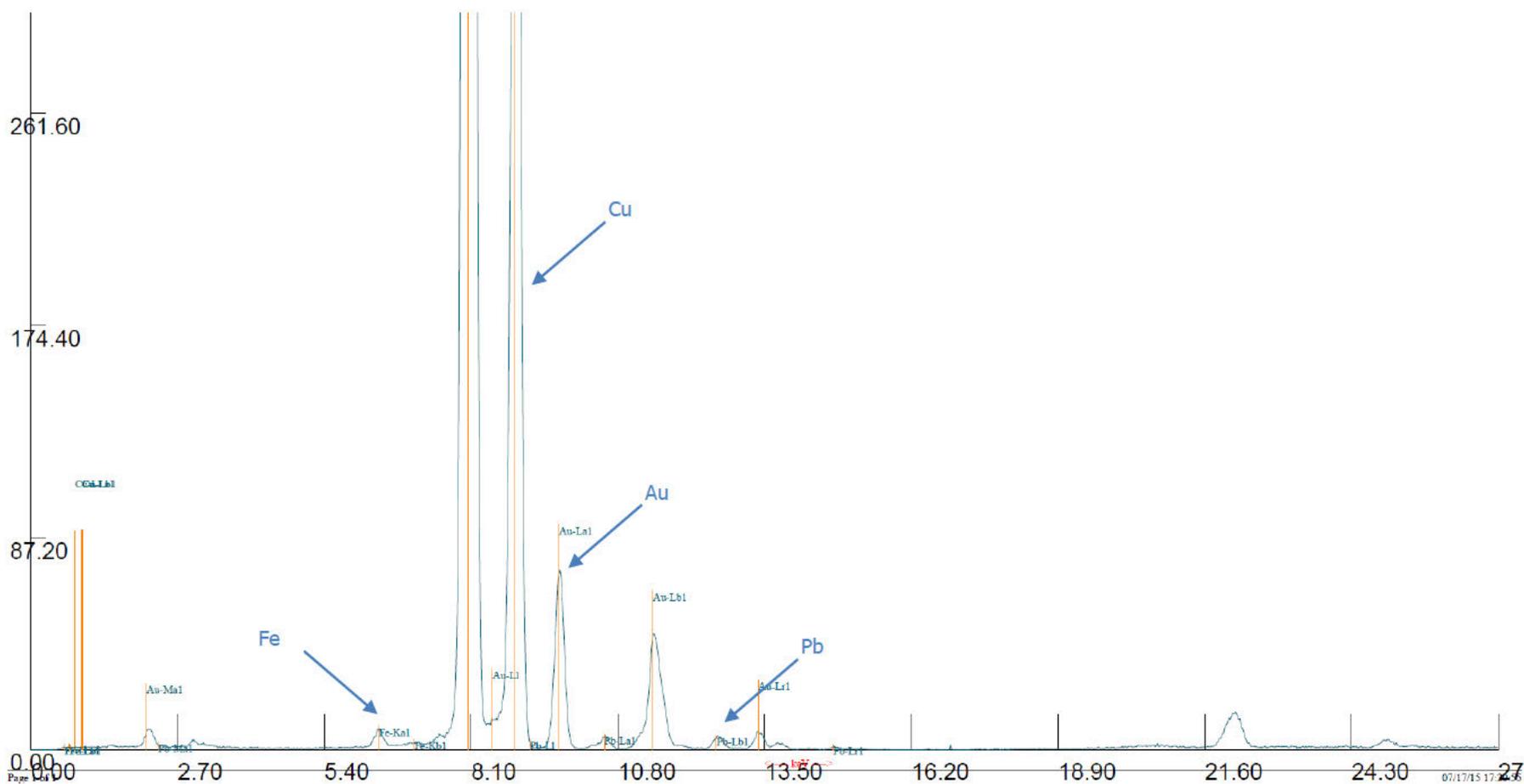


Figure 149 : Spectre partiel de l'analyse n°3.

### Analyse n° 4



Figure 150 : Spectre entier de l'analyse n° 4

### Analyse n°4

Cette monnaie est à base de cuivre avec un peu d'or (3% en masse) et avec peu de plomb (0,1% en masse).

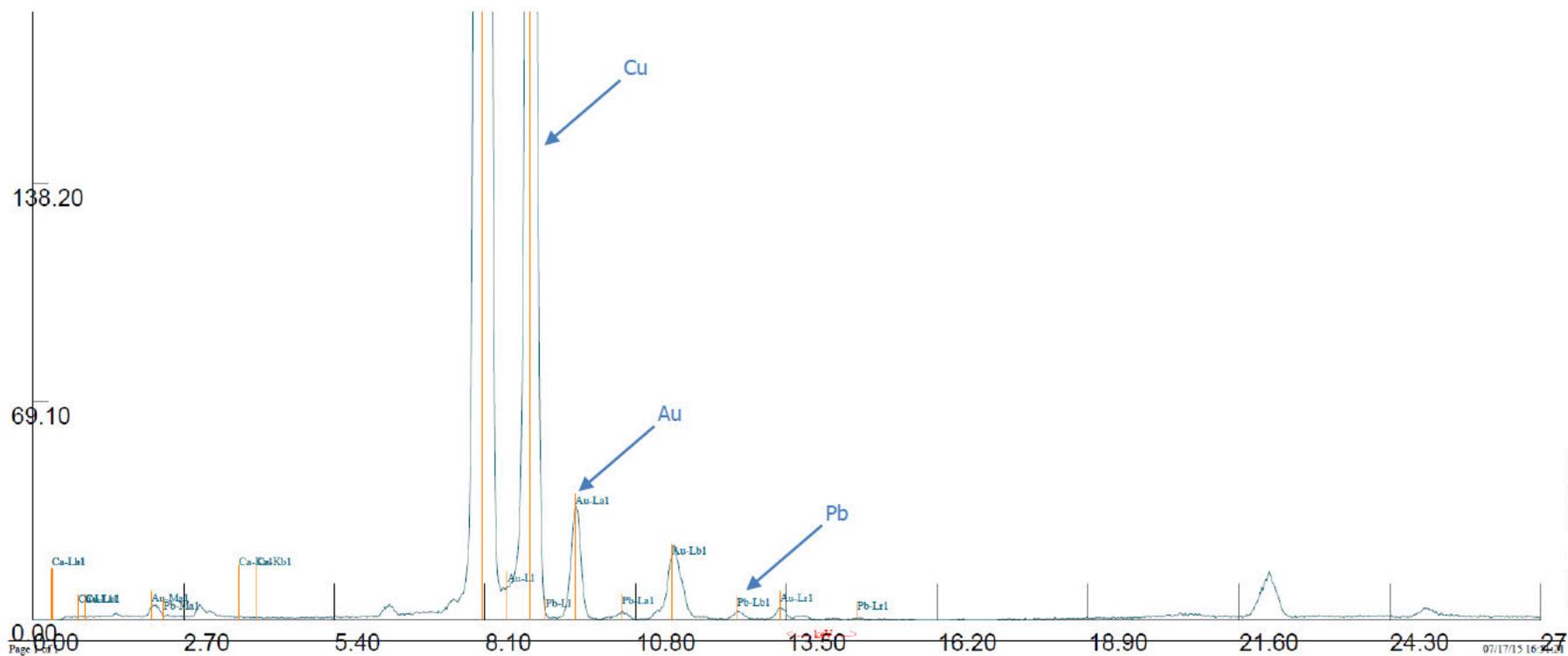


Figure 151 : Spectre partiel de l'analyse n°4.

### Analyse n°5

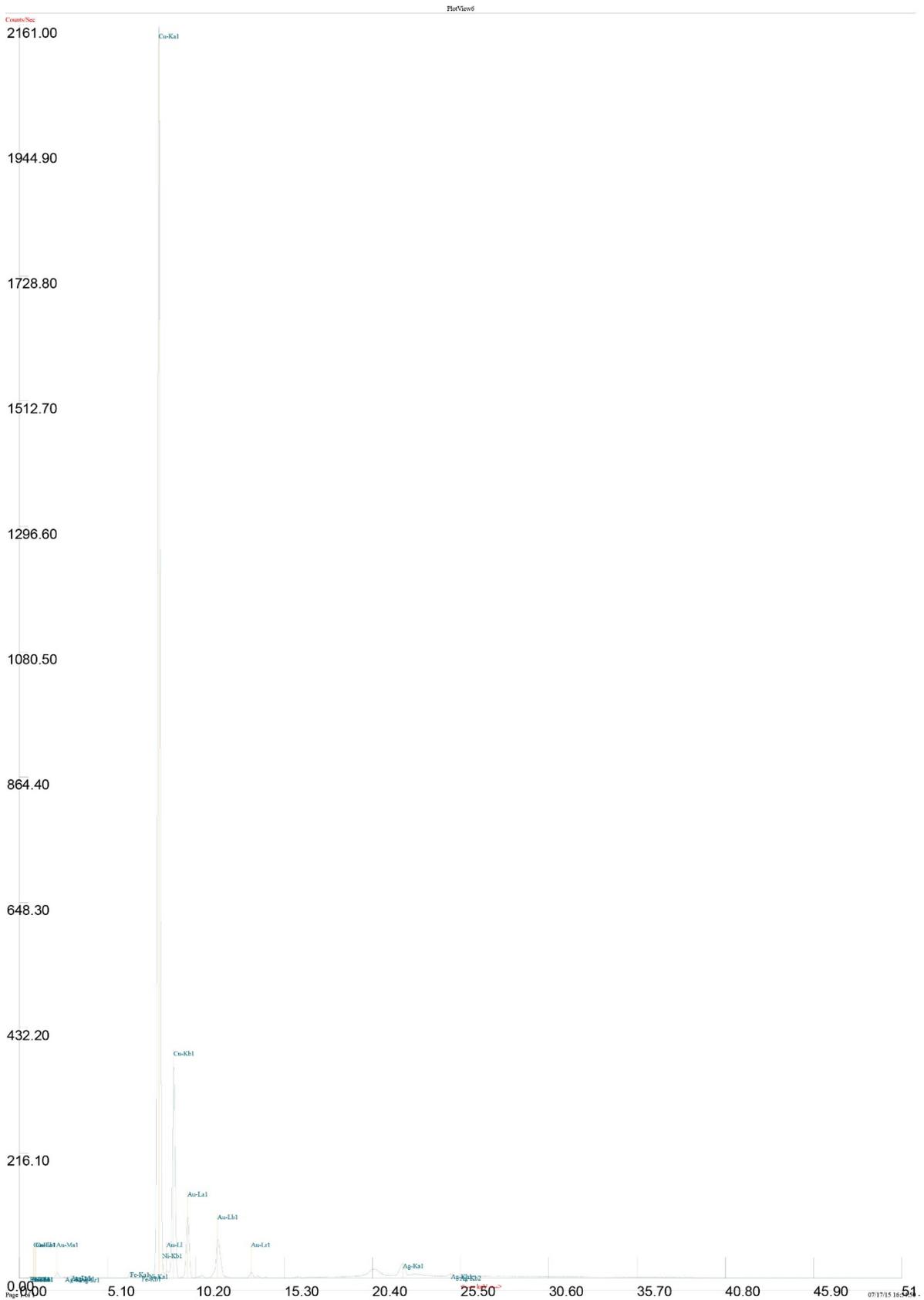


Figure 152 : Spectre entier de l'analyse n°5.

### Analyse n°5

Cette monnaie imitant l'aspect de l'or est un cuivre contenant une forte proportion d'or (11.5% en masse) avec de l'argent (11.5% en masse). L'analyse indique également que la monnaie contient du fer (0.4% en masse) et du nickel (0.1% en masse).

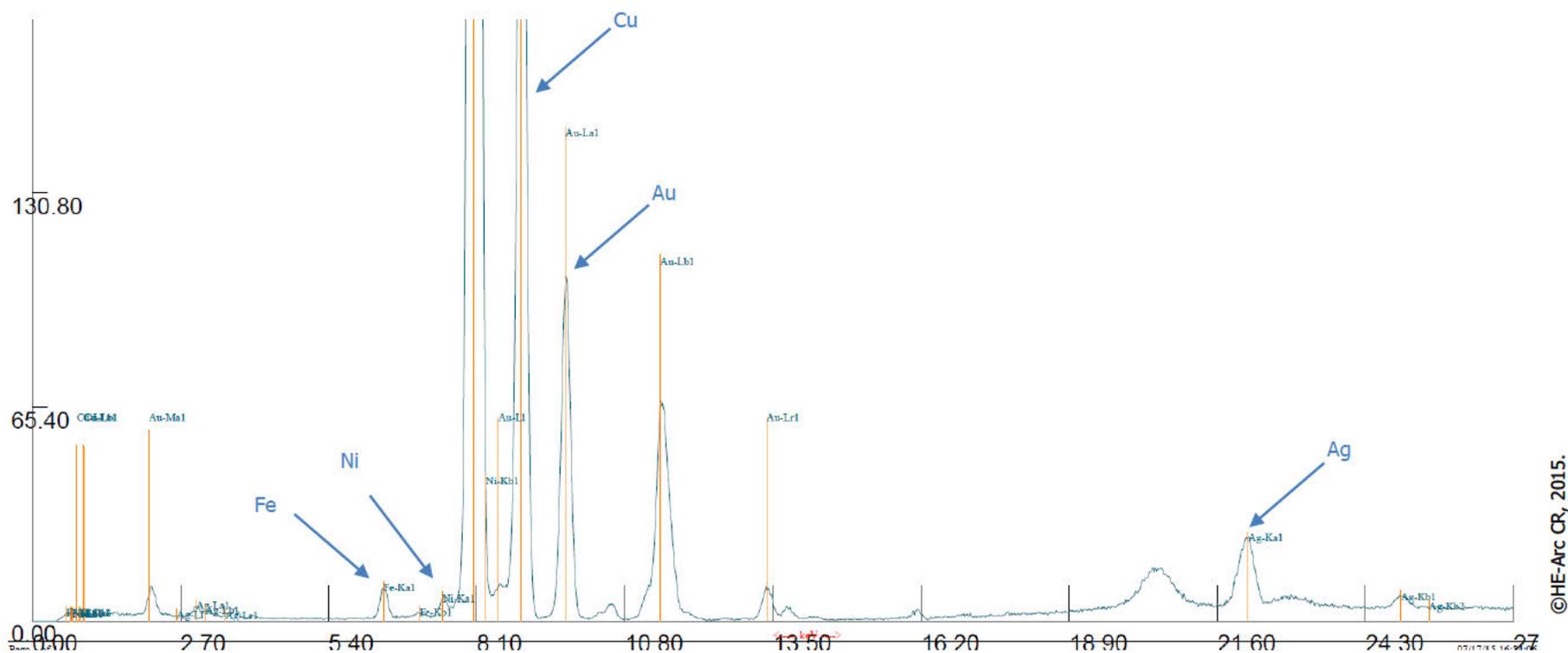


Figure 153 : Spectre partiel de l'analyse n°5.

### Analyse n°6



©HE-Arc CR, 2015.

Figure 154 : Spectre entier de l'analyse n°6.

### Analyse n°6

Cette monnaie est un cuivre allié qui contient un peu d'argent (0.8% en masse) et du plomb (0.5% en masse).

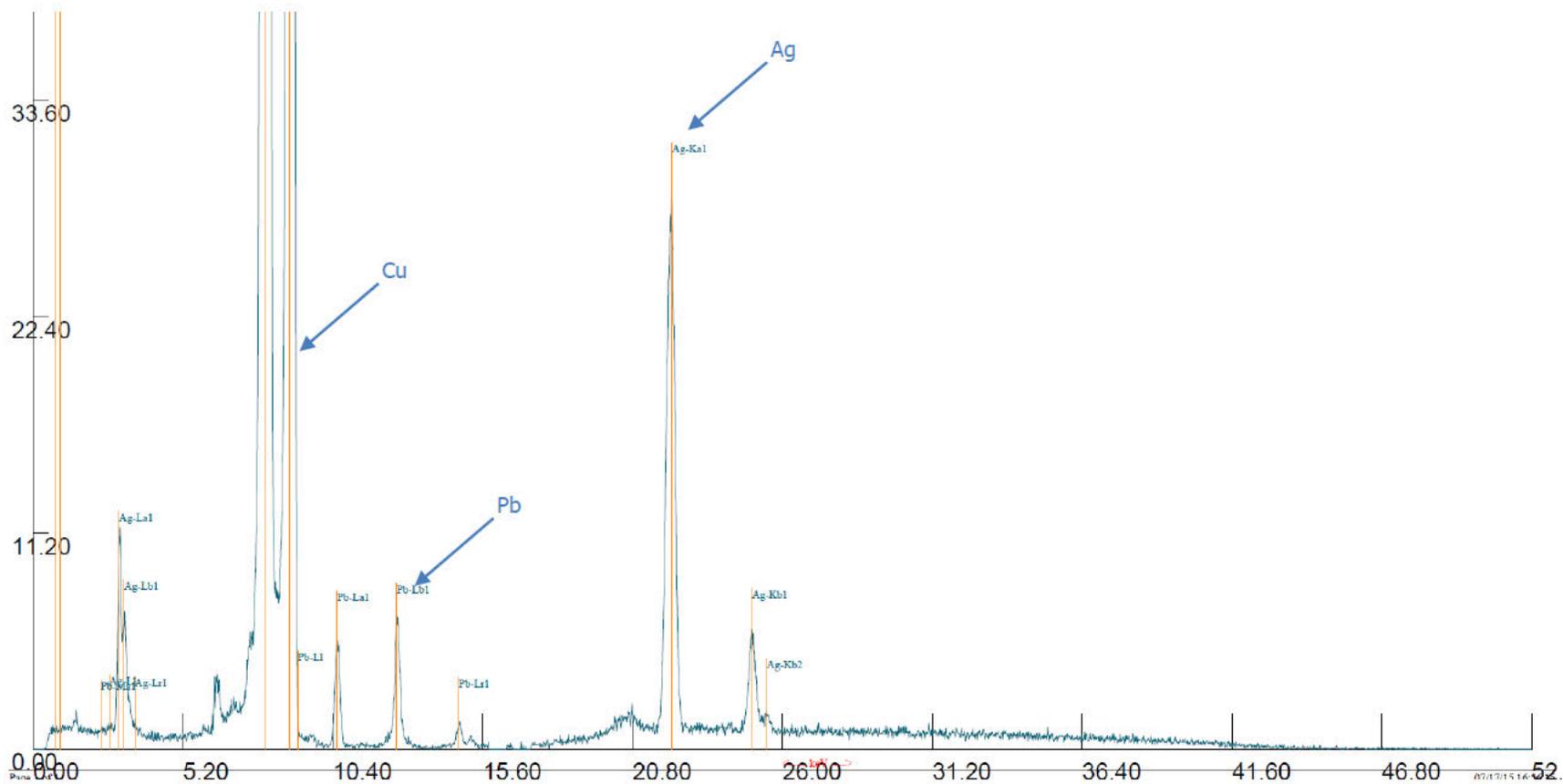


Figure 155 : Spectre partiel de l'analyse n°6.

©HE-Arc CR, 2015.

## Discussion

Les quelques analyses élémentaires effectuées sur les monnaies imitant l'aspect de l'or et de l'argent révèlent la présence en petit pourcentage de métaux précieux. Les monnaies imitant l'aspect de l'or, sont généralement réalisées avec du cuivre allié d'or, parfois de plomb, de nickel et de fer. Concernant l'argent, les imitations sont fait avec du zinc auquel est ajouté du cuivre, du plomb, de l'argent et parfois du fer. Un autre type d'alliage est employé pour imiter l'argent, il s'agit de cuivre, d'argent et de plomb. Ces premières données apportent quelques éléments de réponse quant à la composition en surface de ces répliques. Il n'a pas été observé de présence de feuille d'or ou d'argent sur les métaux. Néanmoins, il est possible que pour des raisons économiques, ces monnaies aient été enrichies en surface. L'analyse du verso des monnaies pourrait confirmer cela, cependant, les monnaies n'ont pas été séparées du panneau.

Annexe 3 : Traduction des étiquettes lisibles d'un panneau

Le panneau ci-contre comprenant des étiquettes relativement bien lisibles pour permettre leur traduction. Les étiquettes du panneau sont normalement lut de droite à gauche. La présentation des traductions respecte cet agencement<sup>178</sup>.

L'étiquette de titre présente la période sous laquelle sont issues ces monnaies ; il s'agit du milieu de la période ancienne, soit l'époque médiéval à prémoderne.



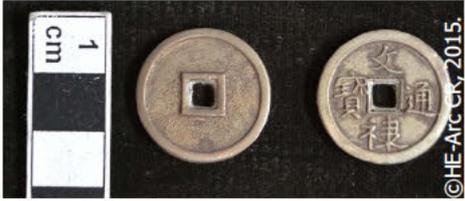
Figure 156 : Panneau contenant les étiquettes traduites. (IId902.10).

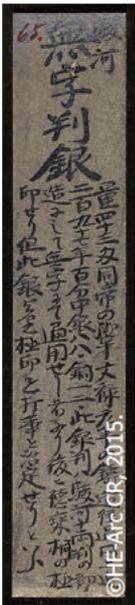
Monnaie, IId 902.10	Etiquette n°55	Traduction
<p data-bbox="237 1361 309 1391">Verso</p> <p data-bbox="557 1361 628 1391">Recto</p>		<p data-bbox="1054 837 1366 866">Taikō ōbankin (empereur)</p> <p data-bbox="1054 898 1374 965">Poids : 38 mom et 2 fun<sup>179</sup> (143.25 g)</p> <p data-bbox="1054 996 1390 1220">Moulé durant le règne du 106<sup>ème</sup> empereur Goyōzei (1586 – 1611), dans l'année Tenshō 16 (1588). En circulation pendant 301 années jusqu'au règne Meiji 21 (1888)</p> <p data-bbox="1054 1252 1366 1319">80% or, 19.7 % argent et 0.3% cuivre.</p> <p data-bbox="1054 1350 1382 1608">Le coulage a été ordonné par Hideyoshi et se dit être utilisé par l'armée de Hideyoshi. Cette pièce est différente des Oban communs, la monnaie a autour de ses bords des petites crêtes de paulownia.</p> <p data-bbox="1054 1639 1374 1762">La petite étiquette indique que la deuxième monnaie est le verso de la première monnaie.</p>

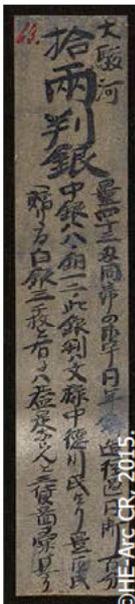
<sup>178</sup> Cette traduction française faite par l'auteur se base sur la traduction originale de Henri Kerlen, qui a traduit les idéogrammes japonais en anglais.

<sup>179</sup> 1 kan = 3.75 kg, 1 mom = 3.75 g, 1 fun = 0.375 g (kan, mom et fun sont des unités de poids et des types de monnaies).

Monnaie, IId 902.10	Etiquette n°71	Traduction
		<p>Kikukiri (chrysanthème et paulownia crêtes)                      Kochōgin (Ancienne chōgin, monnaie coulée avant 1601).</p> <p>Poids : 43 mom (161.25 g)</p> <p>Moulé durant le règne du 106<sup>ème</sup> empereur Goyōzei (1586 – 1611), dans l'année Tenshō 19 (1591).                      En circulation pendant 298 années jusqu'au règne Meiji 21 (1888)</p> <p>88% argent, 12% cuivre.</p> <p>Cette monnaie en argent date d'avant la création de Jōzeza et est estampillée du poinçon Tokujō. C'est une pièce rare et la première ce que qu'on appelle les pièces chōgin.</p>

Monnaie, IId 902.10	Etiquette n°72	Traduction
		<p>Monnaie en argent (style chinois)                      Bunroku tsūhō</p> <p>Poids : 1 mom, 8 fun (6.75 g)</p> <p>Moulé durant le règne du même empereur (Goyōzei) de l'année Bunroku 1 (1592).                      En circulation pendant 297 années jusqu'au règne Meiji 21 (1888)</p> <p>88% argent, 12% cuivre.</p> <p>Ces monnaies ont été coulées sous l'ordre de Hideyoshi.</p> <p>(Ces monnaies sont de même forme que les pièces chinoises).</p>

Monnaie, IId 902.10	Etiquette n°65	Traduction
 <p>©HE-Arc CR, 2015.</p>	 <p>©HE-Arc CR, 2015.</p>	<p>Suruga (Mine) pièce non poinçonnée « hangin » (correspond à un argent raffiné dont la qualité est créée par une marque estampillée).</p> <p>Poids : 43 mom, 8 fun (161.25 g)</p> <p>Moulé durant le règne du même empereur (Goyōzei) de l'année Bunroku 1 (1592). En circulation pendant 297 années jusqu'au règne Meiji 21 (1888)</p> <p>88% argent, 12% cuivre.</p> <p>Ces monnaies sont les premières à avoir été faites comme des Suruga de dix pièces Ryo et diffusés comme des pièces non marquées. Plus tard, elles seront marquées par des poinçons en forme de paulownia de Tokujō. Il a ensuite été décrété que ces monnaies doivent toutes être estampillées avec ce poinçon.</p>

Monnaie, IId 902.10	Etiquette n°72	Traduction
 <p>©HE-Arc CR, 2015.</p>	 <p>©HE-Arc CR, 2015.</p>	<p>Daisuruga Jūryō hangin (10 ryō Hangin)</p> <p>Poids : 43 mom (161.25 g)</p> <p>Moulé durant le règne du même empereur (Goyōzei). En circulation pendant 297 années jusqu'au règne Meiji 21 (1888)</p> <p>88% argent, 12% cuivre.</p> <p>Ces monnaies en argent ont été données durant la période Bunroku (1593 – 1596) par les Tokugawa à Toyotomi-shi. Trois pièces d'argent sont enveloppées dans du papier blanc (utilisé comme un cadeau) et peuvent être vu dans le « Sanka zui » (livre illustré).</p>

## Annexe 4 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), le 17 et le 26 mars 2015

### 1. Présentation et objectifs de l'analyse

Les analyses ont été réalisées à la Haute-Ecole Arc Conservation-Restauration (Neuchâtel) par Laura Brambilla, adjointe scientifique de l'équipe Recherche Appliquée et Développement (RA&D), He-Arc CR. Les analyses ont été effectuées avec l'appareil Micro-IRTF Thermo Scientific, modèle Nicolet iN10Mx, avec un cristal ATR (Attenuated Total Reflectance) en germanium et d'un détecteur MCT (Mercury Cadmium Telluride) qui est refroidit à l'azote liquide. L'appareil analyse une région spectrale entre 4000 et 600  $\text{cm}^{-1}$ . La zone de mesure se fait sur un carré de 150 microns soit sur une zone d'analyse d'environ 37 microns à cause de l'indice de réfraction du germanium qui est à 4. Le nombre de scan est de 16 par analyse et la résolution est de 4  $\text{cm}^{-1}$ . La pénétration de la mesure est d'environ 5 microns. Les spectres sont présentés en mode adsorption. Les spectres sont analysés et interprétés avec le logiciel Thermo Scientific Omnic Picta.

Le but de l'analyse est de déterminer la nature de la couche de préparation, de relever ou non la présence d'une encre métallogallique, d'identifier la nature du liant de l'encre, d'identifier une couche de protection et d'éventuellement caractériser les produits de corrosion de l'argent.

### 2. Echantillons

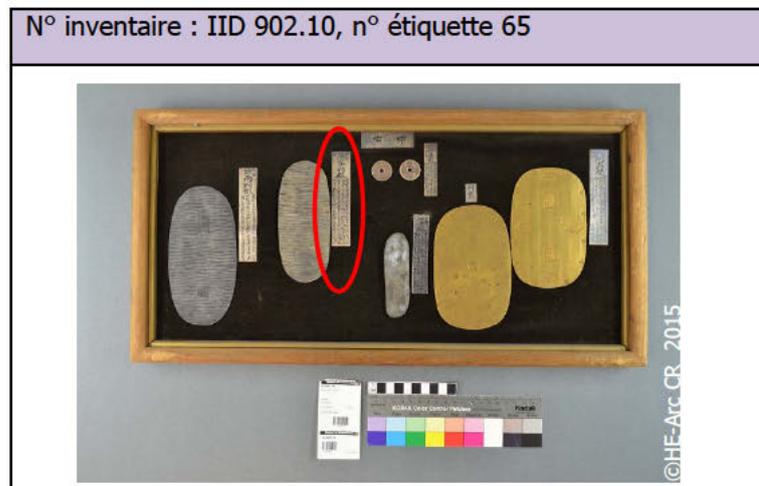
L'épaisseur des panneaux ne permet pas d'analyser directement les étiquettes sur le panneau, pour cette raison et la caractérisation des étiquettes, deux d'entre elles ont été séparées du velours pour permettre leur analyse. La sélection des deux étiquettes s'est basée sur les critères suivant :

- Lacune dans la couche métallique afin d'analyser la couche de préparation
- Zones où l'encre est en bon état de conservation
- Zones ternies dans l'encre
- Couche de ternissement homogène

Plusieurs étiquettes répondaient à ces critères, dès lors celles qui paraissaient les plus facilement séparables du velours ont été sélectionnées. Les deux étiquettes devaient être de tailles différentes et provenir de panneaux différents afin de comparer la similitude des matériaux employés.

### 3. Résultats de l'analyse

#### 3.1 Première étiquette n°65, Iid 902.10



N° d'analyse	Description	Zone d'analyse
1	Couche de préparation visible grâce à une lacune de la couche métallique	<p>©HE-Arc CR 2015</p>
2	Encre en bon état de conservation	
3	Encre en bon état de conservation	
4	Encre en bon état de conservation	
5	Ternissement dans l'encre	
6	Ternissement homogène hors de l'encre	

### Test en préambule à l'analyse

Un premier pointé sur un bord de la surface de l'étiquette n°65 est effectué afin de vérifier que le cristal en germanium ne laisse pas de marque sur l'étiquette, ce qui n'était pas le cas. Ainsi, les analyses ont pu être faites en mode adsorption sans endommager l'objet.

### N° d'analyse 1 : La couche de préparation

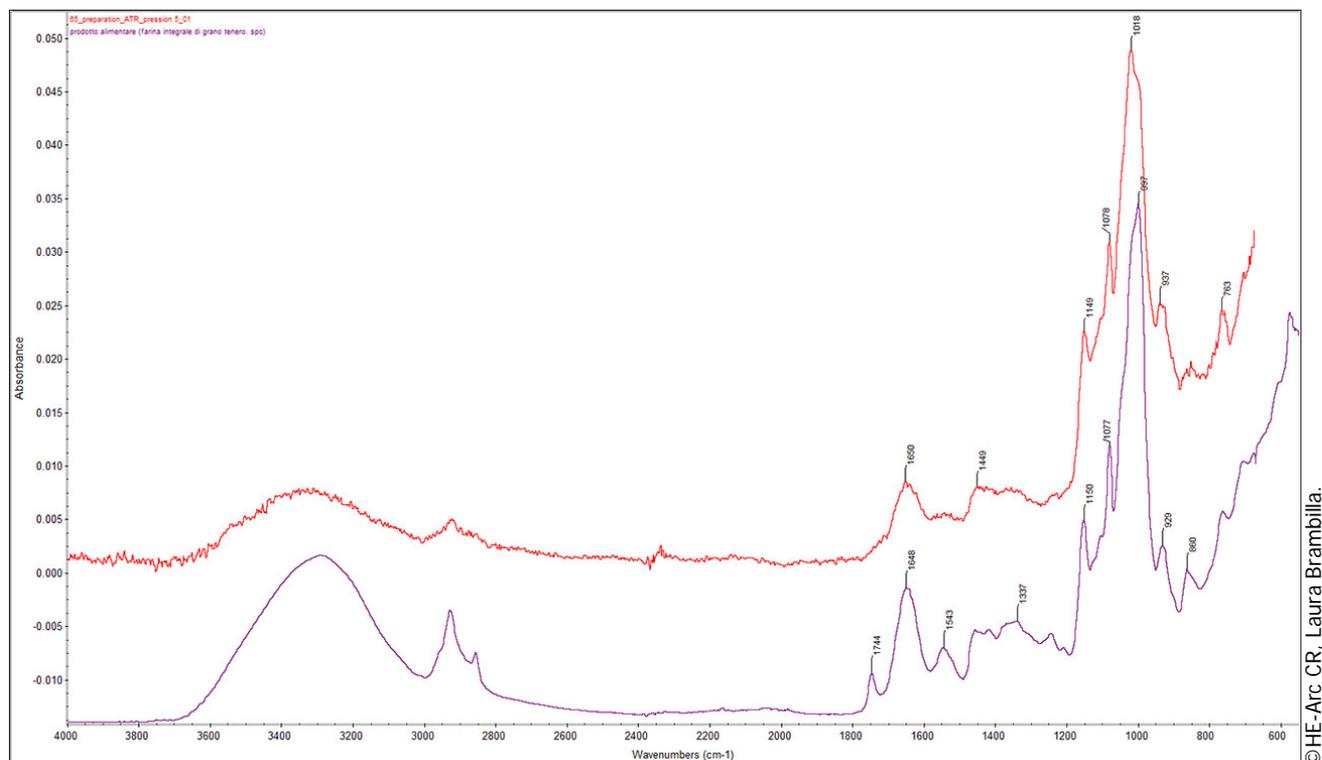
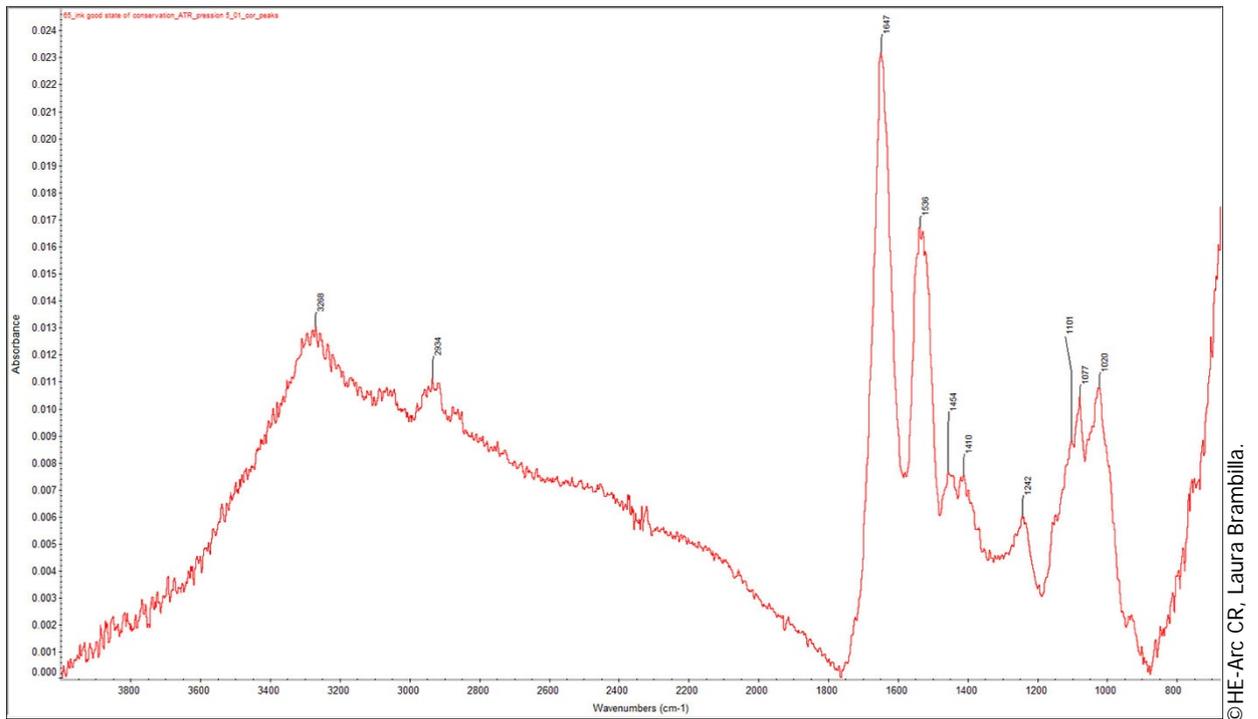


Figure 157 : Spectre IRTF en ART à pression 5, couche de préparation en rouge comparé avec de l'amidon de farine en violet.

Les pics caractéristiques de la couche de préparation se situent autour de  $1018\text{ cm}^{-1}$  (spectre en rouge). Les pics vibrationnelles à  $1650$ ,  $1149$ ,  $1078\text{ cm}^{-1}$  en violet sont aussi caractéristiques de l'amidon. Par comparaison de ce spectre avec celui de l'amidon de farine, les pics et la forme du spectre ont une bonne correspondance. Le pic le plus important de l'amidon de référence se situe à  $997\text{ cm}^{-1}$ , alors qu'il se trouve à  $1018\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre de l'échantillon. Ce décalage est certainement à attribuer au vieillissement du matériau comparé à celui de référence.

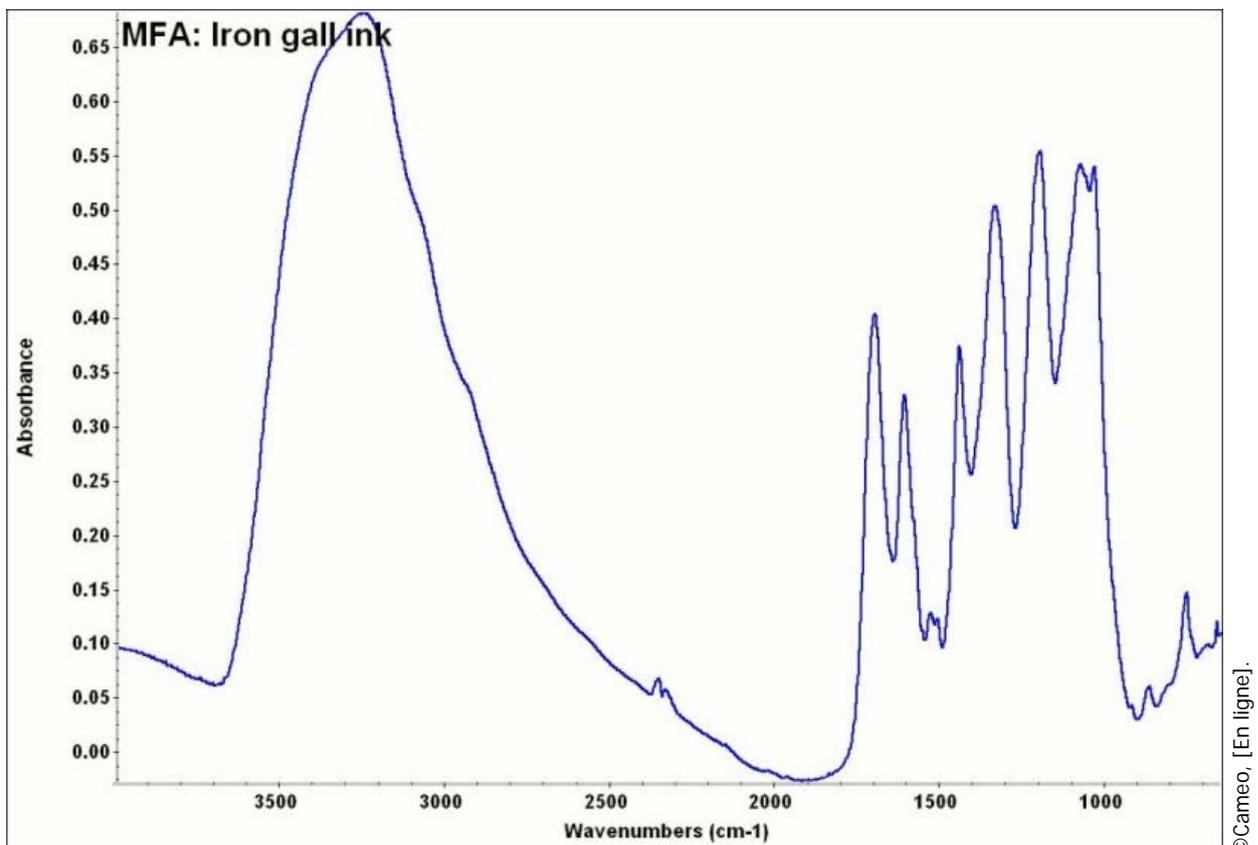
L'interprétation de ce spectre comme étant de l'amidon est des plus plausibles, d'autant plus que ce type de matériau est utilisé comme colle dans les peintures asiatiques.

### N° d'analyse 2 : L'encre



©HE-Arc CR, Laura Brambilla.

Figure 158 : Spectre IRTF en ART à pression 5, encre\_01 en bon état de conservation.



©Cameo, [En ligne].

Figure 159 : Spectre IRTF en ART d'une encre métallogallice.

En comparant le spectre de l'encre de l'étiquette n°65 avec celui d'une encre métallurgique, le peu de correspondance entre les spectres et leurs pics indiquent que l'encre utilisée n'est pas de type métallurgique<sup>180</sup>. Ceci se confirme grâce aux analyses SDE sur des prélèvements de zone de ternissement dans l'encre où le fer n'a pas été détecté. Dès lors, l'encre employée est plutôt de type encre au carbone. Il est possible de déterminer la nature du liant de l'encre avec la IRTF.

Les deux pics caractéristiques du liant de l'encre se situent à 1647 cm<sup>-1</sup> et à 1536 cm<sup>-1</sup>. Il s'agit ici d'une colle de type protéinique, soit animale. Le spectre a été comparé avec celui de la colle de lapin, de bœuf vieille de 40 ans et de poisson vieille de 30 ans. Dans tous les cas, ces différentes colles ont des pics vibrationnels très proches et la colle de bœuf et de lapin sont très similaires. Ainsi, le document présente la comparaison du liant de l'encre avec la colle de bœuf vieillie et la colle de poisson vieillie.

### N° d'analyse 2 : L'encre (liant)

Comparaison du liant avec la colle peau de bœuf vieillie de 40 ans

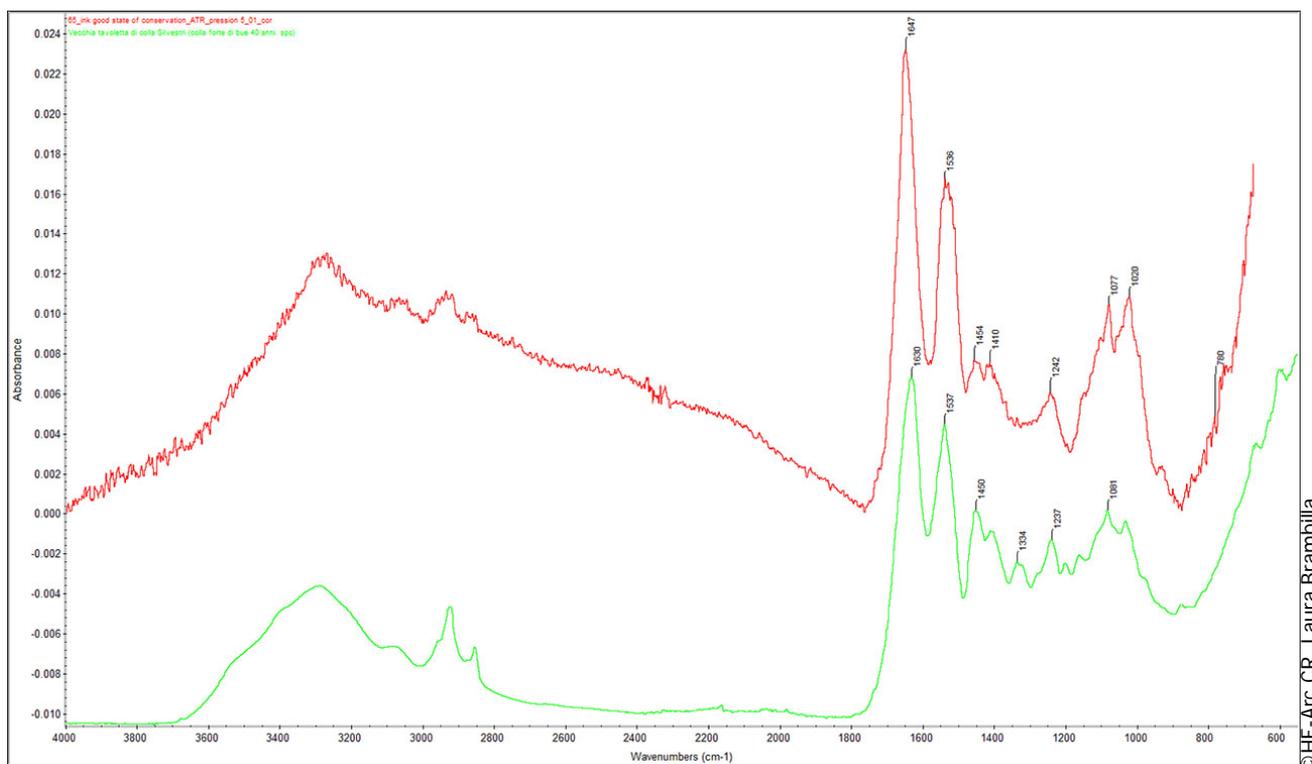


Figure 160 : Spectre IRTF en ART à pression 5, encre\_01 en rouge comparée avec la colle de peau de bœuf vieillie en vert.

<sup>180</sup> Le même exercice de comparaison a été effectué avec les données de deux encres métallurgiques. Bicchieri et al., 2013, p.2718. Bien que certains pics soient proches, la présence d'une encre métallurgique sur les étiquettes n'est pas concevable car l'analyse élémentaire par SDE n'a pas révélée la présence de fer ou de cuivre sur les zones oxydées de l'encre.

Les pics du liant de l'encre à 1536 et 1454  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques de la colle de peau de bœuf de référence, le pic à 1077  $\text{cm}^{-1}$  est plutôt à attribuer à l'amidon. La forme du spectre correspond bien avec le spectre de référence du bœuf, toutefois, il manque le pic à 1334  $\text{cm}^{-1}$ . Le pic le plus haut de la colle de peau de bœuf est à 1630  $\text{cm}^{-1}$  par contre, celui du liant de l'encre est à 1647  $\text{cm}^{-1}$ ; ce décalage est lié soit au vieillissement du matériau, soit à la présence d'amidon.

Comparaison du liant de l'encre avec la colle de poisson vieillie de 30 ans

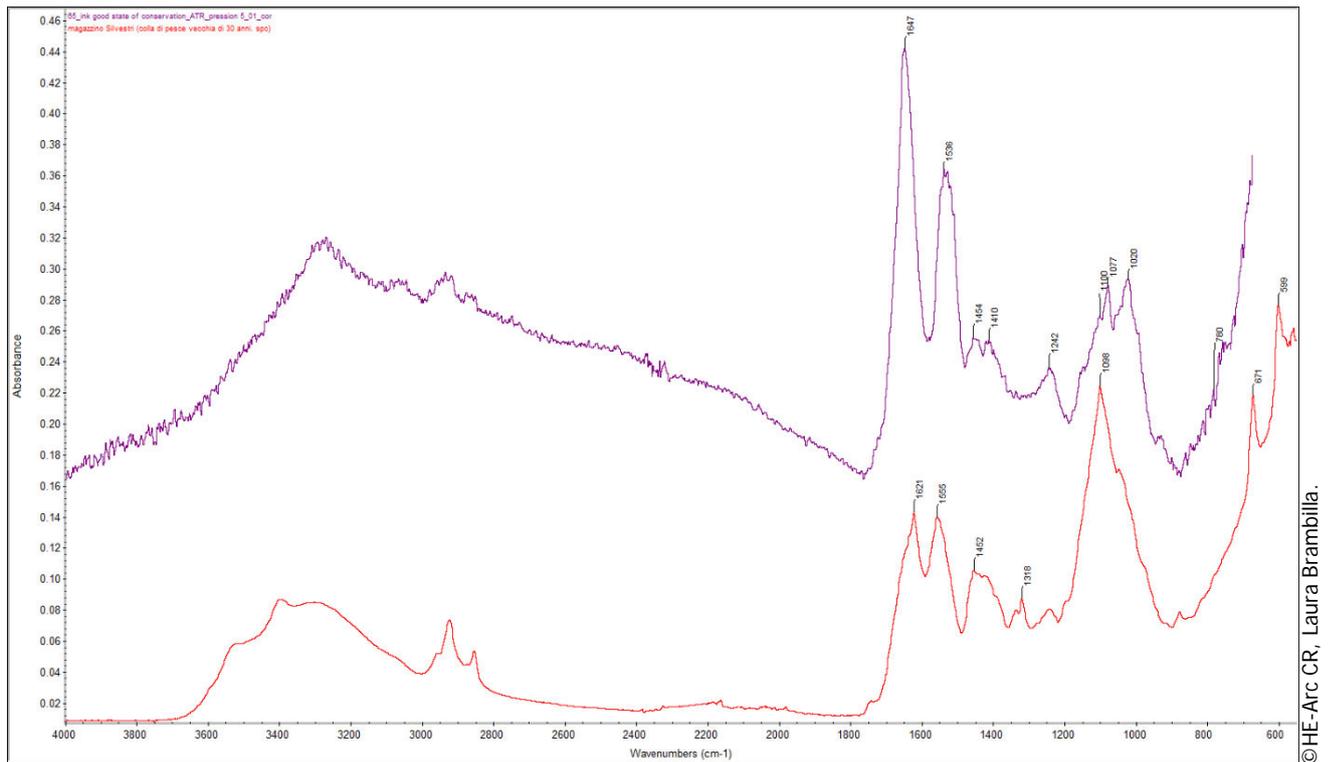


Figure 161 : Spectre IRTF en ART à pression 5, encre\_01 en rouge comparé avec la colle de poisson vieillie en violet.

Les pics 1454, 1242 et 1100  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques de la colle de poisson vieillie. Le pic le plus important de la colle de poisson est à 1098  $\text{cm}^{-1}$  et correspond avec le pic à 1100  $\text{cm}^{-1}$  du liant de l'encre. Les autres pics caractéristiques de la colle de poisson à 1621 et 1555  $\text{cm}^{-1}$  ne correspondent pas avec le liant de l'encre, ceci est peut-être aussi lié au vieillissement du matériau. Il semble que le pic à 1100  $\text{cm}^{-1}$  du liant de l'encre tend plutôt à dire que de la colle de poisson a été utilisée comme liant.

En comparant le spectre de la colle de bœuf et celui de la colle de poisson, il semble que la forme et la position des pics sont moins proches du liant de l'encre que l'est le spectre de la colle de poisson.

Il est difficile d'interpréter avec certitude par cette méthode que le liant de l'encre est plutôt à base d'une colle de peau de bœuf ou de poisson. Dans tous les cas, il est certain que le liant est une colle protéinique animale.

## N° d'analyse 2, 3, 4 : L'encre

Comparaisons de plusieurs analyses de l'encre effectuées sur différents endroits de l'étiquette

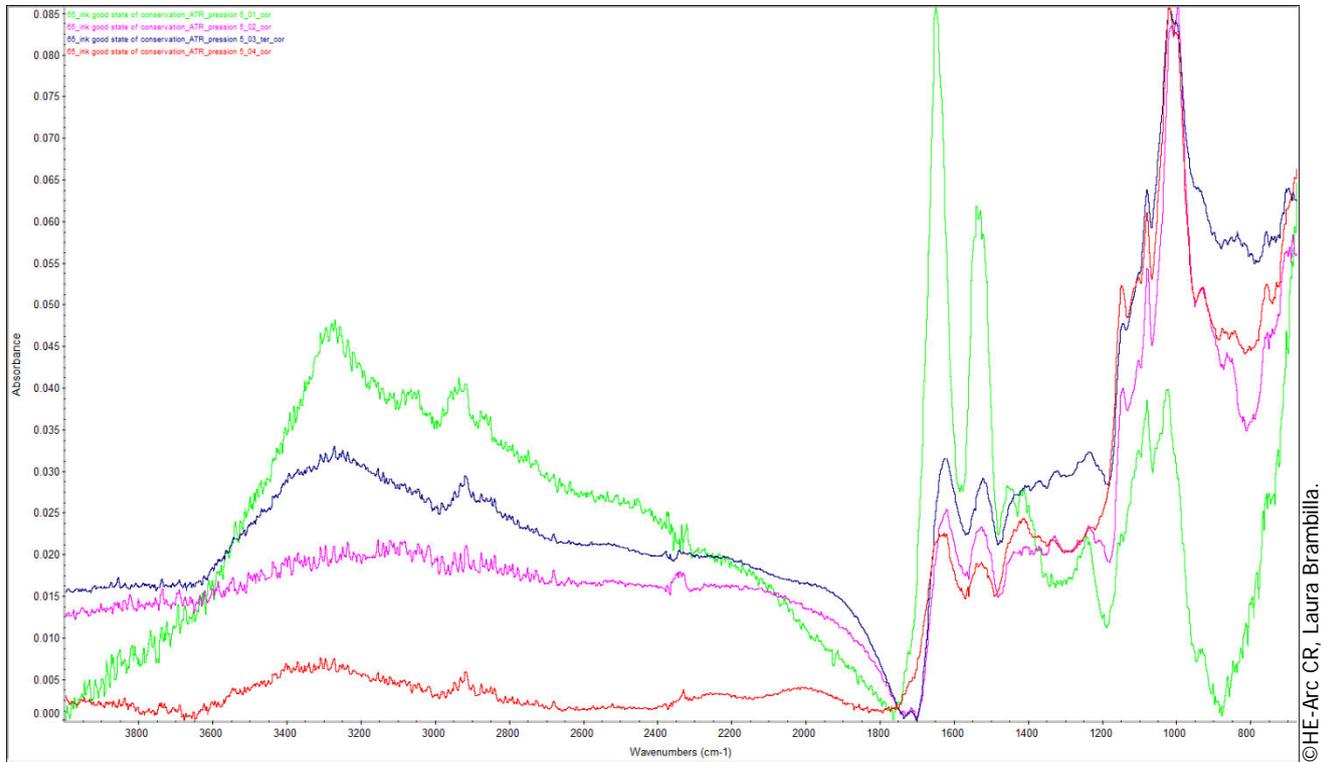
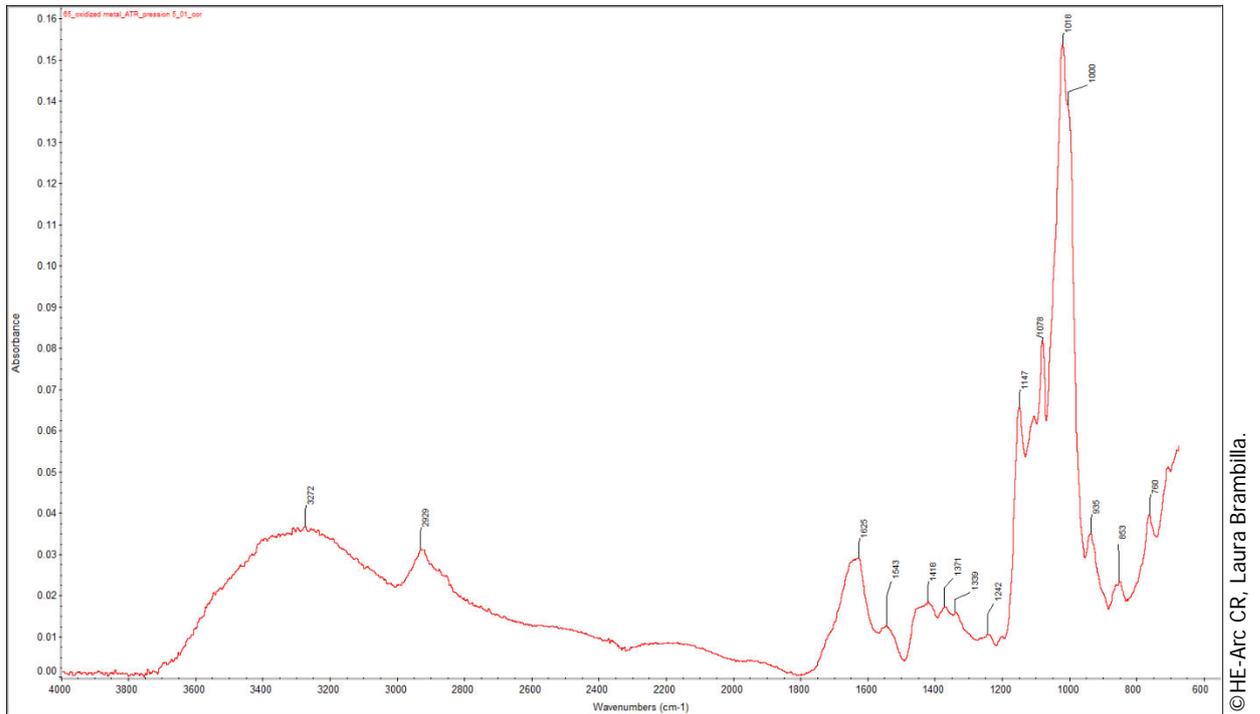


Figure 162 : Spectre IRTF en ART à pression 5, comparaisons de plusieurs pointés sur l'encre.

La comparaison des spectres effectués sur différentes zones de l'encre indique qu'elle est de nature. On constate que parfois le liant de l'encre ressort bien de l'analyse et que la couche de préparation est moins prononcée, comme c'est le cas du spectre en vert. Cela est certainement dû au fait que l'encre est plus épaisse sur certaines zones. La couche de préparation est plus visible sur les spectres de couleur bleu et rouge.

## N° d'analyse 5 et 6 : Zone de ternissement



©HE-Arc CR, Laura Brambilla.

Figure 163 : Spectre IRTF en ART à pression 5 d'une zone de ternissement de l'argent.

Cette analyse a été effectuée sur des zones de ternissement de l'étiquette afin de voir si la IRTF est capable de caractériser les produits de corrosion. Toutefois, uniquement la couche de préparation est observée sur cette zone, ceci est dû au fait que l'analyse par IRTF pénètre à une profondeur d'environ 5  $\mu$ . De plus, il s'est avéré que les produits de corrosion de l'argent comme les sulfures d'argent ne sont pas détectables avec cet appareil car ils se situent à un nombre d'onde de moins de 600  $\text{cm}^{-1}$ , autour de 570  $\text{cm}^{-1}$  <sup>181</sup>.

<sup>181</sup> Sciences en ligne, [En ligne].

### 3.2 Deuxième étiquette n°98, IId 902.14



N° d'analyse	Description	Zone d'analyse
7	Encre en bon état de conservation	
8	Encre en bon état de conservation	
9	Encre en bon état de conservation	

Le spectre de l'analyse n°7 n'est pas interprétable car la zone d'analyse n'a pas permis d'effectuer un bon spectre. Uniquement le spectre de l'analyse 8 est présenté. Les spectres de l'analyse n°7, 8 et 9 sont présentés pour comparer la nature de l'encre.

### N° d'analyse 8 : L'encre (liant)

Comparaison du liant avec la colle peau de bœuf vieillie de 40 ans

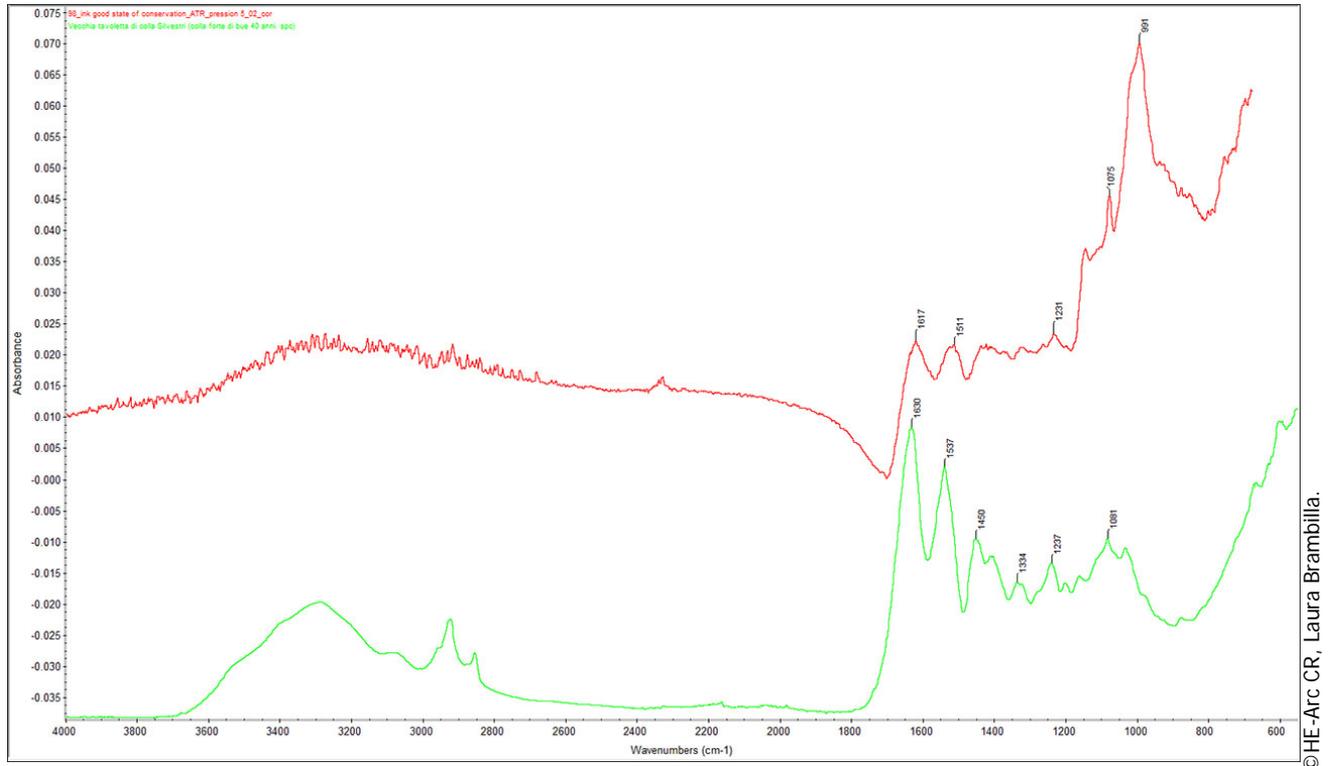


Figure 164 : Spectre IRTF en ART à pression 5, encre\_02 en rouge comparée avec la colle de peau de bœuf vieillie en vert.

Bien que la forme du spectre du liant de l'encre soit relativement proche de celle de la colle de peau de bœuf, la correspondance des pics est insuffisante. Il ne s'agit donc pas de ce type de liant pour l'encre.

Comparaison du liant de l'encre avec la colle de poisson vieillie de 30 ans

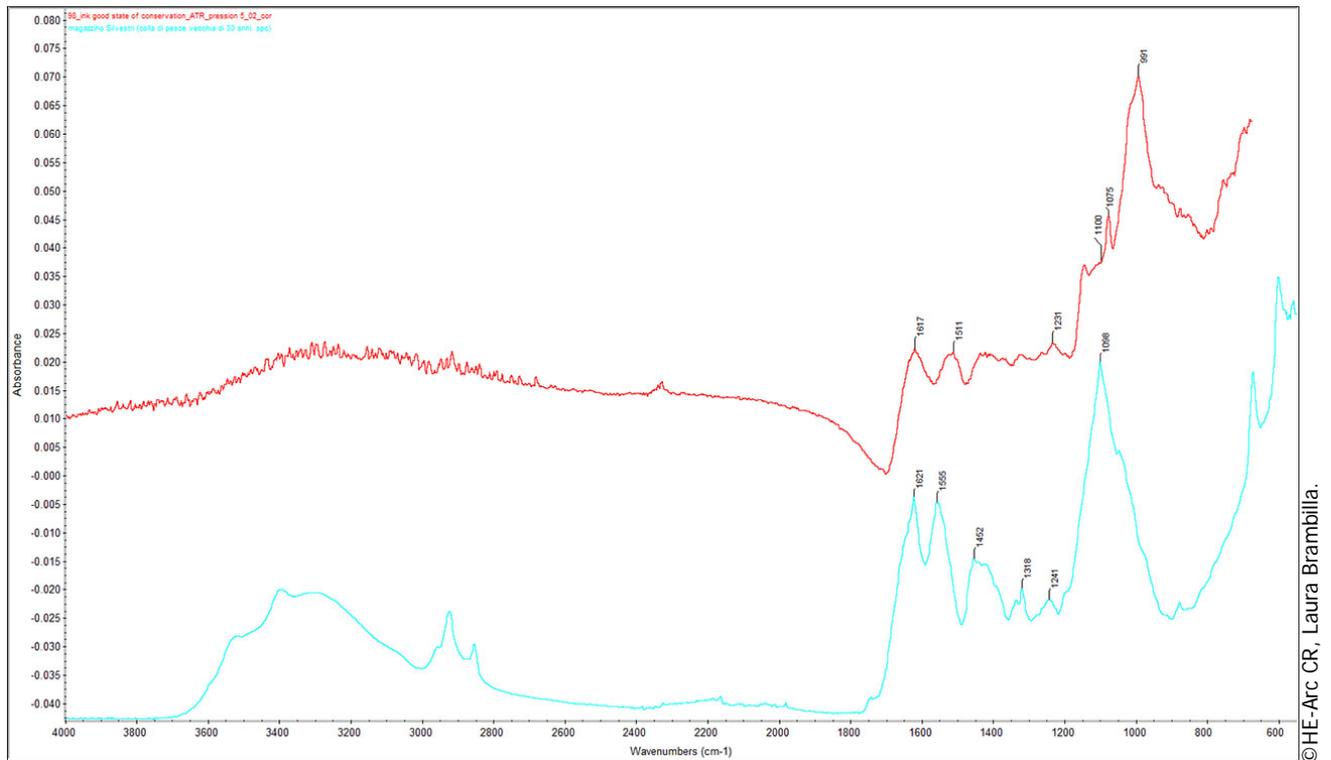


Figure 165 : Spectre IRTF en ART à pression 5, encre\_02 en rouge comparée avec la colle de poisson en turquoise.

Les pics 1617 et 1098  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques de la colle de poisson vieillie. Le pic le plus important de la colle de poisson est à 1098  $\text{cm}^{-1}$  et correspond avec l'épaule à 1100  $\text{cm}^{-1}$  du liant de l'encre. Le peu de correspondance avec les autres les pics est certainement dû au vieillissement des matériaux.

Bien qu'il soit difficile d'interpréter avec certitude la nature du liant de l'encre, il semble que la colle de poisson a plutôt été utilisée comme liant. A nouveau, il est certain que le liant est une colle protéinique animale.

## N° d'analyse 7, 8,9 : L'encre

Comparaisons de plusieurs analyses effectuées sur différents endroits de l'étiquette

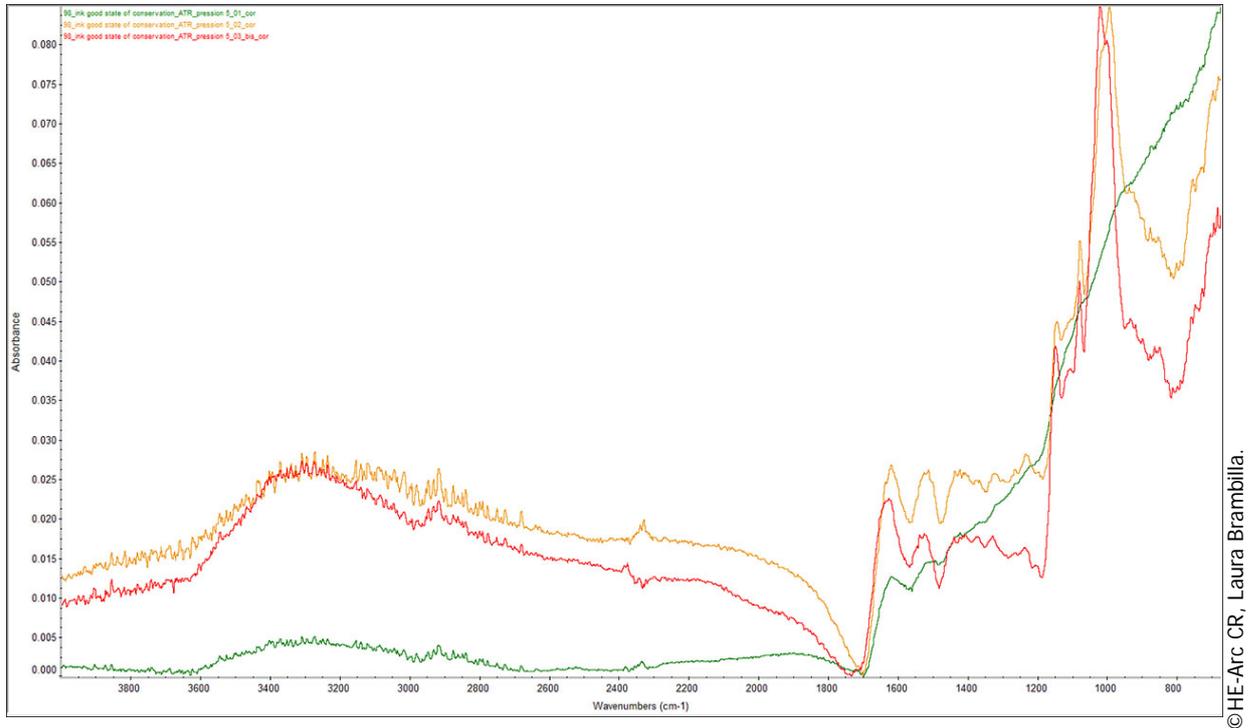


Figure 166 : Spectre IRTF en ART à pression 5, comparaisons de plusieurs pointés sur l'encre.

La comparaison des spectres effectués sur différentes zones de l'encre indique que sa nature est similaire sur l'étiquette. Il est constaté que le spectre en vert ne peut être correctement interprété. Sur les deux autres spectres, la couche de préparation à base d'amidon (cf. pic à  $1018\text{ cm}^{-1}$ ) est plus visible que l'encre, ce qui est certainement dû à la finesse de la couche d'encre sur ces zones.

### N° d'analyse 10-11 : Couche de protection ?

Afin de mettre en évidence la présence d'un vernis, une zone non-nettoyée de la surface métallique a été analysée. Comme le montre la comparaison entre les spectres ci-dessous, la couche de préparation est visible ceci à cause de la pénétration de l'analyse à environ 5  $\mu$ .

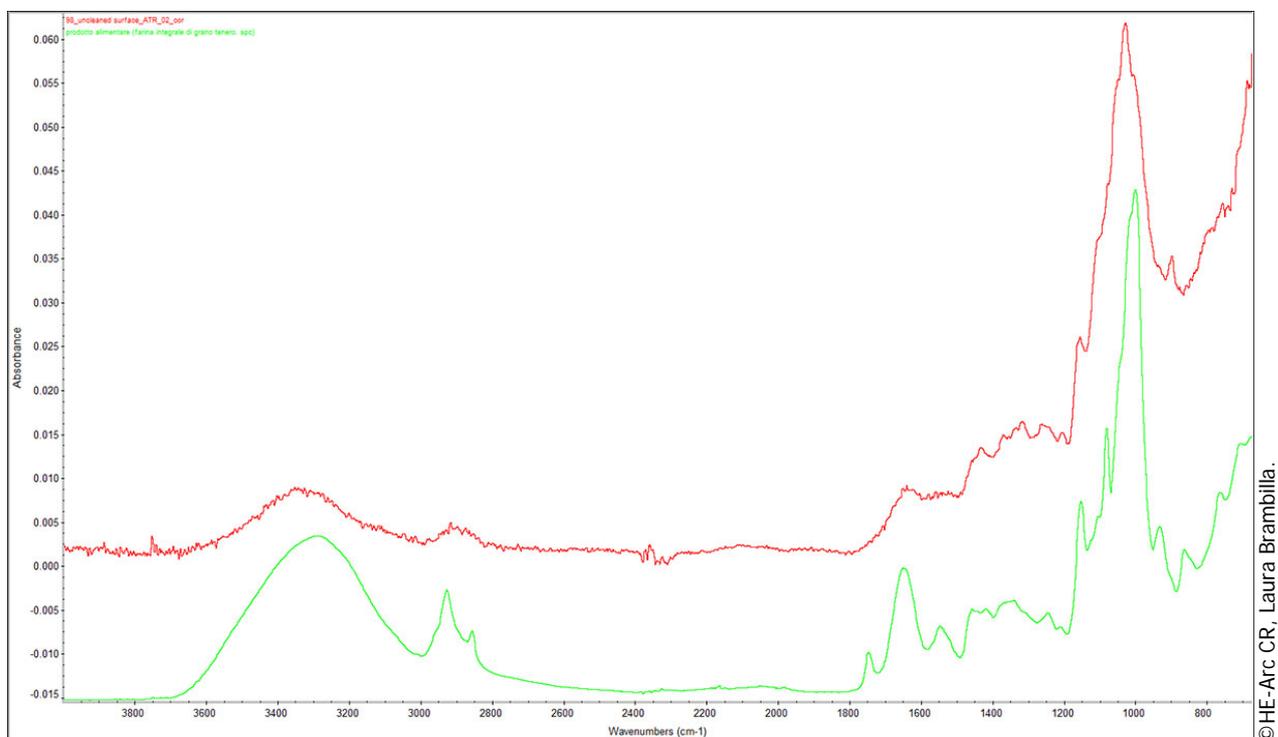


Figure 167 : Spectre IRTF en ART à pression 5, comparaisons entre la surface métallique en rouge et l'amidon en vert.

Le spectre de la surface métallique en rouge ne révèle pas la présence d'autres groupes moléculaires. Ce spectre a tout de fois été comparé avec des vernis de type copal et gommes laques, mais le peu de correspondance entre les pics excluent leur présence. Il est peu probable qu'une couche de colle d'amidon ait été utilisée comme vernis.

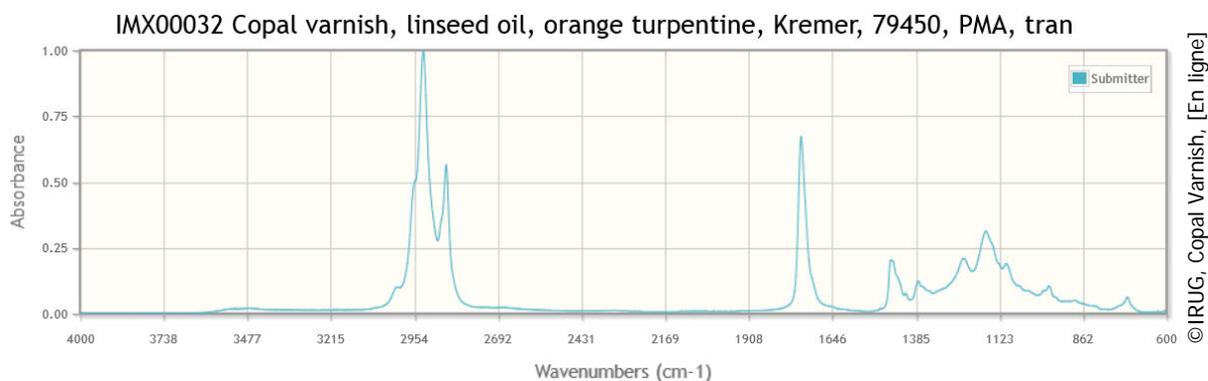


Figure 168 : Spectre de référence du vernis copal.

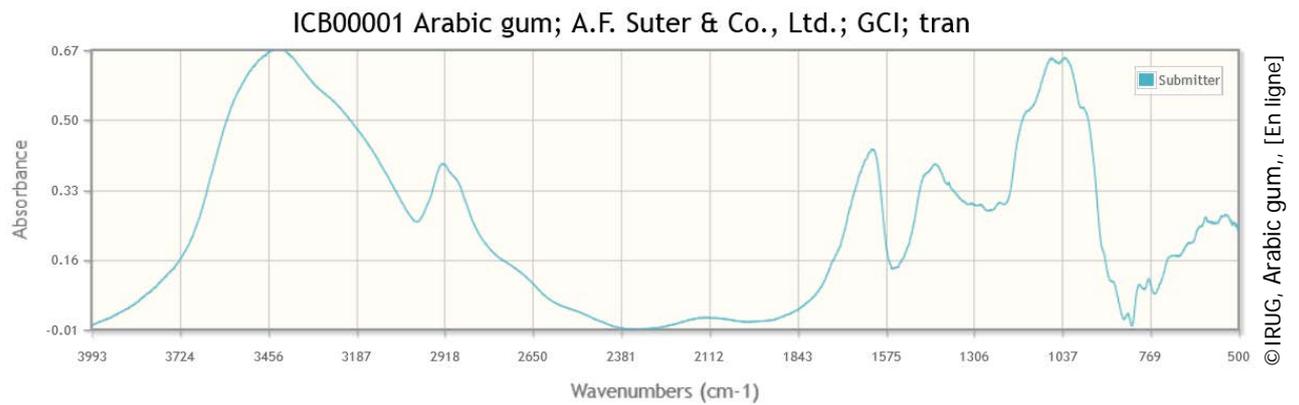


Figure 169 : Spectre de référence de la gomme arabique.

Comparaison la surface nettoyée et non-nettoyée de l'étiquette n°98

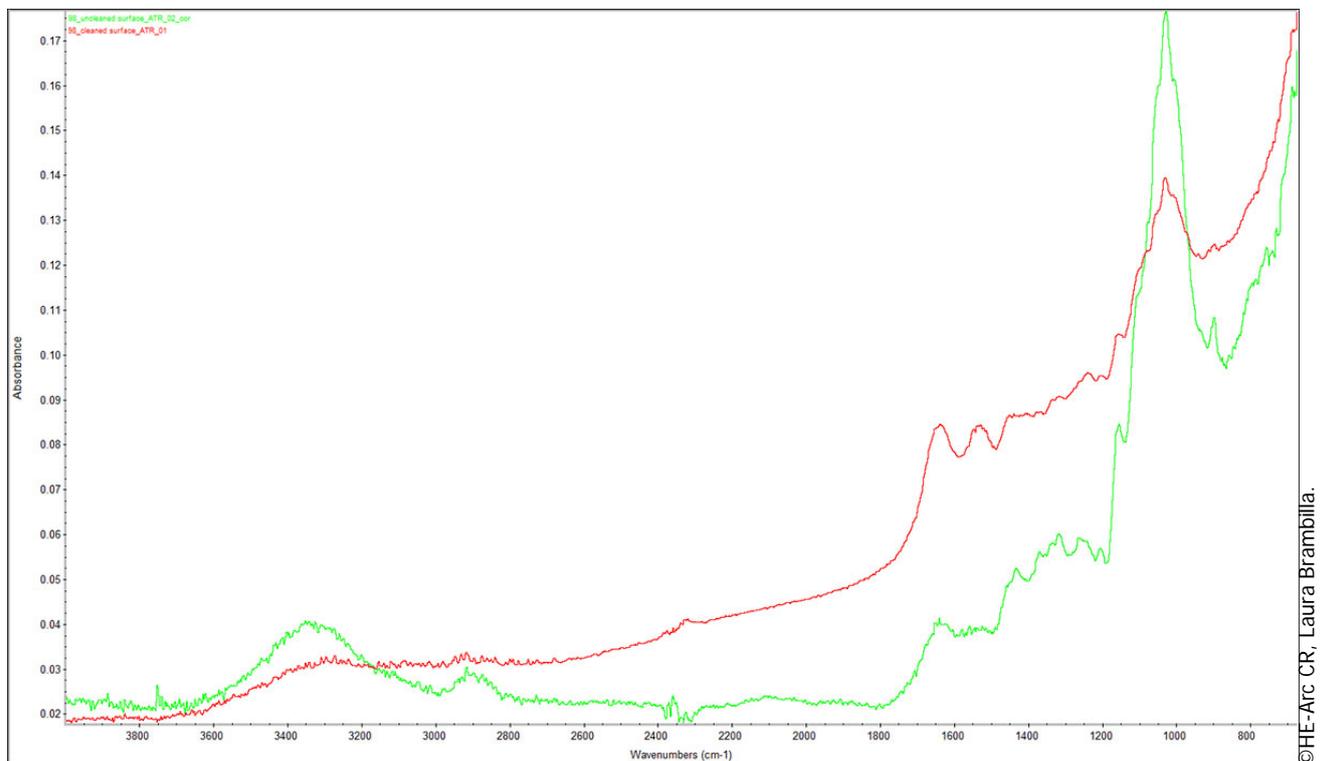


Figure 170 : Spectre IRTF en ART à pression 5, comparaisons entre la zone nettoyée en rouge et la zone non-nettoyée en vert.

La comparaison de ces deux spectres indique qu'il n'y a pas de groupe moléculaire qui a été retiré par le nettoyage. Toutefois, l'intensité des pics est moins prononcée sur la zone nettoyée, ce qui indique que le nettoyage a pu solubiliser en partie des composés de l'étiquette.

### 3.3 Comparaison entre l'encre de l'étiquette n° 65, IId 902.10 et l'étiquette n°98, IId 902.14

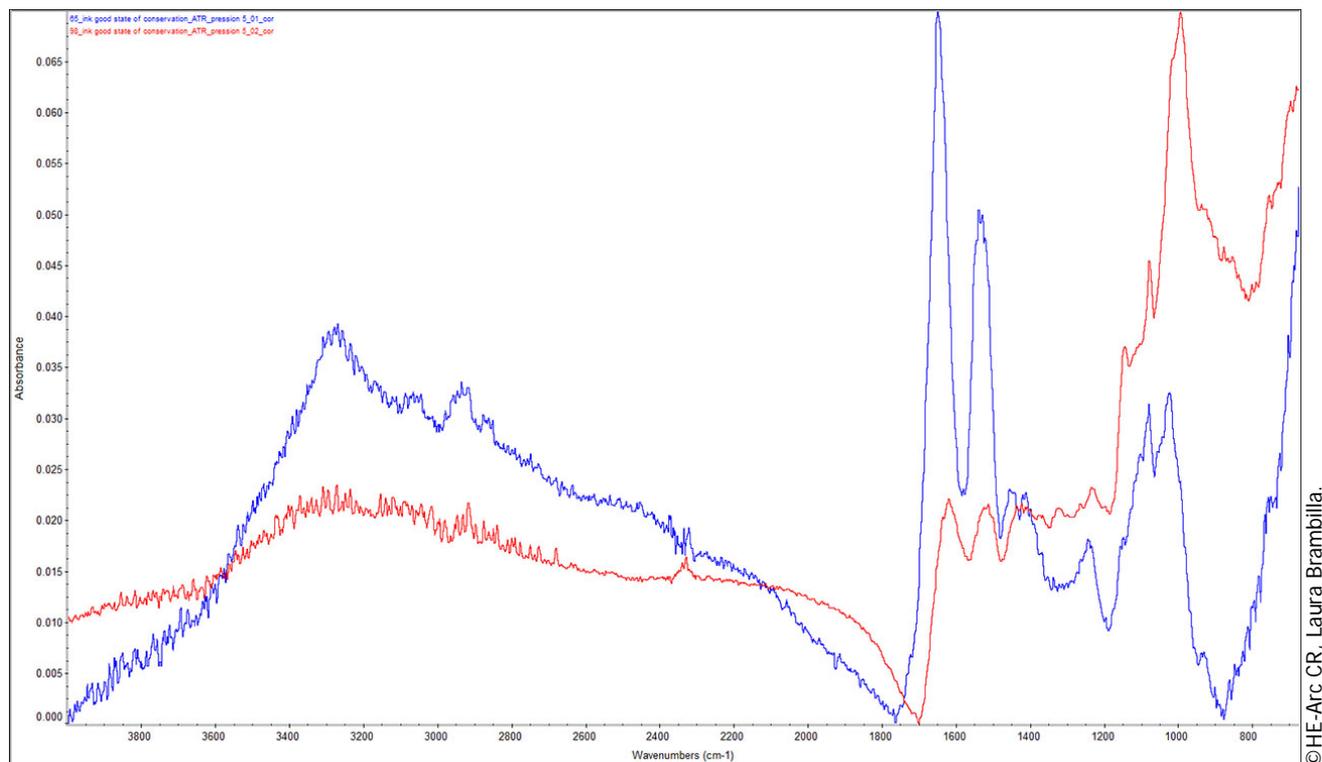


Figure 171 : Spectre IRTF en ART à pression 5, comparaisons entre l'encre des deux étiquettes n°65 et 98.

La comparaison des spectres de l'encre des deux étiquettes révèle plusieurs éléments. Le liant de l'encre est beaucoup plus visible sur le spectre de l'étiquette n°65 en bleu que sur celui de l'étiquette n°98 en rouge. Inversement, la couche de préparation apparaît plus nettement sur l'étiquette n°98 en rouge que sur l'étiquette n°65 en bleu. Ces éléments sont certainement dus à l'épaisseur de l'encre sur l'étiquette. Malgré la prononciation plus marquée de certains pics, la nature de l'encre des deux étiquettes semble être similaire.

## Annexe 5 : Microscope électronique à balayage couplé à une spectroscopie en dispersion d'énergie (MEB-SDE), le 18 mars 2015

### 1. Présentation et objectifs de l'analyse

Les analyses MEB-SDE ont été réalisées à l'Institut des Microtechnologies Appliquées (IMA) de la Haute-Ecole Arc Ingénierie (Néode, La Chaux-de-Fonds) par Stephan Ramseyer, collaborateur technique en microscope et microanalyse.

L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage Jeol JSM-6400 avec cathode W, détecteurs SE, BSE et SDE, avec le programme de lecture d'imagerie Point Electronic DISS5 et le logiciel d'analyse SDE IDFix de SAMx. Les analyses SDE sont toutes effectuées à 20 keV.

Le but de l'analyse est d'identifier les composants de la couche métallique des étiquettes explicatives de la collection de monnaies japonaises. La supposition que cette couche soit constituée d'argent doit être vérifiée par l'analyse élémentaire.

### 2. Echantillons

Afin d'obtenir des résultats représentatifs de la collection, plusieurs échantillons de la couche métallique des étiquettes ont été prélevés. La sélection des différents échantillons a principalement été basée sur l'aspect visuel de la couche métallique. Certaines étiquettes ont une teinte plutôt argentée, dorée, beige-gris et d'autres apparaissent grises et ternies. Afin de vérifier que la composition de la couche métallique soit identique à toutes les étiquettes, plusieurs prélèvements ont été faits. Les étiquettes ont préalablement été catégorisées dans quatre groupes suivant leur couleur : argentée, dorée, gris-beige et gris avec ternissement. Un cinquième groupe recense les étiquettes de titres des panneaux qui ont toutes le même aspect.

Groupe 1 : Prélèvements sur étiquettes de couleur argentée

Groupe 2 : Prélèvements sur étiquettes de couleur dorée

Groupe 3 : Prélèvements sur étiquettes de couleur gris-beige

Groupe 4 : Prélèvements sur étiquettes de couleur grise très ternies

Groupe 5 : Prélèvements sur étiquettes de titre

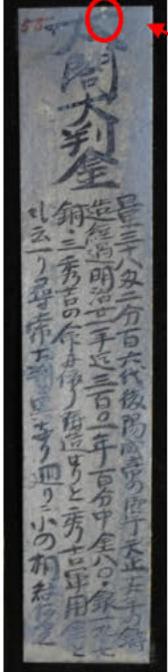
Deux microéchantillons de chaque groupe (inférieurs à un millimètre carré) ont été sélectionnés sur des étiquettes de différents panneaux afin d'obtenir des résultats être comparables.

Les échantillons ont été prélevés avec un scalpel dont la lame a été rincée avant chaque prélèvement dans l'éthanol.

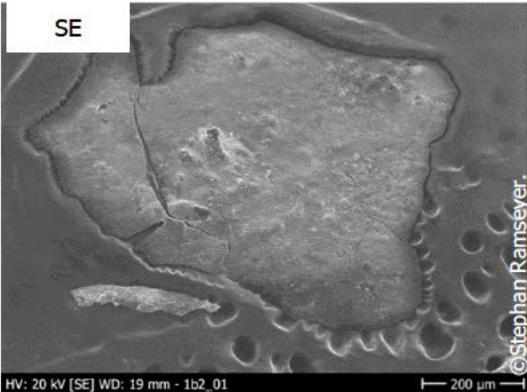
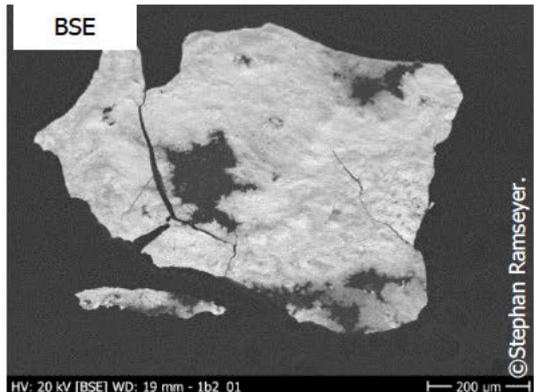
Comme il s'est avéré que les deux échantillons provenant du même groupe ont la même composition, cette annexe ne présente que le résultat sur un échantillon au sein d'un groupe.

### 3. Résultats de l'analyse

#### 3.1 Echantillons du groupe 1

N° inventaire : IID 902.10	N° étiquette : 55
	

Photographie MEB de l'échantillon **1.b-1**

<p>SE</p>  <p>Figure 172 : Image en électrons secondaire de l'échantillon 1.b-1.</p>	<p>BSE</p>  <p>Figure 173 : Image en électrons rétrodiffusés de l'échantillon 1.b-1.</p>
---	--

Le prélèvement 1.b-1 a été pris sur une zone où la couche métallique est écaillée et contient un peu d'encre. L'analyse SDE permet ainsi de relever la présence de fer ou de cuivre qui serait caractéristique d'une encre métalloallique.

### Analyses SDE 1.b-1

Zone claire en BSE

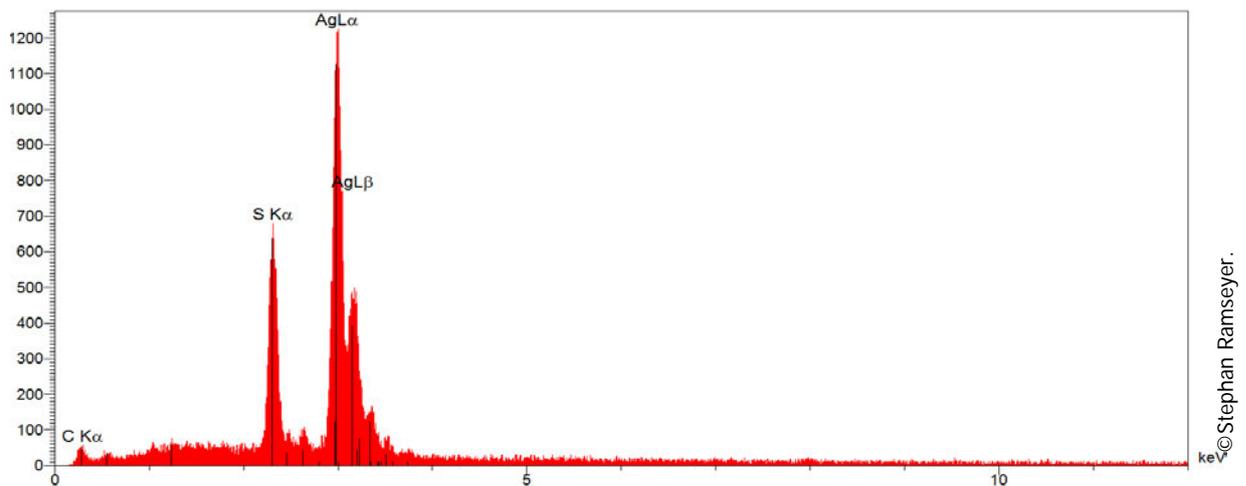


Figure 174 : Spectre de l'analyse en SDE de l'échantillon 1.b-1 ©Stephan Ramseyer.

Comme précédemment l'analyse SDE indique la présence d'argent, de soufre et de carbone mais pas d'oxygène. La zone d'analyse est riche en argent.

Zone sombre en BSE

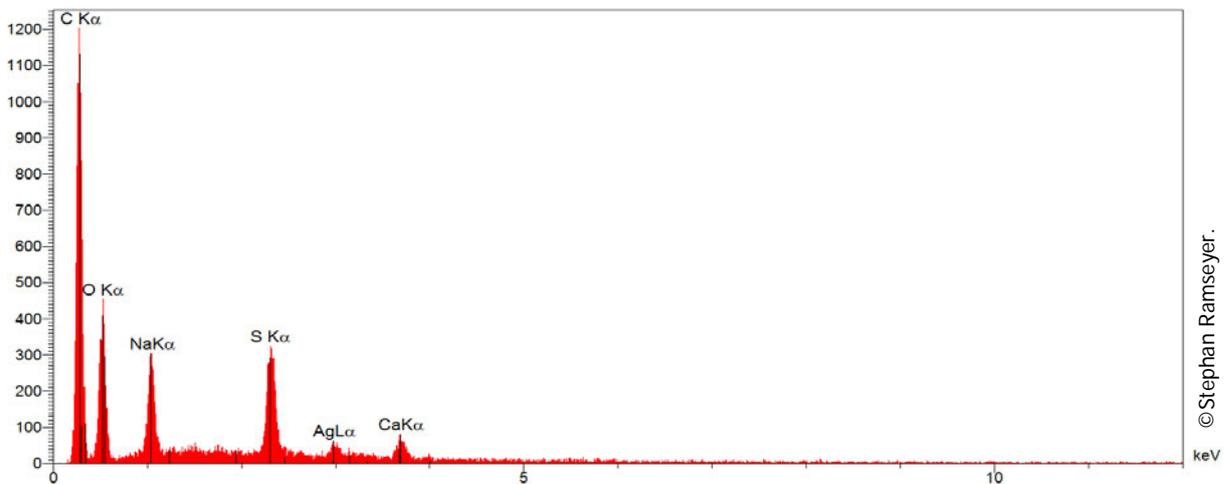
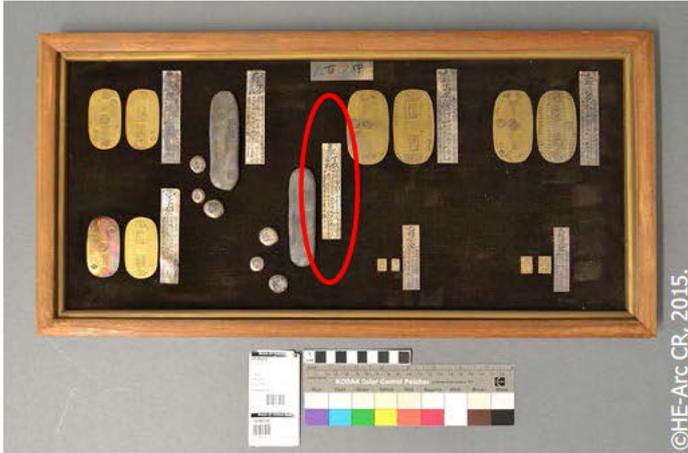
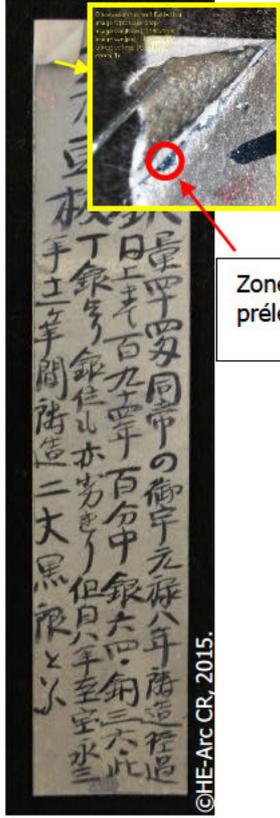


Figure 175 : Spectre de l'analyse en SDE de l'échantillon 1.b-1 ©Stephan Ramseyer.

L'analyse SDE effectuée sur la zone sombre de l'échantillon détecte du carbone, de l'oxygène, du sodium, du soufre, de l'argent et du calcium. Le sodium peut être utilisé dans l'encre comme épaississant sous forme de carbonate de sodium<sup>182</sup>. Le sodium pourrait être un résidu d'une étape de fabrication du papier, toutefois, les clichés pris par le MEB ne semblent pas indiquer la présence de fibre sur l'échantillon. Le calcium quant à lui pourrait être un composant de la colle protéinique utilisée comme liant de l'encre.

<sup>182</sup> Gomez, [En ligne].

3.2 Echantillons du groupe 2

N° inventaire : IID 902.16	N° étiquette : 82
 <p>©HE-Arc CR, 2015.</p>	 <p>Zone prélevée</p> <p>©HE-Arc CR, 2015.</p>
Photographie de l'échantillon 2.a	
 <p>©HE-Arc CR, 2015.</p>	

**Analyses SDE 2.a**

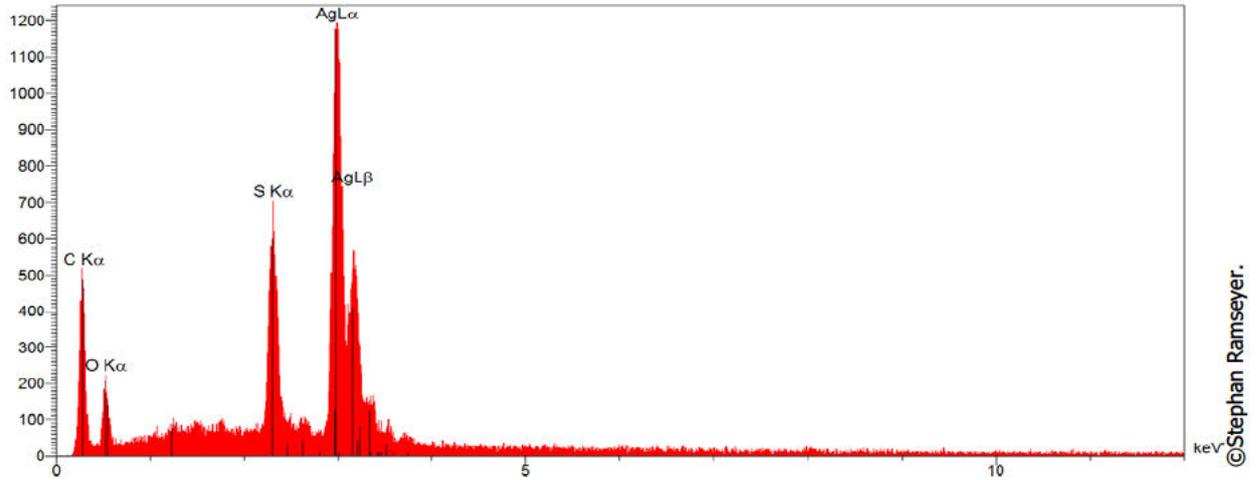


Figure 176 : Spectre de l'analyse en SDE de l'échantillon 2.a

L'échantillon provenant d'une étiquette de couleur dorée est composée d'argent, de soufre et d'éléments organiques carbone et oxygène.

**3.3 Echantillons du groupe 2**

N° inventaire : IID 902.38	N° étiquette : 228
<p>©HE-Arc CR, 2015.</p>	<p>Zone prélevée</p> <p>©HE-Arc CR, 2015.</p>

Photographie MEB de l'échantillon 3.a

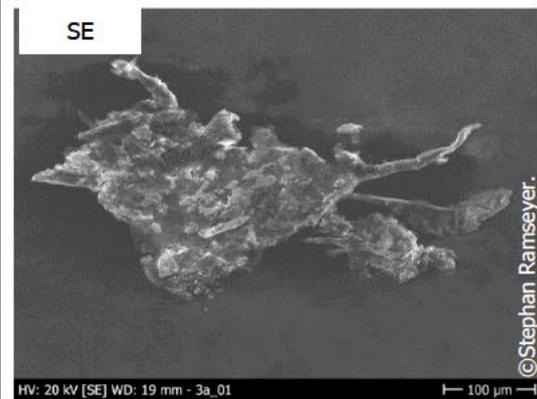


Figure 177 : Image en électrons secondaire de l'échantillon 3.a.

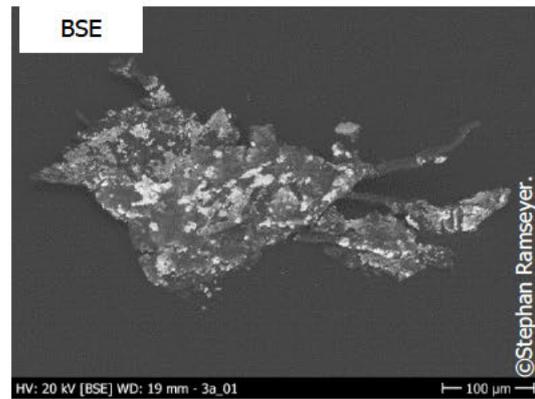


Figure 178 : Image en électrons rétrodiffusés de l'échantillon 3.a.

Sur ces clichés prise au MEB, des restes de fibres sont présentes sur l'échantillon 3.a. Ceci permet de comparer les résultats d'analyse de l'échantillon 1.b-2 dans lequel la présence de papier était supposée.

### Analyses SDE 3.a

Zone claire en BSE

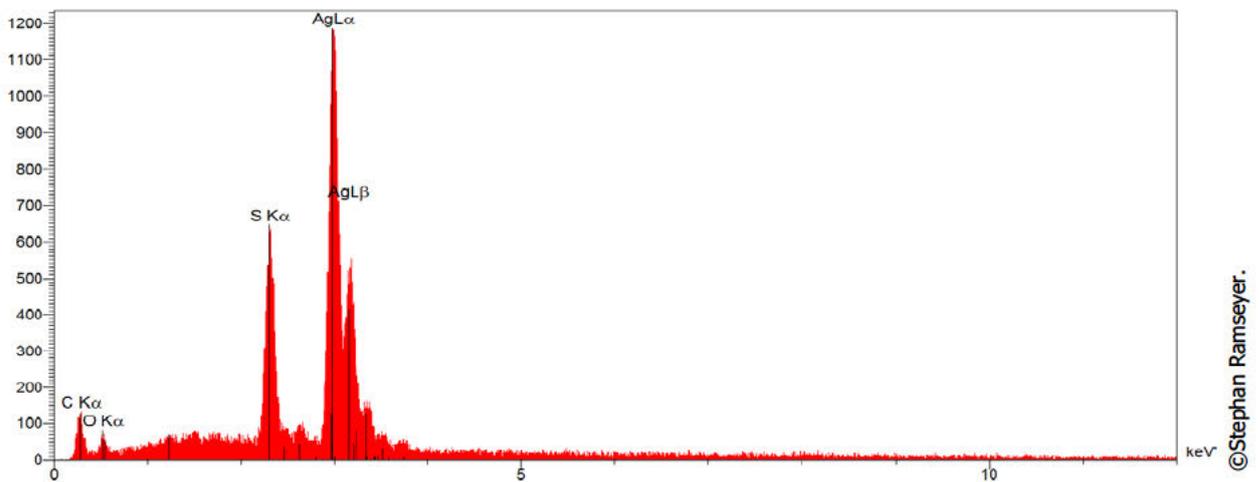


Figure 179 : Spectre de l'analyse en SDE de l'échantillon 3.a.

La zone claire en BSE est caractéristique de la couche métallique contenant de l'argent, du soufre ainsi qu'un peu de carbone et d'oxygène.

### Zone sombre en BSE

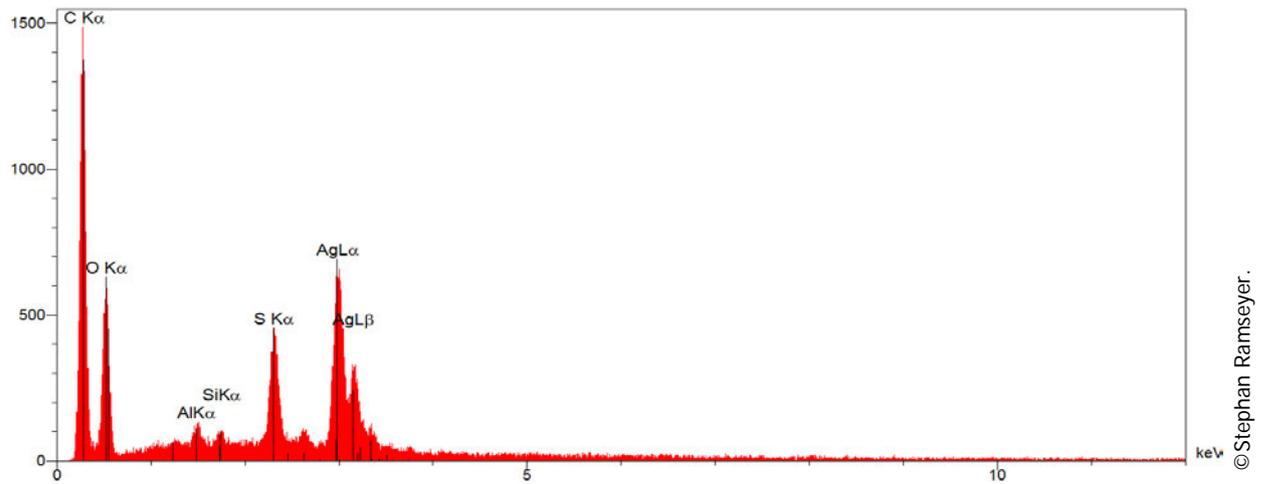
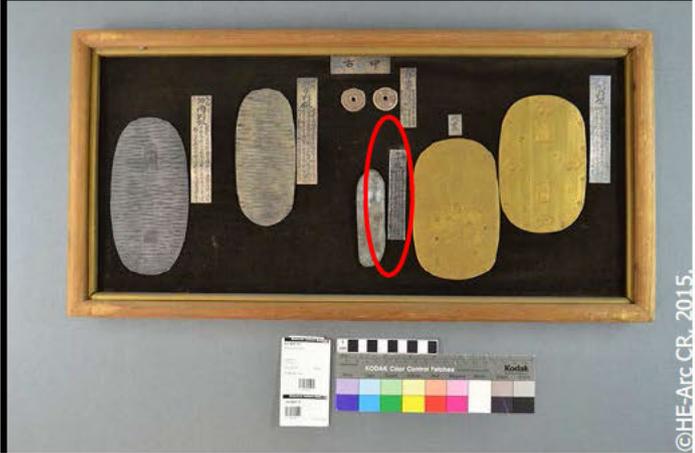
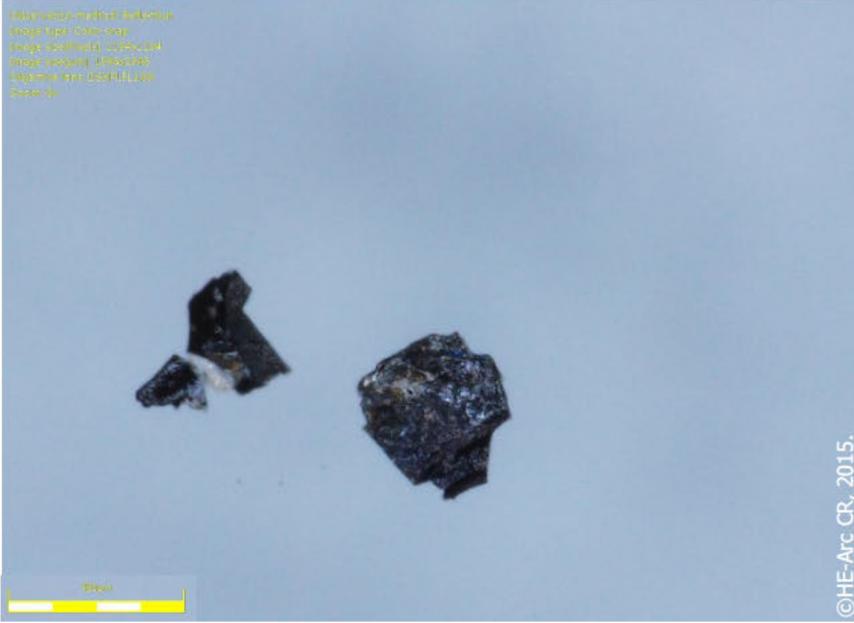


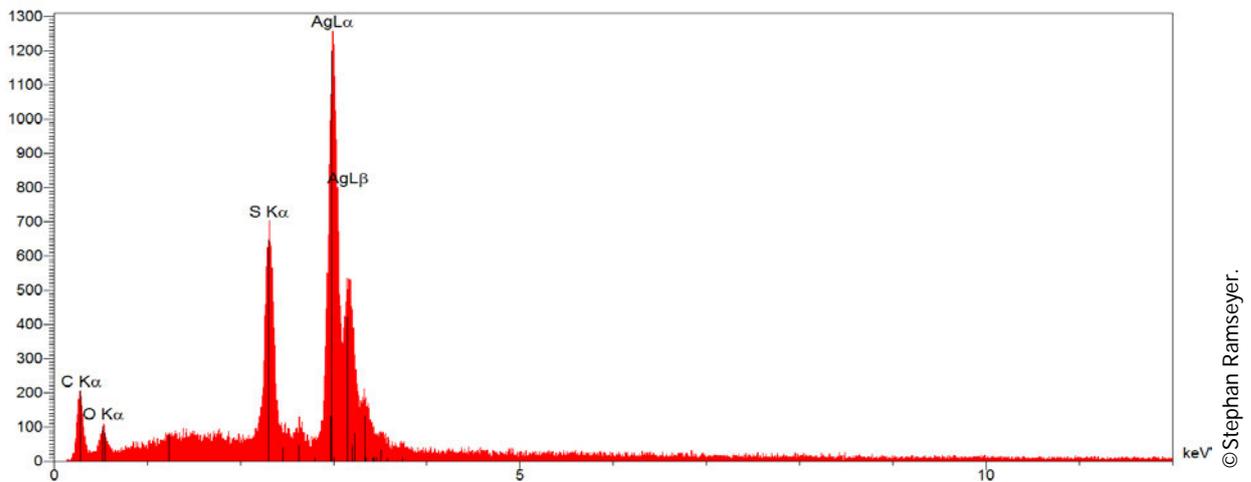
Figure 180 : Spectre de l'analyse en SDE de l'échantillon 3.a.

La zone sombre est caractéristique de la couche de préparation et des restes de fibres du papier. L'analyse SDE détecte du carbone, de l'oxygène, de l'aluminium, du silicium ainsi que du soufre et de l'argent. L'aluminium et le silicium peuvent être des agents blanchissant utilisés dans la fabrication du papier.

3.4 Echantillons du groupe 4

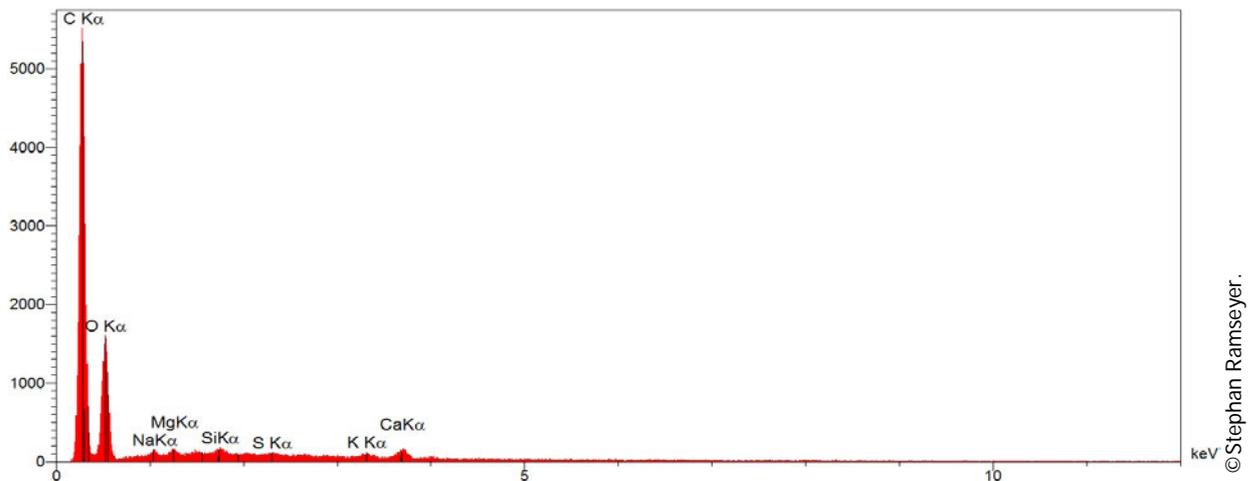
N° inventaire : IID 902.10	N° étiquette : 71
 <p>©HE-Arc CR, 2015.</p>	 <p>Fragment déjà détaché de l'étiquette</p> <p>©HE-Arc CR, 2015.</p>
<p>Photographie de l'échantillon 4.a (4.a-2 à gauche, 4.a-1 à droite.)</p>	
 <p>©HE-Arc CR, 2015.</p>	

### Analyses SDE 4.a-1



L'analyse en SDE détecte la présence d'argent avec du soufre et des éléments organiques comme du carbone avec de l'oxygène. La quantité de soufre analysée est importante car le prélèvement est caractéristique d'une étiquette très ternie.

### Analyse SDE 4.a-2



L'analyse de cet échantillon a été faite sur de la couche de préparation avec certainement des restes de papier. Il est intéressant de constater que l'argent n'est pas détecté sur la zone d'analyse et que le magnésium et le potassium sont présents sur l'échantillon. La présence de ces éléments est difficilement explicable. Le sodium, le silicium et le calcium sont probablement des éléments introduits dans la couche de préparation ou dans le papier. Le sodium peut être utilisé dans l'encre comme épaississant sous

forme de carbonate de sodium<sup>183</sup>. Le sodium pourrait être un reste du traitement des fibres à la soude. Le calcium quant à lui pourrait être un composant de la colle protéinique utilisée comme liant de l'encre.

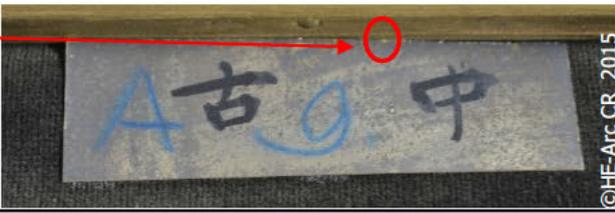
### 3.5 Echantillons du groupe 5

N° inventaire : IID 902.10



©HE-Arc CR, 2015.

Etiquette de titre 5.a



Zone prélevée

©HE-Arc CR, 2015.

Photographie de l'échantillon 5.a



©HE-Arc CR, 2015.

<sup>183</sup> Gomez, [En ligne].

### Analyses SDE 5.a

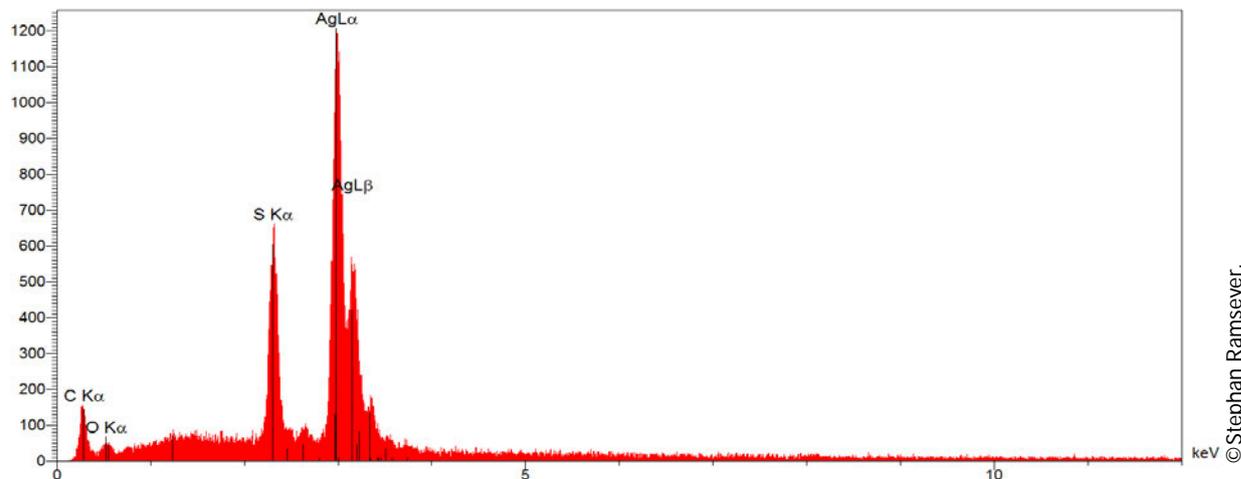


Figure 183 : Spectre de l'analyse en SDE de l'échantillon 5.a.

L'analyse de cet échantillon confirme que les étiquettes de titre des panneaux sont également constituées d'argent contenant du soufre et des éléments organiques de la couche de préparation.

#### 4. Discussion des résultats d'analyse

Les analyses élémentaires ont systématiquement relevé la présence d'argent (hormis échantillon 4.a-2 où l'analyse a été effectuée sur la zone organique). Ainsi, quelle que soit les différences de teintes de la couche métallique, elle est à base d'argent. Le soufre a également été détecté sur tous les échantillons, ce qui permet de caractériser les produits de corrosion comme étant des sulfures d'argent. De manière plus ponctuelle, du chlore a été analysé sur certains échantillons ce qui révèle des chlorures d'argent comme produits de corrosion. En outre, l'analyse élémentaire a permis de mettre en évidence certains composants de la couche de préparation, des fibres du papier et de l'encre. Le carbone et l'oxygène sont caractéristiques de composés organiques présents dans la couche de préparation. Le calcium détecté est certainement caractéristique du liant de l'encre, soit une colle protéinique comme l'indique également l'analyse moléculaire par IRTF<sup>184</sup>. Le silicium sous forme de kaolin et l'aluminium sous forme d'alun sont des charges ajoutés dans le papier comme agents blanchissant<sup>185</sup>. L'alun peut également être utilisé comme couche préparatoire afin de diminuer l'absorption du papier, toutefois les papiers destinés à la calligraphie et à la peinture n'ont pas de telle couche<sup>186</sup>. La présence de sodium pourrait être liée à une étape de fabrication du papier soit, la désagrégation de la pâte en ébouillantant les fibres dans un mélange de carbonate de soude ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )<sup>187</sup>. Le potassium et le magnésium n'ont été détectés que sur la zone claire de l'échantillon 4.a-2, leur origine est inconnue.

<sup>184</sup> Cf. Annexe 4, Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, p.129.

<sup>185</sup> Maupin, 2006, p. 36-37.

<sup>186</sup> Illouz, 1985, p.19.

<sup>187</sup> Ibidem, p.14.

Annexe 6 : Présentation des six panneaux sélectionnés pour le constat d'état et du relevé des altérations des étiquettes



Figure 184 : Présentation générale du panneau IId902.10.

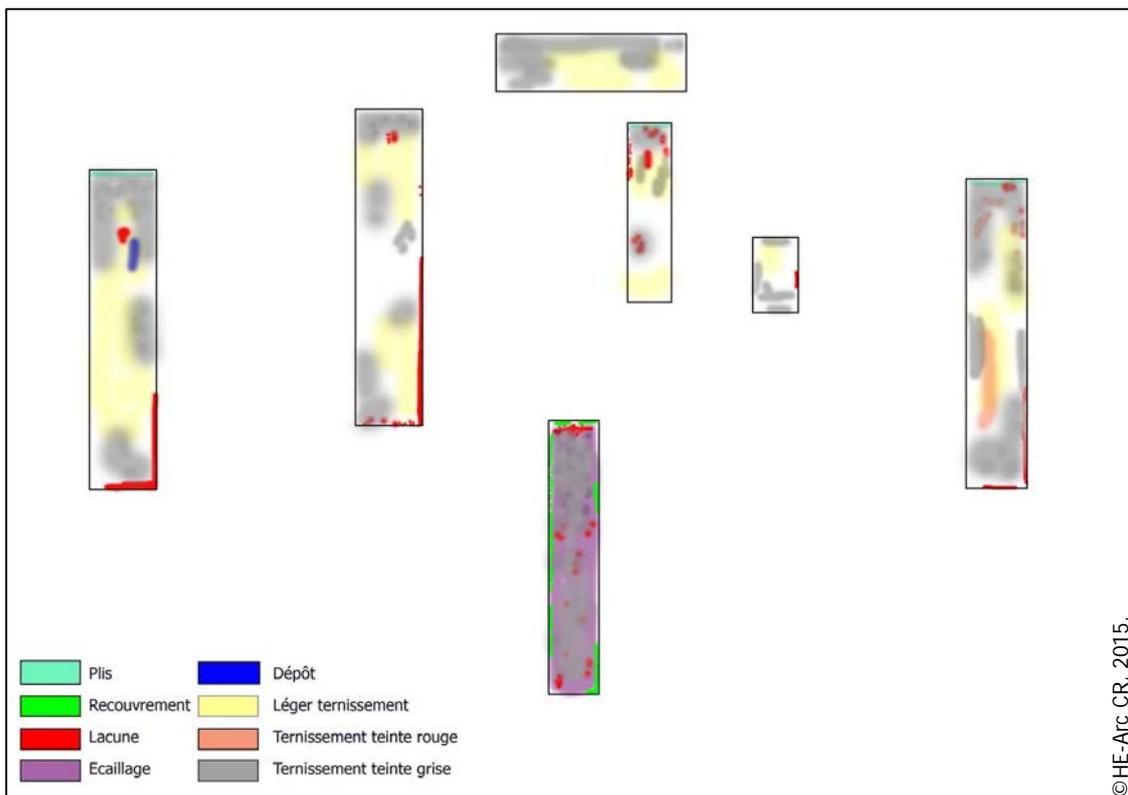


Figure 185 : Relevé des altérations de la couche métallique sur les étiquettes. (IId902.10).



Figure 186 : Présentation générale du panneau Ild 902.12.

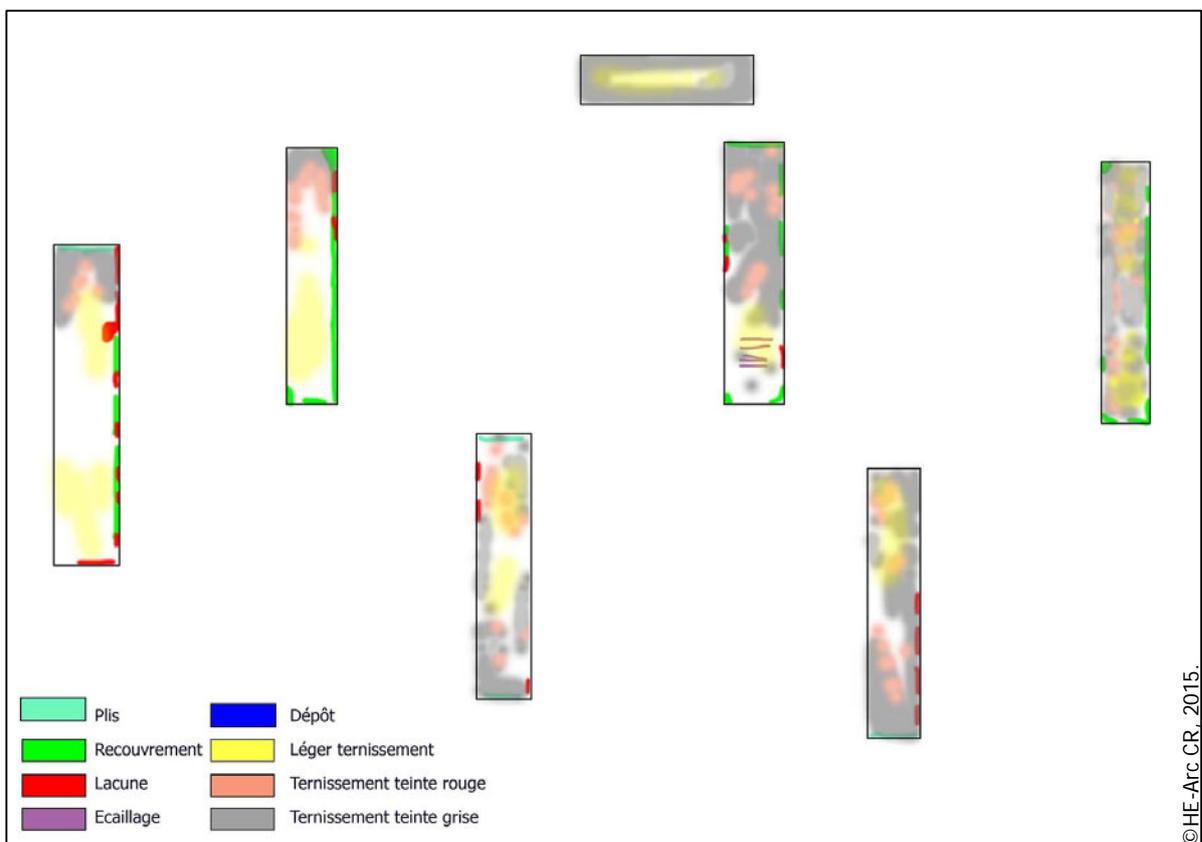


Figure 187 : Relevé des altérations de la couche métallique sur les étiquettes. (Ild 902.12).



Figure 188 : Présentation générale du panneau IId 902.14.

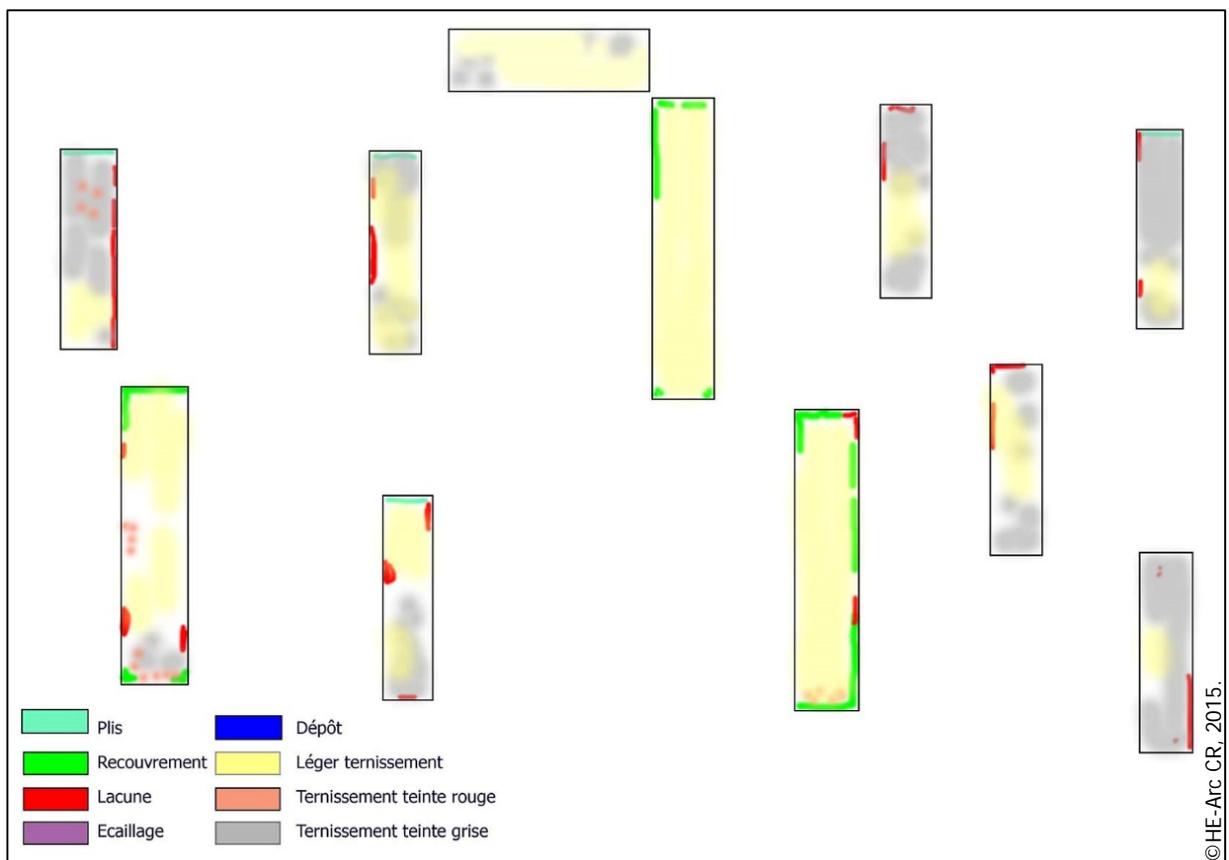


Figure 189 : Relevé des altérations de la couche métallique sur les étiquettes. (IId902.14).

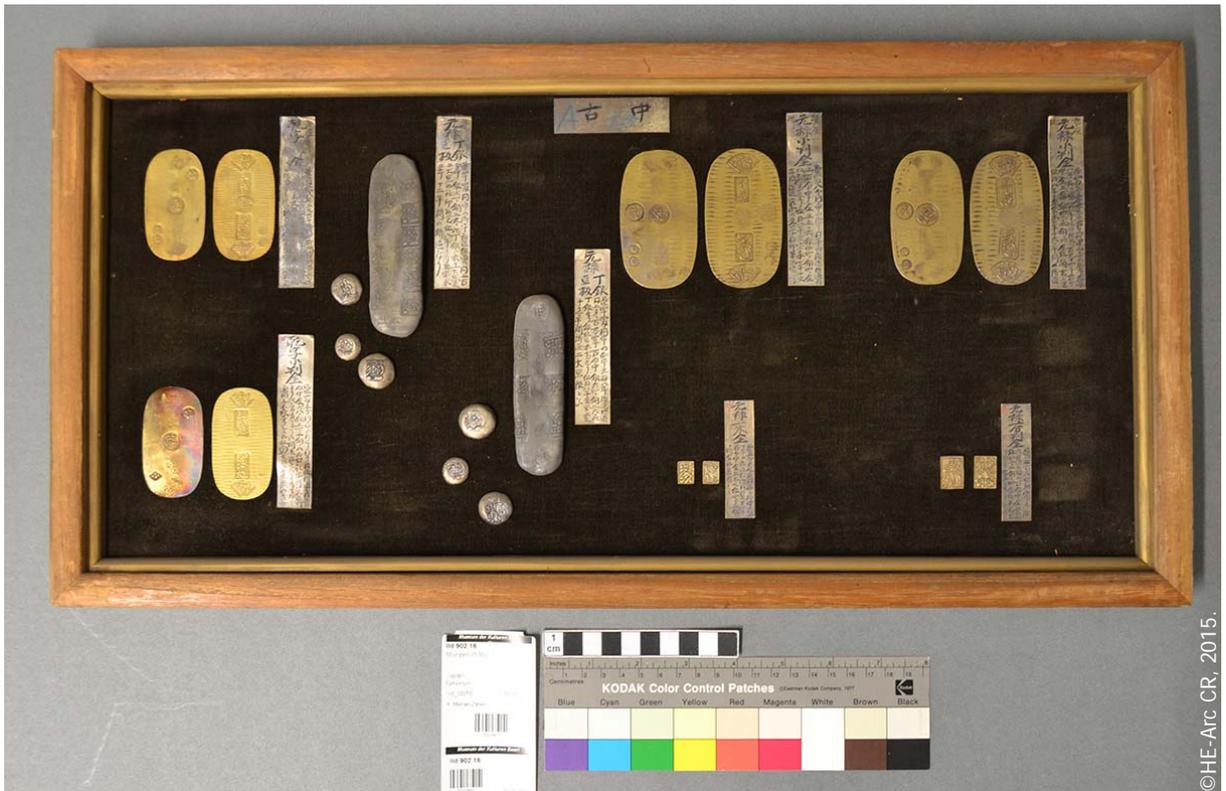


Figure 190 : Présentation générale du panneau IId902.16.

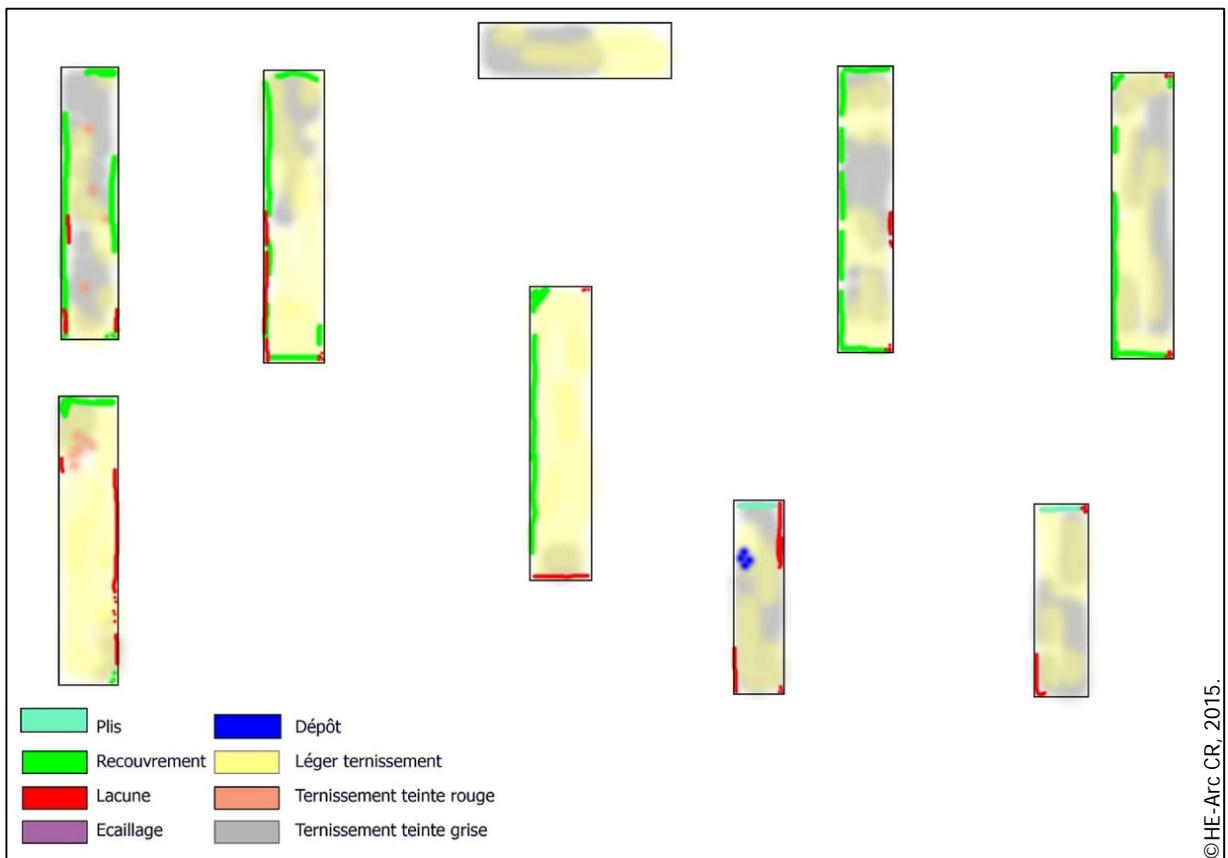


Figure 191 : Relevé des altérations de la couche métallique sur les étiquettes. (IId902.16).



Figure 192 : Présentation générale du panneau IId902.28.

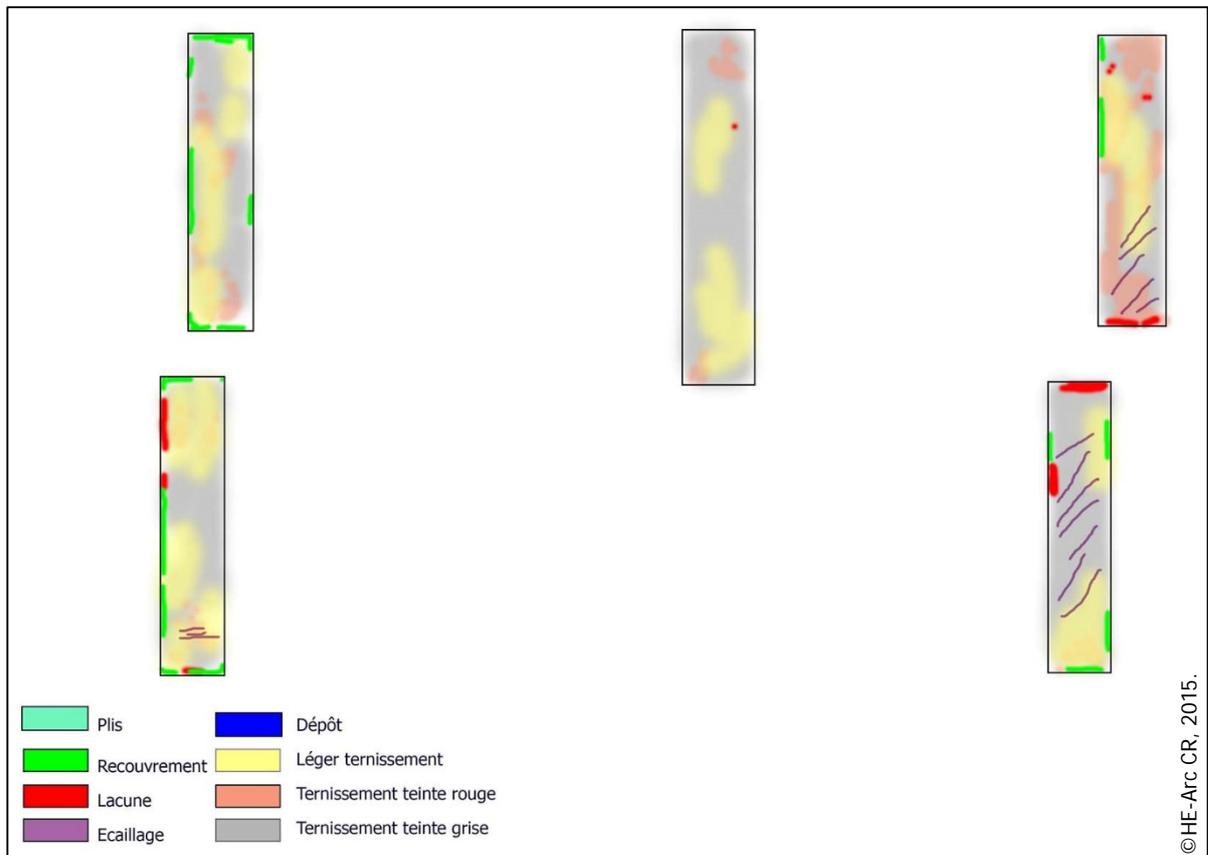


Figure 193 : Relevé des altérations de la couche métallique sur les étiquettes. (IId902.28).



Figure 194 : Présentation générale du panneau IId902.38.

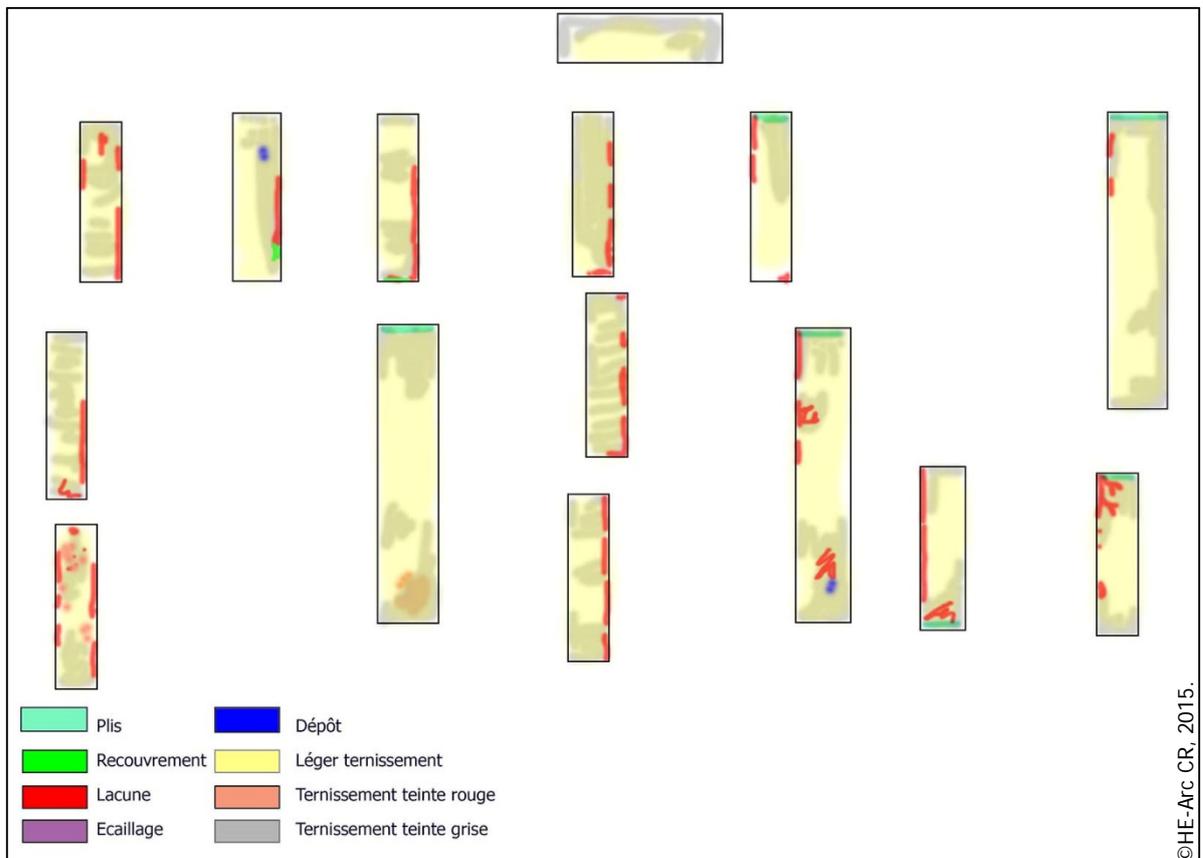


Figure 195 : Relevé des altérations de la couche métallique sur les étiquettes. (IId902.38)

## Annexe 7 : Détection des polluants soufrés

### 1. Test à l'acétate de plomb<sup>188</sup>

Le test à l'acétate de plomb ( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) sert à détecter la présence de soufre dans un échantillon par pyrolyse. Il est utilisé pour identifier des caoutchoucs vulcanisés et des fibres protéiniques. Le principe du test consiste à brûler un échantillon dans un tube à essai fermé qui contient une bandelette de papier à l'acétate de plomb.

Matériel :

- Bandelette de papier à l'acétate de plomb
- Peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) à 5 % v/v dans l'eau
- Eau déminéralisée
- Tube à essai avec couvercle
- Petit chalumeau

Protocole

Prélever quelque milligramme du matériau à tester et l'introduire dans le tube à essai. Humidifier l'extrémité de la bandelette à l'acétate de plomb avec de l'eau déminéralisée, puis l'introduire dans le tube à essai et le fermer le tube. La bandelette et l'échantillon ne doivent pas se toucher. Effectuer la pyrolyse de l'échantillon sous une hotte, en portant le tube à la flamme. Pencher le tube pour que la fumée atteigne la bandelette. Après pyrolyse, déposer le tube à plat durant environ 10 minutes pour que le résultat puisse paraître. La bandelette prendra la couleur brune en présence de soufre car l'acétate de plomb de couleur blanc est transformé en sulfure de plomb de couleur noir. Retirer la bandelette et déposer une goutte de peroxyde d'hydrogène à 5% sur la partie colorée de la bandelette. La présence de soufre est confirmée si le papier redevient blanc, car l'oxydation du sulfure de plomb produit un sulfate de plomb qui est de couleur blanc.

Mise en place du test et résultat

Le textile placé à l'intérieur des panneaux est susceptible d'être la cause du ternissement s'il contient du soufre. Le test à l'acétate de plomb permet de valider cette hypothèse.

L'étiquette n°98 (IId 902. 14) qui avait été séparée du textile contient un peu de tissu sur le côté verso. Un petit échantillon y est prélevé en portant attention à ne pas prélever de reste de colle protéinique. Après pyrolyse de l'échantillon et une attente de 10 minutes, le papier à l'acétate de plomb ne change pas de couleur (fig.196-197). Dès lors, le résultat est négatif. Bien que le test soit négatif, il donne des informations sur le textile. L'odeur de sa combustion est similaire à celle d'un papier qui brûle. Le comportement à la flamme ainsi que la couleur des cendres du textile sont caractéristiques du

---

<sup>188</sup> La description et la procédure de test est tirée de Rémillard, 2007, [En ligne].

comportement de fibres cellulosiques. Ainsi, le textile est constitué d'un velours à base de fibres cellulosiques.



Figure 196 : Matériels pour le test à l'acétate de plomb



Figure 197 : Après pyrolyse de l'échantillon, le papier n'est pas coloré, ce qui exclut la présence de soufre dans le textile.

## 2. Appréciations visuelles du possible effet des polluants soufrés dans l'environnement de conservation des objets au MKB

Ces mesures et appréciations visuelles permettent d'observer l'effet de l'environnement de conservation de la collection sur des feuilles d'argent neuves. L'objectif de ces observations est de savoir si l'environnement est un facteur susceptible de favoriser la dégradation des étiquettes métallisées par analogie avec l'effet qu'il a sur les feuilles d'argent neuves. Il pourra ainsi être déterminé si des mesures de conservation préventive sont nécessaires.

Déroulement de l'expérience :

Des feuilles d'argent de 0.25  $\mu$  d'épaisseur, préalablement documentées photographiquement, ont été installées dans la réserve où la collection de monnaies japonaises est conservée, le 17 avril 2015.

Les trente-huit panneaux sont placés par groupe de quatre sur dix tiroirs d'une armoire Compactus™.

Afin de mesurer l'effet de l'environnement sur l'argent, trois feuilles d'argent sont placées sur les tiroirs à différentes hauteurs (fig.198).

Trois autres feuilles d'argent sont également placées à l'intérieur des panneaux afin d'observer s'ils sont une barrière de protection efficace contre les éventuels polluants soufrés (fig.199).



Figure 198 : Installation des objets sur les tiroirs de l'armoire Compactus™. Les flèches rouges indiquent sur quel tiroir sont placées les feuilles d'argent.



Figure 199 : Feuilles d'argent sur le tiroir du Compactus™ et à l'intérieur d'un panneau. Les flèches rouges indiquent l'emplacement des feuilles d'argent.

## Annexe 8 : Explications des traitements informatiques de l'image par le logiciel Adobe Photoshop CS6®

Les photographies prises avec l'appareillage professionnel de l'ISCP ont été traitées par le logiciel Adobe® Photoshop® CS6 afin d'améliorer la lisibilité des écritures sur les étiquettes. Les principaux réglages et outils utilisés sont brièvement présentés.

### 1. Réglage « Niveau »

Ce réglage permet de modifier l'exposition lumineuse et les couleurs d'une image: « (...) *en réglant les niveaux d'intensité des tons foncés, moyens et clairs* »<sup>189</sup>. Ce réglage s'effectue au travers d'un histogramme qui représente la répartition des tons foncés, moyens et clairs d'une image (fig.200). Les niveaux ont été corrigés avec les curseurs foncés et clairs jusqu'au premier groupe de pixel, en prenant soin de conserver tous les pixels de l'image.

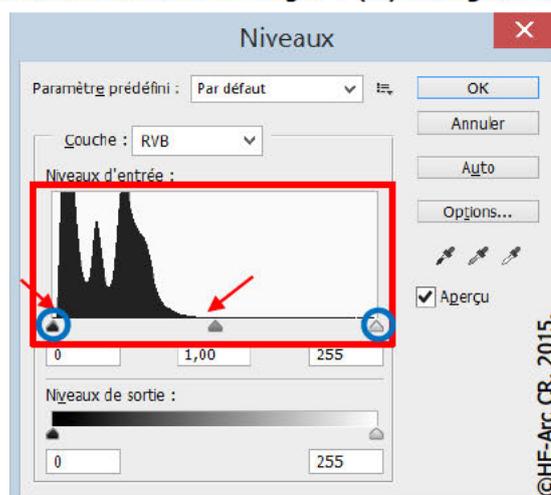


Figure 200 : Réglage des Niveaux. Le carré rouge présente ; l'histogramme, les flèches rouges ; le premier groupe de pixel et les ronds bleus ; les curseurs de correction des tons foncés et clairs.

### 2. Réglage « Courbe »

Le réglage Courbe est utilisé afin d'accentuer le contraste entre les tons clairs et foncés d'une image.

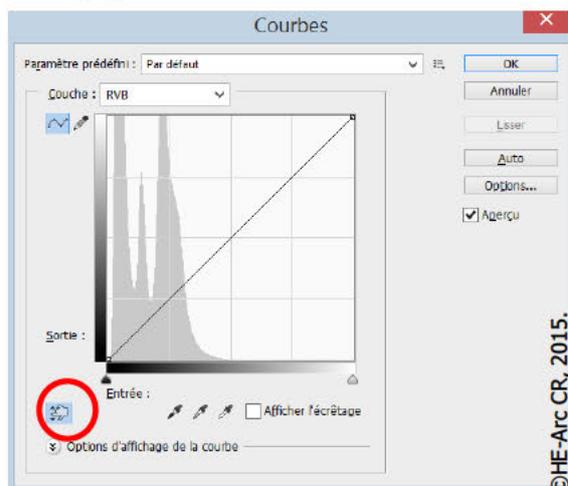


Figure 201 : Réglage des Courbes. Le rond rouge indique le curseur de réglage sur image.

Sur les images des étiquettes, l'outil sert à augmenter l'intensité du noir des écritures et à diminuer l'intensité foncée des zones de ternissement.

La figure 201 présente les options du réglage courbe. Le curseur indiqué d'un rond rouge sur la figure est utilisé pour modifier les courbes directement sur l'image. Le curseur sélectionne une zone écrite et est pointé vers le bas pour accentué le ton foncé de écritures et inversement sur les zones de ternissement.

<sup>189</sup> Régalge Niveaux, [En ligne].

### 3. Sélection « Plage de couleur »

L'option « Plage de couleur » est employée pour sélectionner les zones de ternissement de l'image afin de les modifier dans des teintes plus claires, ceci augmente le contraste entre les écritures et le fond.

La figure 202 ci-dessous illustre cette manipulation. Grâce à l'outil Pipette, la zone de ternissement est sélectionnée sur l'image et apparaît en blanc dans l'image pré visualisée. Une fois la sélection de plage de couleur approuvée, elle est copiée dans un nouveau calque. Puis, l'outil Pipette est utilisé pour sélectionner la teinte non ternie de l'étiquette. Enfin le réglage Teinte/Saturation (fig.203) permet de modifier la teinte de la zone de ternissement présélectionnée à la teinte de la zone non ternie de l'étiquette (fig.204).

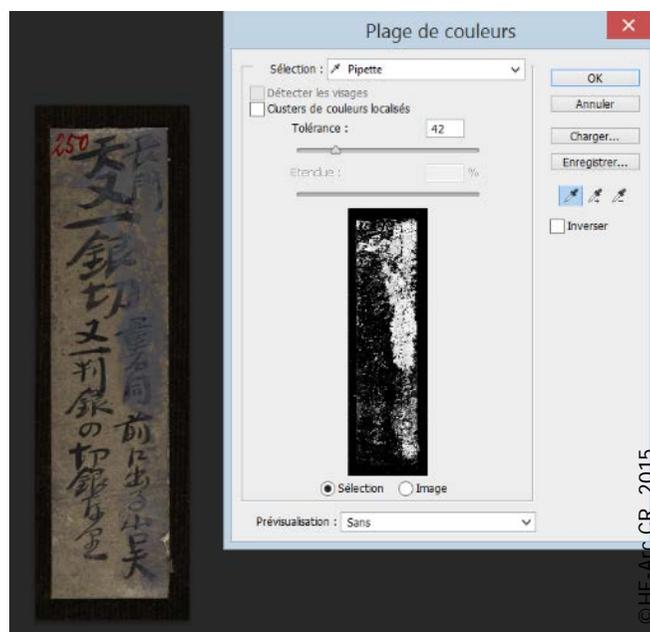


Figure 202 : Sélection d'une plage de couleur.

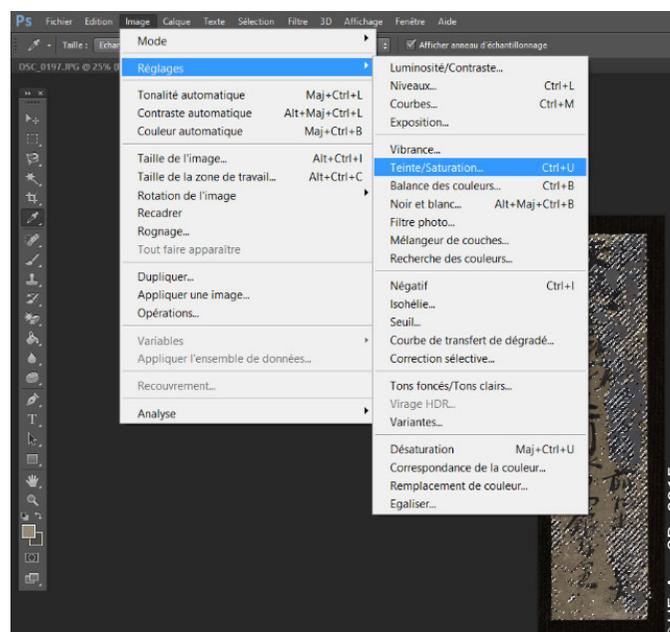


Figure 203 : Réglage de la teinte de la plage de couleur. La plage de couleur sélectionnée apparaît en hachurée sur l'étiquette.



Figure 204 : Image après le changement de teinte sur la plage de couleur.

#### 4. Outils « Pinceau »

Lorsque les réglages des niveaux, courbes et la sélection de plage de couleur ne sont pas suffisants pour améliorer la lisibilité des écritures, l'outil pinceau est très utile pour accentuer la coloration de l'encre sur les zones où les idéogrammes sont encore distinguables. Au préalable, un calque est créé afin d'apporter les modifications sur le calque et non sur l'image. Grâce à l'outil Pipette, la teinte noire des écritures est sélectionnée, puis avec l'outil Pinceau les idéogrammes peu lisibles sont retouchés manuellement. Afin d'intégrer délicatement ces retouches à l'image, les réglages du calque sont adaptés en diminuant son opacité.

Annexe 9 : Résultat du traitement informatique de l'image sur un panneau de la collection



Figure 205 : Panneau IId902.38 contenant des étiquettes difficilement lisibles



Figure 206 : Etiquette avant (gauche) et après (droite) traitement informatique.



Figure 207 : Etiquette n°208 avant (gauche) et après (droite) traitement informatique.



Figure 208 : Etiquette avant (gauche) et après (droite) traitement informatique.



Figure 20925 : Etiquette n°237 avant (gauche) et après (droite) traitement informatique.



Figure 210 : Etiquette n°250 avant (gauche) et après (droite) traitement informatique.



Figure 211 : Etiquette n°204 avant (gauche) et après (droite) traitement informatique.



Figure 212 : Etiquette avant (gauche) et après (droite) traitement informatique.



Figure 213 : Etiquette n°224 avant (gauche) et après (droite) traitement informatique.



Figure 214 : Etiquette n°210 avant (gauche) et après (droite) traitement informatique.

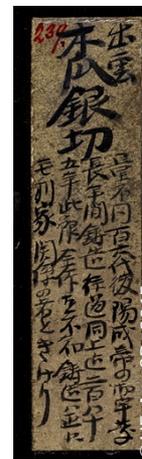
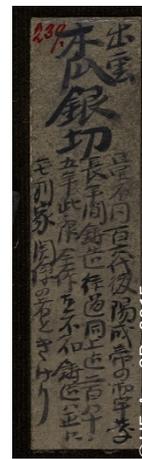


Figure 215 : Etiquette n°239 avant (gauche) et après (droite) traitement informatique.



Figure 216 : Etiquette avant (gauche) et après (droite) traitement informatique.

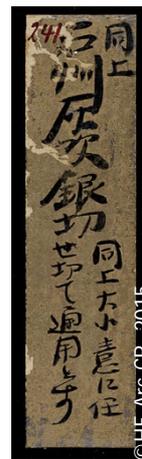


Figure 217 : Etiquette n°241 avant (gauche) et après (droite) traitement informatique.



Annexe 10 : Photographies infrarouge d'un panneau de la collection



Figure 221 : Panneau IId902.28.

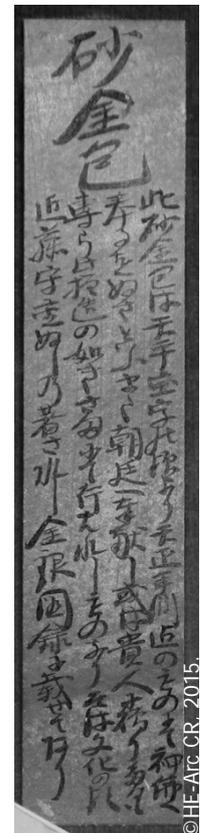
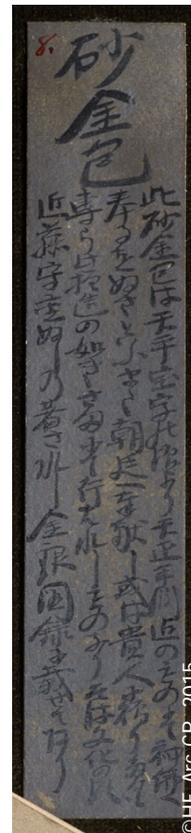
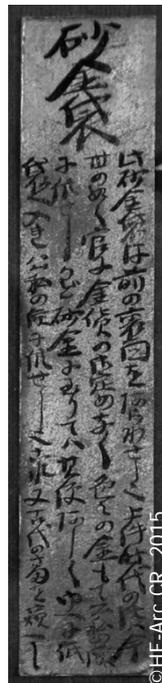
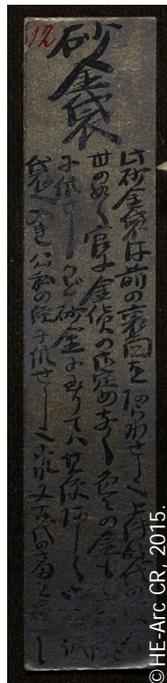
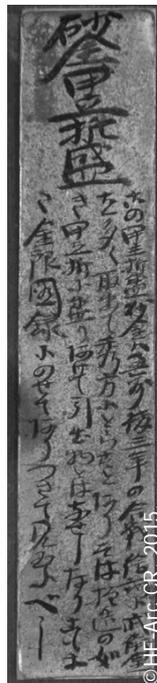
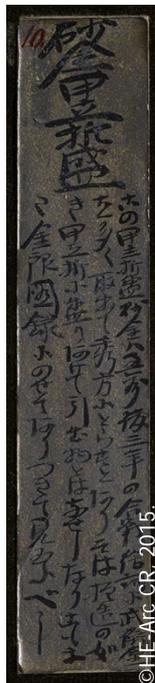
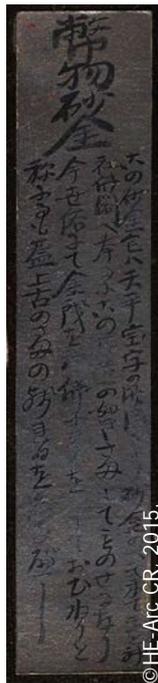


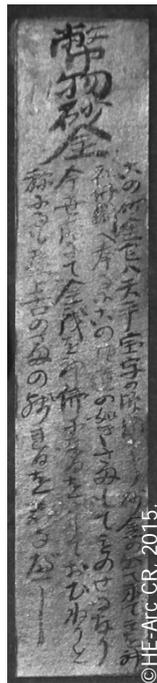
Figure 222 : Etiquette n°10 en lumière visible (gauche) et en IR (droite).

Figure 223 : Etiquette n°12 en lumière visible (gauche) et en IR (droite).

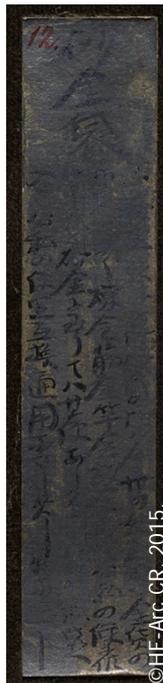
Figure 224 : Etiquette n°8 en lumière visible (gauche) et en IR (droite).



©HE-Arc CR, 2015.



©HE-Arc CR, 2015.



©HE-Arc CR, 2015.



©HE-Arc CR, 2015.

Figure 225: Etiquette en lumière visible (gauche) et en IR (droite).

Figure 226 : Etiquette n°12 en lumière visible (gauche) et en IR (droite).

## Annexe 11 : Test de nettoyage du ternissement sur les éprouvettes avec le « Pleco »

Des tests de nettoyage avec le pinceau électrolytique « Pleco » ont été effectués sur quelques éprouvettes avec Romain Jeanneret, conservateur-restauration d'objets scientifiques, techniques et horlogers et assistant au RA&D de la HE-Arc CR. Une synthèse de la définition des paramètres de traitement ainsi que les résultats obtenus sont présentés.

Les essais sont effectués sur une éprouvette sans encre (0.25 B 4), sur une éprouvette dont l'encre a été protégée avec du cyclododécane (0.25 B 11) et sur une éprouvette avec encre, mais sans protection (0.25 A 1).

Eprouvette : 0.25 B 4



Eprouvette 0.25 B 11



Eprouvette 0.25 A 1



Figure 227 : Aperçu des trois éprouvettes testées avec le Pleco.

Définition des paramètres de traitement pour l'éprouvette 0.25 B 4 (sans encre)

Voltammétrie linéaire cathodique jusqu'à -1.5V/CV (par rapport à électrode de référence Carbone vitreux),

Pics de réduction des sulfures d'argent à -1,2.

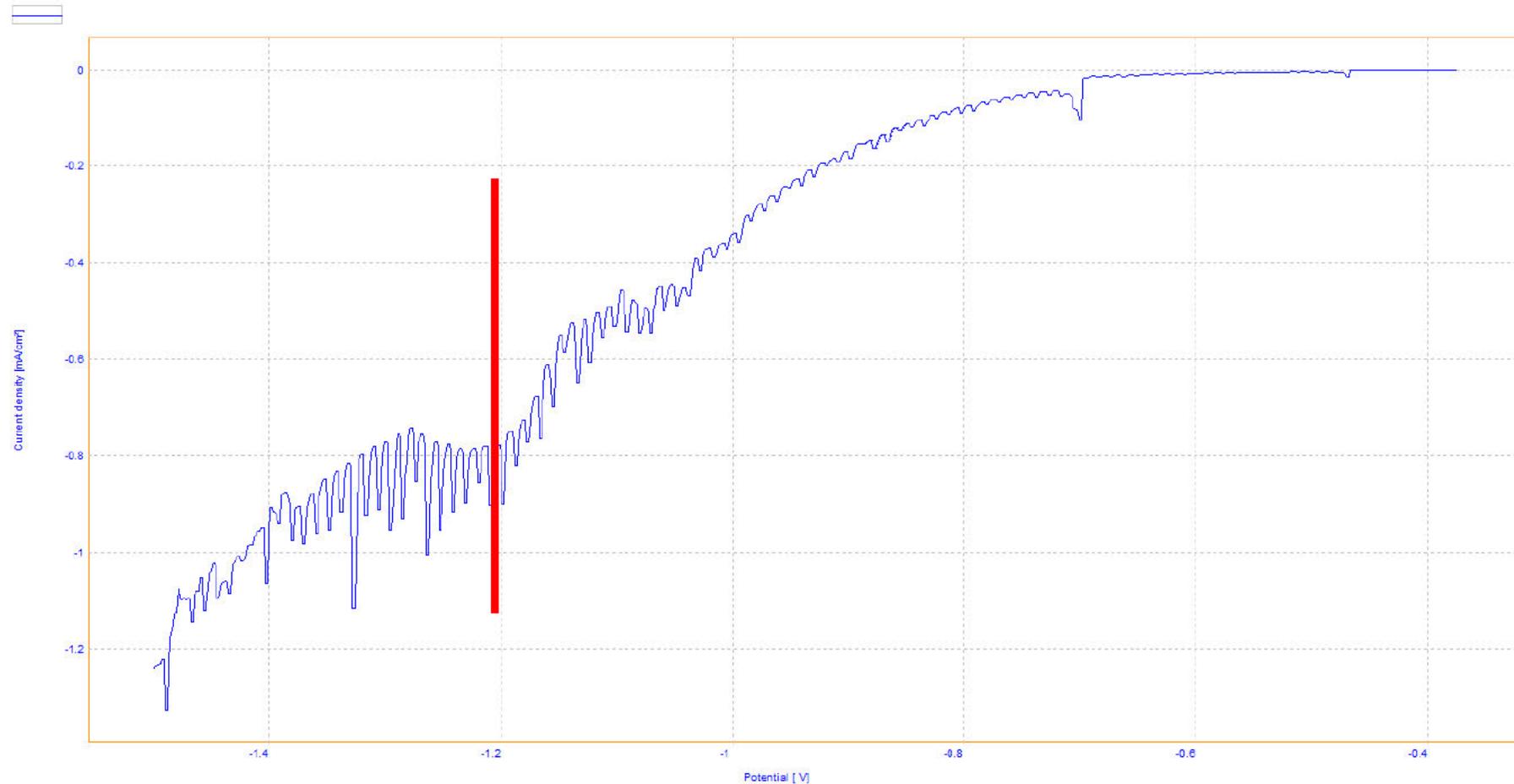


Figure 228 : Tracé voltamétrique sur l'éprouvette 0.25 B 4. Le trait rouge indique le pic de réduction des sulfures d'argent.

Chronoampérométrie -1,2V/CV de l'éprouvette 0.25 B 4 (sans encre)

Durée de réduction entre 20 et 30 secondes.

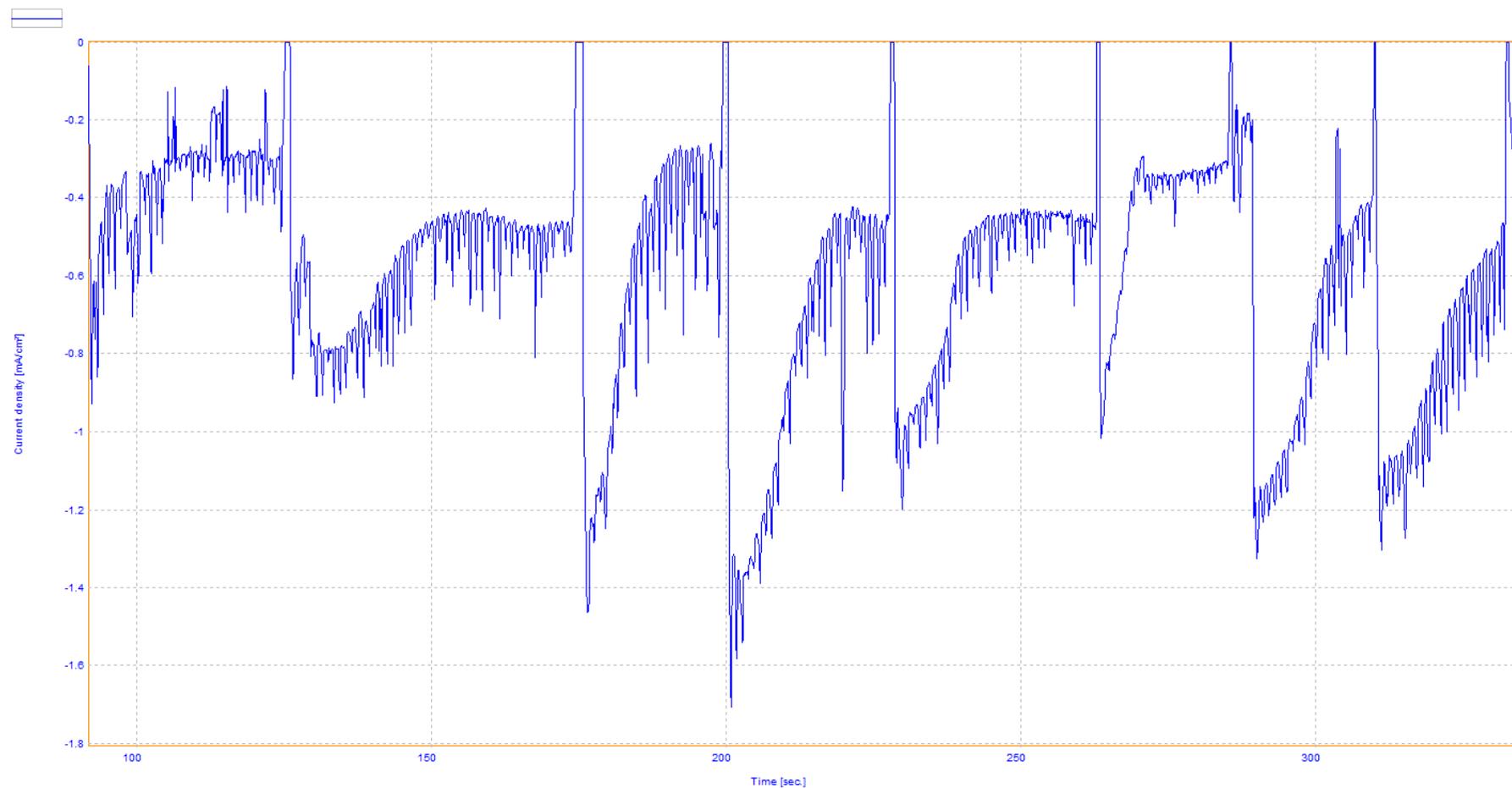


Figure 229 : Chronoampérométrie à -1.2 V/CV sur l'éprouvette 0.25 B 4.

Définition des paramètres de traitement pour l'éprouvette 0.25 B 11 (avec encre protégée)

Voltammétrie linéaire cathodique jusqu'à -1.5V/CV (par rapport à électrode de référence Carbone vitreux),

Pics de réduction des sulfures d'argent à -1,1V/CV.

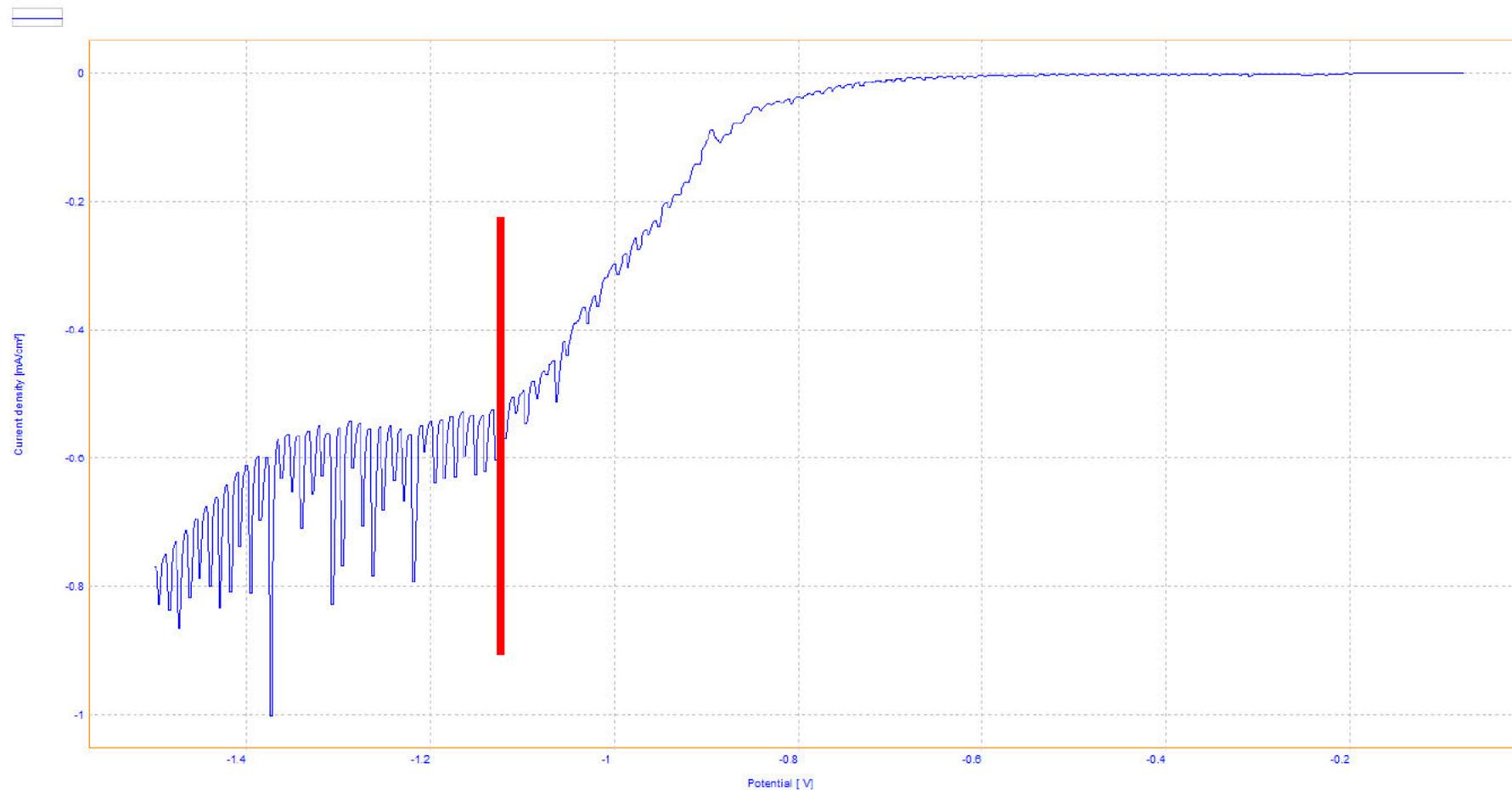


Figure 230 : Tracé voltamétrique sur l'éprouvette 0.25 B 11. Le trait rouge indique le pic de réduction des sulfures d'argent.

Chronoampérométrie -1,1V/CV de l'éprouvette 0.25 B 11 (avec encre protégée)

Durée de réduction entre 20 et 60 secondes.

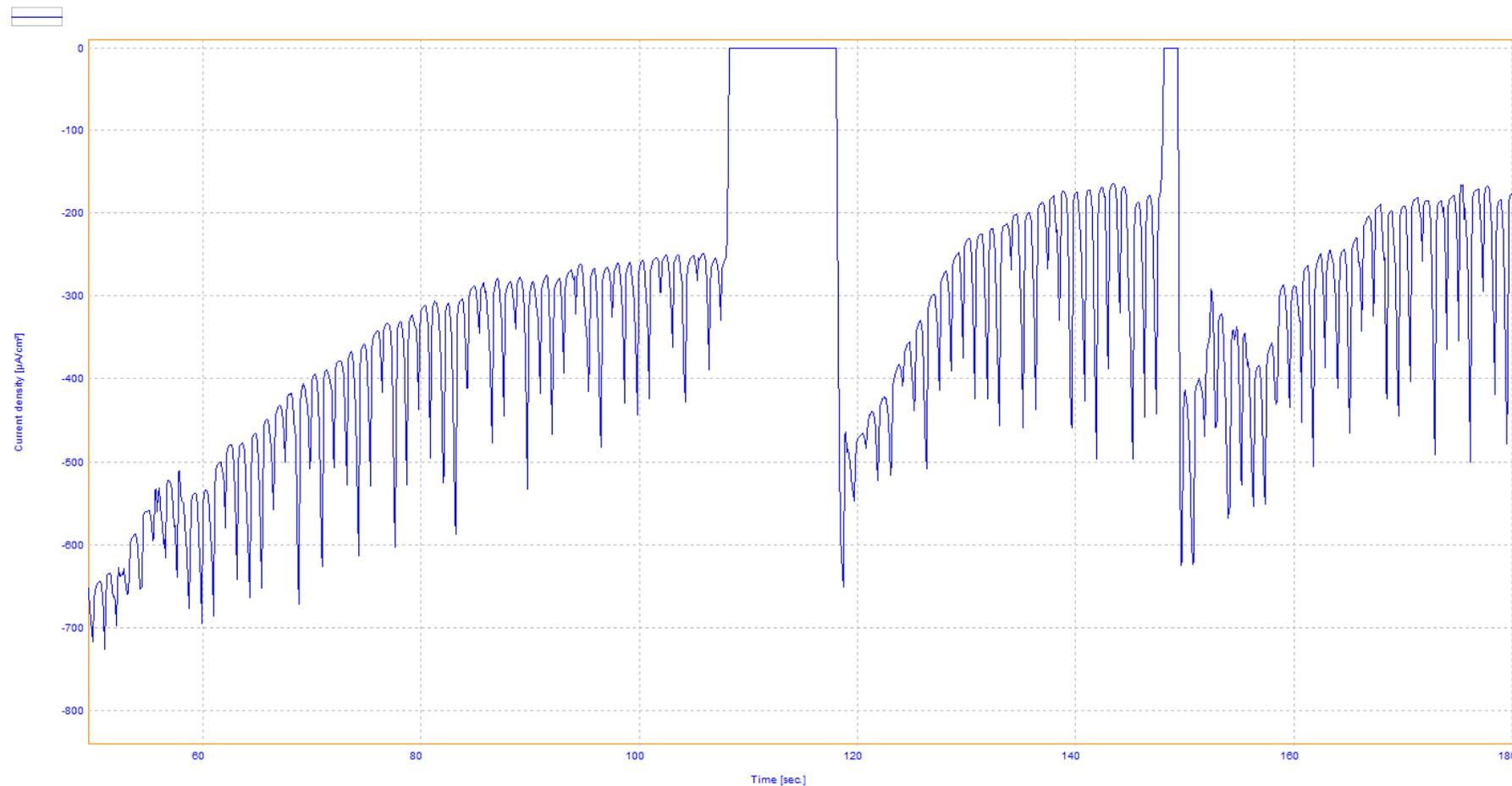


Figure 231 : Chronoampérométrie à -1.2 V/CV sur l'éprouvette 0.25 B 11.

Définition des paramètres de traitement pour l'éprouvette 0.25 A 1 (encre sans protection)

Voltammétrie linéaire cathodique jusqu'à -1.5V/CV (par rapport à électrode de référence Carbone vitreux),

Pics de réduction des sulfures d'argent à -1,3V/CV.

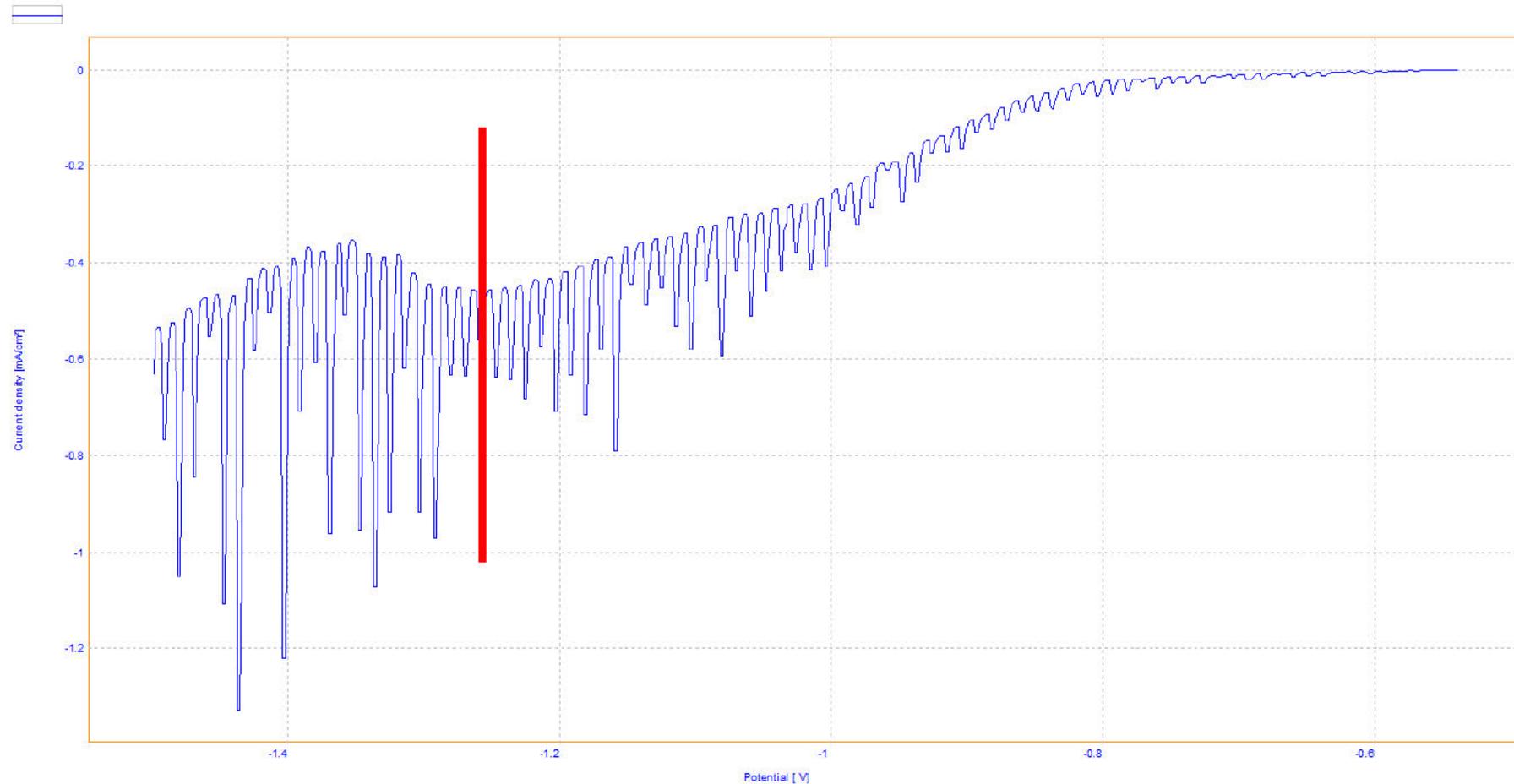


Figure 232 : Tracé voltamétrique sur l'éprouvette 0.25 A 1. Le trait rouge indique le pic de réduction des sulfures d'argent.

Chronoampérométrie -1,3V/CV de de l'éprouvette 0.25 A 1 (encre sans protection)

Durée de réduction entre 10 et 30 secondes.

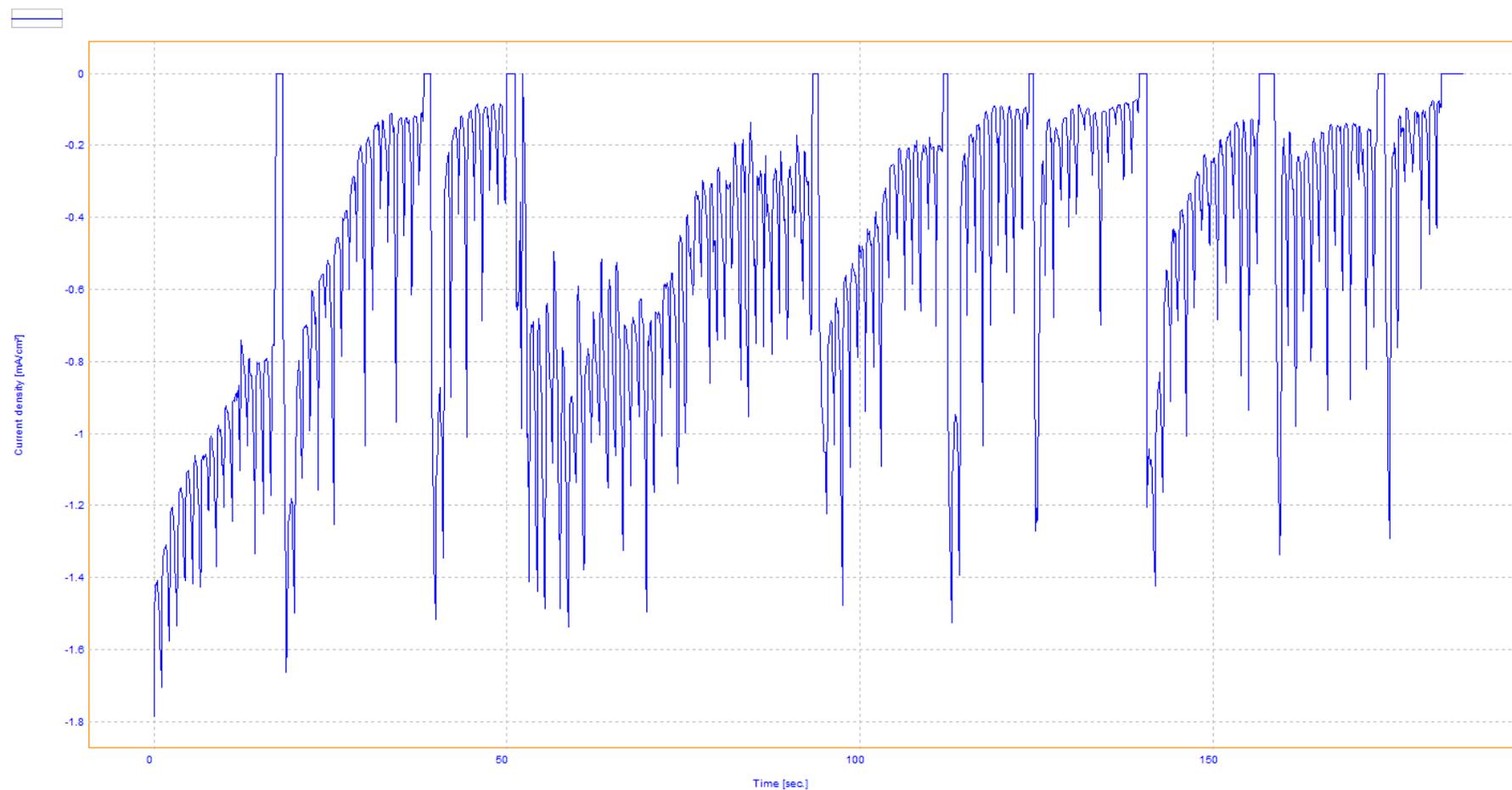


Figure 233 : Chronoampérométrie à -1.3 V/CV de l'éprouvette 0.25 B 1.

Résultats obtenu sur l'éprouvette :



Figure 234 : Présentation des différents résultats obtenus avec le Pleco sur les éprouvettes.

Observations :

- Retrait du ternissement
- Une fissure sur la feuille provoque une perte de contact électrique.
- Légère perte de métal
- Papier humide et légèrement gondolé
- Décollement de la feuille d'argent lorsque l'apport de liquide est trop important.
- Sans protection l'encre est solubilisée

Cette méthode de traitement est intéressante car elle est plus disponible et moins coûteuse qu'un traitement au plasma. Néanmoins, la difficulté d'isolation de l'encre rend l'opération délicate.

## Annexe 12 : Test de détermination d'une température maximale sécuritaire pour les éprouvettes en prévision du traitement au plasma d'hydrogène

Les températures de traitement au plasma d'hydrogène sont de l'ordre de 40 à 80°C pour les objets en argent. Ces températures peuvent entraîner des dommages sur le papier. Les recherches ont montré que le papier ne doit pas être exposé à des températures supérieures à 60-70°C. Afin d'observer l'effet de la température, les éprouvettes ont été soumises à différentes températures. Le but étant de définir une plage de température sécuritaire pour le papier pour le traitement au plasma.

### Procédure

Des tests d'exposition des éprouvettes à différentes températures dans une étuve ont été menés. Afin de juger le changement dimensionnel des éprouvettes, elles sont photographiées dans les mêmes conditions avant et après le test. De plus, la courbure initiale des éprouvettes est mesurée avec un pied à coulisse par rapport à une surface plate avant et après le test. De cette manière, les changements dimensionnels peuvent être comparés.

Deux paramètres ont été pris en compte pour ces tests soit la durée de l'expérience et la température à l'intérieur de l'étuve. La durée du test a été limitée à 15 minutes car le traitement par plasma est relativement rapide sur d'aussi fines couches de métal. Pour respecter les recommandations d'exposition du papier, les températures de tests n'excéderont pas 65°C. La température minimum est fixée à 50°C en raison de la courte durée du test.

Effet de la température de 50°C durant 15 minutes sur une éprouvette		
Côté A	Avant	
	Après	
Côté B	Avant	
	Après	

Tableau 16 : Effet de la température de 50°C sur la courbure d'une étiquette.

Ce premier test montre que l'éprouvette ne subit pratiquement aucune modification de sa courbure. La distance entre la surface plate et le coin droite du côté A de l'éprouvette est augmentée de 0.1mm, ce qui reste très minime.

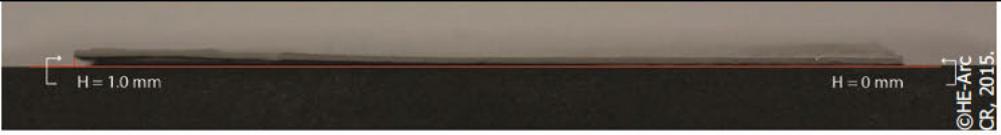
Effet de la température de 55°C durant 15 minutes sur une éprouvette		
Côté A	Avant	
	Après	
Côté B	Avant	
	Après	

Tableau 17 : Effet de la température de 55°C sur la courbure de l'éprouvette.

Les résultats de ce test indiquent que l'éprouvette subit une modification dimensionnelle après 15 minutes d'exposition à 55°C. Le maximum de différence de mesure est 0.6 mm.

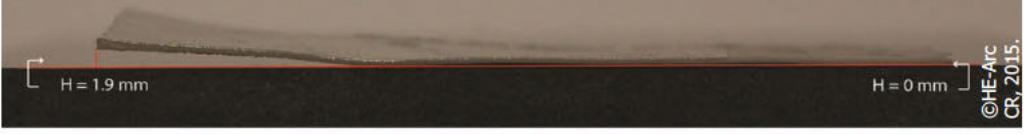
Effet de la température de 60°C durant 15 minutes sur une éprouvette		
Côté A	Avant	
	Après	
Côté B	Avant	
	Après	

Tableau 18 : Effet de la température de 60°C sur la courbure de l'éprouvette.

Le test révèle que l'éprouvette subit des modifications dimensionnelles lorsqu'elle est exposée dans l'étuve à 60°C durant 15 minutes. Le maximum de différence mesurée est de 0.9 mm.

Effet de la température de 65°C durant 15 minutes sur une éprouvette		
Côté A	Avant	
	Après	
Côté B	Avant	
	Après	

Tableau 19 : Effet de la température de 65°C sur la courbure de l'éprouvette.

Les résultats de ce test sont particuliers comparés aux deux précédents. En effet, l'éprouvette ne présente qu'une faible modification dimensionnelle de 0.2 mm lorsqu'elle est exposée à une température de 65°C.

#### Discussion

D'après les résultats de ces tests, il est difficile de tirer une donnée précise. En effet, des modifications plus importantes sont observées sur l'éprouvette exposée à 55°C que sur celle exposée à 65°C. Les éprouvettes ont été conservées dans les mêmes conditions climatiques avant et après le test. Il est possible que d'autres paramètres influencent des résultats notamment la courbure initiale de l'éprouvette. Ces modifications dimensionnelles sont réversibles par ré-humidification du papier par traitement en chambre humide où au travers d'une membrane de Gortex® humidifiée.

Ces tests ont révélé que la déformation dimensionnelle subie par l'éprouvette est de l'ordre du dixième de millimètre, soit relativement négligeable et de plus réversible. Dès lors, en prenant en compte les recommandations de la littérature et les résultats de ces tests, une température de 60 à 65°C est considérée comme acceptable pour un traitement de courte durée.

### Annexe 13 : Suivi des paramètres de traitement au plasma sur les éprouvettes

L'installation plasma du MNS enregistre environ toutes les dix secondes les données relatives aux paramètres de traitement. La lecture de ces données se fait par ordinateur. Voici ci-dessous la présentation complète des paramètres de traitement enregistrés lors de l'essai sur les huit éprouvettes.

Mess- Lauf Plasma 1623 ##### P11623\_20150521  
 Papier mit Blattsilber\_Diplom Manon Rais

8 Proben aus Papier mit Blattsilber, ZT. mit  
 TC1 an A3, TC2 & TC3 in Glaskuppen  
 Start:14.24  
 Stop:14.28  
 Time

Débit d'hydrogène

Vide

Générateur haute fréquence

Température de l'objet

Sek.	Ar	H2	N2	CH4	Vak. Torr	Power Watt	P-Refll. Watt	Intens. Plasm	TC0	TC1 rot	TC2 blau	TC3 ge/gr	T-IR	TC4 Gas
2.4	0.001	1.386	0	0	0.185	0	0.376	0	-292.818	-608.4	-607.749	-607.615	0	-296.808
12	0.001	1.732	0	0	0.223	0	0.471	0	25.328	22.314	23.108	23.252	0	20.439
22	0.001	1.732	0	0	0.214	0	0.469	0	25.330	22.285	23.127	23.242	0	20.525
32	0.001	1.733	0	0	0.207	0	0.471	0	25.330	22.381	23.118	23.261	0	20.62
42	0.001	1.734	0	0	0.2	0	0.471	0	25.328	22.496	23.108	23.328	0	20.735
52	0.001	1.734	0	0	0.194	0	0.471	0	25.347	22.563	23.166	23.357	0	20.793
62	0.001	1.734	0	0	0.189	0	0.471	0	25.309	22.505	23.156	23.347	0	20.898
72	0.001	1.735	0	0	0.184	0	0.471	0	25.299	22.601	23.137	23.328	0	21.013
82	0.001	1.735	0	0	0.18	0	0.47	0	25.29	22.678	23.146	23.319	0	21.07
92	0.001	1.737	0	0	0.175	0	0.471	0	25.299	22.716	23.233	23.405	0	21.175
102	0.001	1.736	0	0	0.172	0	0.471	0	25.309	22.764	23.213	23.443	0	21.3
112	0.001	1.737	0	0	0.168	0	0.471	0	25.299	22.764	23.252	23.433	0	21.357
122	0.001	1.737	0	0	0.165	0	0.471	0	25.261	22.773	23.213	23.405	0	21.376
132	0.001	1.737	0	0	0.162	0	0.471	0	25.252	22.783	23.223	23.433	0	21.453
142	0.001	1.738	0	0	0.159	0	0.471	0	25.271	22.85	23.29	23.433	0	21.51
152	0.001	1.738	0	0	0.156	0	0.471	0	25.261	22.907	23.3	23.424	0	21.596
162	0.001	1.738	0	0	0.154	0	0.471	0	25.261	22.878	23.261	23.5	0	21.625
172	0.001	1.738	0	0	0.151	21.644	56.333	0	25.28	22.926	23.366	23.52	0	21.663
182	0.001	1.738	0	0	0.149	56.724	122.261	0	25.271	22.984	23.357	23.51	0	21.73
192	0.001	1.739	0	0	0.147	59.705	122.389	0	25.271	23.051	23.328	23.577	0	21.759
202	0.001	1.739	0	0	0.145	57.26	122.44	0	25.29	23.022	23.347	23.596	0	21.826
212	0.001	1.739	0	0	0.143	74.364	122.261	0	25.271	23.012	23.309	23.529	0	21.893
222	0.001	1.739	0	0	0.141	65.552	122.324	0	25.29	23.022	23.309	23.481	0	21.912
232	0.001	1.74	0	0	0.139	47.912	122.522	0	25.347	23.108	23.395	23.606	0	21.95
242	0.001	1.74	0	0	0.138	42.451	122.914	0	25.424	23.242	23.539	23.74	0	21.998
252	0.001	1.74	0	0	0.136	70.544	122.772	0	25.462	23.271	23.567	23.807	0	22.017
262	0.001	1.74	0	0	0.134	114.385	122.389	1.253	25.481	23.28	23.548	23.797	0	22.036
272	0.001	1.74	0	0	0.189	935.09	117.815	6.136	23.529	23.529	23.596	23.845	0	23.376
282	0.001	1.74	0	0	0.296	830.968	71.517	5.06	25.529	24.649	23.768	24.065	0	29.203
292	0.001	1.74	0	0	0.401	544.586	22.428	3.642	25.567	27.337	24.228	24.543	0	39.528
302	0.001	1.741	0	0	0.437	567.504	22.459	3.608	25.567	30.237	24.783	25.06	0	53.326
312	0.001	1.74	0	0	0.423	577.873	22.242	3.585	25.634	33.222	25.539	25.893	0	67.047
322	0.001	1.741	0	0	0.39	588.83	24.47	3.664	25.606	35.93	26.122	26.61	0	80.099
332	0.001	1.742	0	0	0.355	597.826	30.469	3.886	25.615	38.571	26.668	27.347	0	91.15
342	0.001	1.742	0	0	0.321	621.597	36.788	4.061	25.586	41.384	27.251	27.931	0	101.178
352	0.001	1.742	0	0	0.291	653.577	42.678	4.142	25.682	44.542	27.931	28.754	0	109.072
362	0.001	1.742	0	0	0.262	640.98	44.385	3.998	25.701	47.518	28.639	29.586	0	115.943
372	0.001	1.742	0	0	0.234	525.623	39.446	3.701	25.73	50.187	29.328	30.466	0	121.129

382	0.001	1.742	0	0	0.213	548.708	47.567	3.903	25.806	52.426	30.036	31.232	0	124.047
392	0.001	1.742	0	0	0.195	570.251	54.026	4.042	25.864	54.072	30.753	31.997	0	125.76
402	0.001	1.742	0	0	0.182	587.188	61.493	4.207	25.921	55.402	31.385	32.744	0	126.411
412	0.001	1.742	0	0	0.17	601.277	67.83	4.347	25.969	56.244	31.911	33.414	0	126.43
422	0.001	1.742	0	0	0.158	506.827	59.314	3.928	26.103	56.943	32.514	34.064	0	125.904
432	0.001	1.743	0	0	0.146	328.816	39.866	2.971	26.17	57.364	33.04	34.562	0	124.66
442	0.001	1.743	0	0	0.137	337.678	44.806	3.13	26.247	57.498	33.433	35.069	0	122.813
452	0.001	1.743	0	0	0.128	254.854	33.02	2.386	26.314	57.383	33.796	35.48	0	120.813
462	0.001	1.743	0	0	0.121	244.551	35.42	2.44	26.457	57.191	34.227	35.93	0	118.402
472	0.001	1.743	0	0	0.115	246.478	37.134	2.484	26.515	56.866	34.581	36.188	0	116.01
482	0.001	1.743	0	0	0.11	244.216	35.421	2.376	26.553	56.378	34.82	36.418	0	113.369
492	0.001	1.744	0	0	0.104	238.721	30.341	2.129	26.601	55.785	35.069	36.657	0	110.862
502	0.001	1.744	0	0	0.1	240.296	29.852	2.123	26.696	55.316	35.318	36.849	0	108.355
512	0.001	1.744	0	0	0.097	248.304	35.775	2.393	26.744	54.78	35.538	36.992	0	106.049
522	0.001	1.744	0	0	0.094	255.574	41.458	2.635	26.811	54.369	35.844	37.222	0	103.724
532	0	1.744	0	0	0.093	261.722	46.372	2.813	26.83	53.804	36.016	37.375	0	101.494
542	0.002	0.213	0	0	0.085	272.226	41.715	2.416	26.897	53.412	36.255	37.595	0	99.274
552	0.002	0.212	0	0	0.068	0	0.46	0	27.041	53.125	36.571	37.758	0	96.901
562	0.002	0.212	0.001	0.008	0.059	0	0.46	0	27.117	52.627	36.763	37.825	0	94.203
572	0.012	0.051	0.004	0.039	0.052	0	0.461	0	27.184	51.919	36.896	37.834	0	91.313
582	0.012	0.052	0.004	0.039	0.051	0	0.463	0	27.261	51.202	37.069	37.901	0	88.73
592	0.012	0.051	0.004	0.038	0.054	0	0.465	0	27.318	50.197	37.164	37.949	0	86.165
602	0.012	0.052	0.004	0.039	0.057	0	0.465	0	27.385	49.269	37.184	37.911	0	83.754
612	0.012	0.052	0.004	0.039	0.061	0	0.465	0	27.385	48.312	37.222	37.872	0	81.362
622	0.012	0.052	0.004	0.038	0.066	0	0.465	0	27.452	47.355	37.298	37.911	0	79.113
632	0.012	0.051	0.004	0.039	0.07	0	0.465	0	27.443	46.389	37.203	37.71	0	76.96
642	0.012	0.051	0.004	0.039	0.075	0	0.465	0	27.443	45.393	37.136	37.538	0	74.826
652	0.011	0.051	0.004	0.038	0.079	0	0.465	0	27.433	44.542	37.078	37.451	0	72.884
662	0.012	0.051	0.004	0.039	0.083	0	0.466	0	27.433	43.795	36.944	37.203	0	70.961

Fin du traitement

Figure 235 : Données enregistrées lors du traitement par plasma d'hydrogène des huit éprouvettes.

## Annexe 14 : Détails des résultats des tests de traitement au plasma d'hydrogène sur les éprouvettes

Les essais de réduction du ternissement de l'argent par plasma d'hydrogène ont été effectués sur huit éprouvettes avec et sans encre. Aucune différence n'a été observé entre les éprouvettes avec et sans encre. Dès lors, cette annexe se concentre uniquement sur les trois éprouvettes contenant de l'encre soit : 4.76 A 13, 0.25 B 15 et 4.76 B 11.

### 1. Résultats du traitement sur l'éprouvette 4.75 A 13

Après traitement, le ternissement de l'argent est réduit comme l'illustre les photographies ci-contre. La surface nettoyée est très homogène. La couche d'argent reste très brillante après le traitement.



Figure 236 : Epreuve 4.75 A 13 avant (gauche) et après (droite) traitement.

#### 1.1 Effet sur le papier

Au toucher, l'étiquette est légèrement plus rigide après le traitement. Visuellement, il n'est pas possible d'observer de modification dimensionnelle. La figure 237 ci-dessous montre tout de même une légère modification dimensionnelle dans la courbure du papier. La courbure de l'éprouvette est augmentée d'un maximum de 0.17 cm, ce qui est assez important comparé aux tests préliminaires.



Figure 237 : Courbure de l'éprouvette avant et après traitement.

Les photographies ci-contre (fig.238), illustrent que structurellement, les fibres ne présentent pas de modification.

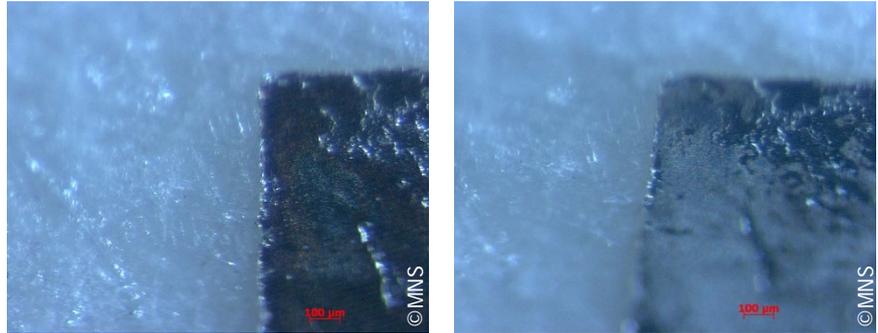


Figure 238 : Vue sous binoculaires de la structure des fibres des éprouvettes avant (gauche) et après (droite) traitement.

## 1.2 Effet sur l'encre

A l'œil nu, l'encre ne subit pas de dégradation. Les photographies ci-contre corroborent ces premières observations. Le ternissement est retiré et les contours de l'encre sont correctement conservés. L'image 239 présente une perte de matière au sein de l'encre avant le traitement qui est clairement mise en évidence après le traitement de réduction.

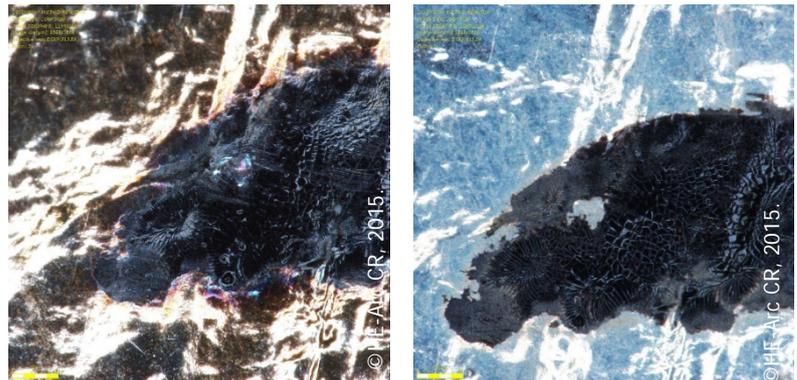


Figure 239 : Détail de l'encre avant (gauche) et après (droite) traitement.

### 1.3 Effet sur la feuille d'argent

La structure de la surface métallique de l'éprouvette traitée ainsi que sa composition ont été analysés par MEB-SDE et comparés avec l'éprouvette non traitée issue de la même feuille d'argent.

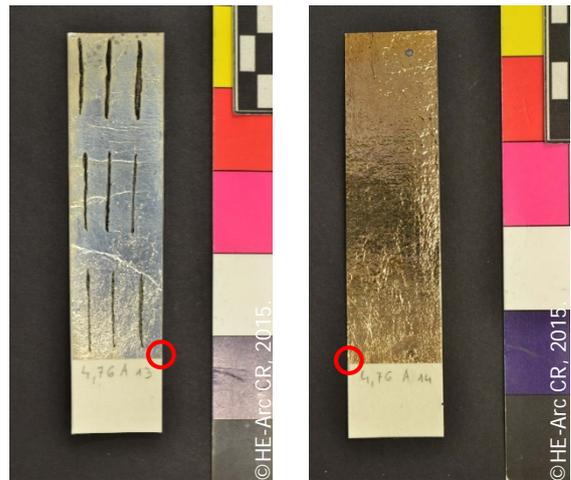


Figure 240 : Epreuve traitée 4.76 A 13 traitée et éprouvette non traitée par plasma 4.76 A 14. Les rondes rouges indiquent les zones d'observation et d'analyse MEB-SDE.

Les observations sous MEB dévoilent peu de différence entre l'éprouvette traitée et l'éprouvette non traitée (fig.241-242). La surface traitée dénote plus de petites zones d'excroissances blanches. Il s'agit de zones riches en excroissances de sulfures d'argent réduites.

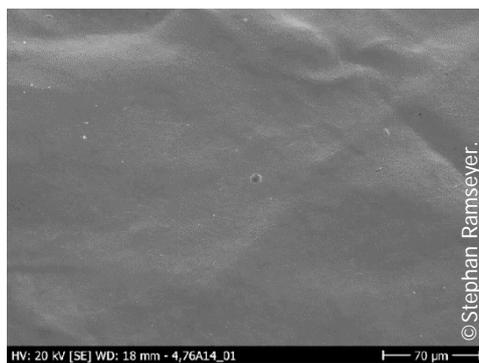


Figure 241 : Image en électrons secondaire de l'éprouvette **non-traitée** 4.76A14.

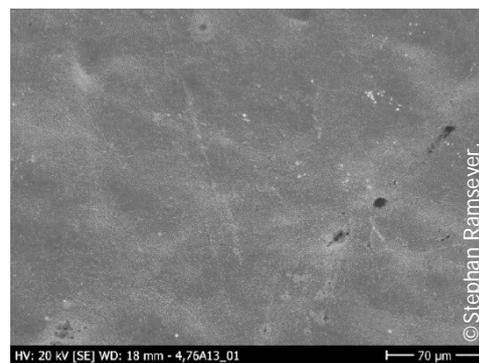


Figure 242 : Image en électrons secondaire de l'éprouvette **traitée** 4.76A13.

## Spectre SDE

Eprouvette non traitée : surface de l'éprouvette

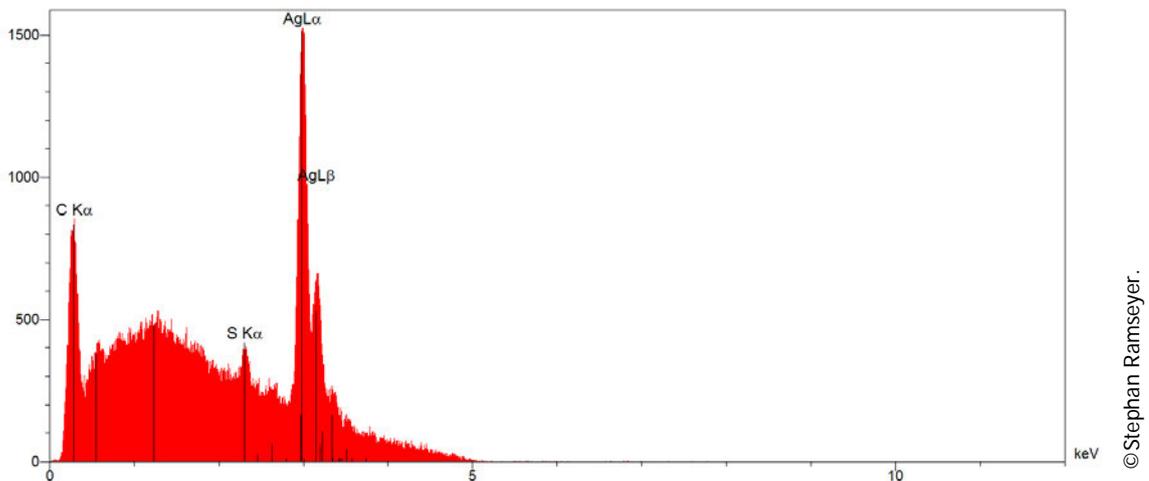


Figure 243 : Spectre de l'analyse en SDE sur la surface de l'éprouvette non traitée 4.765A14, 5kV.

Eprouvette traitée : Surface de l'éprouvette

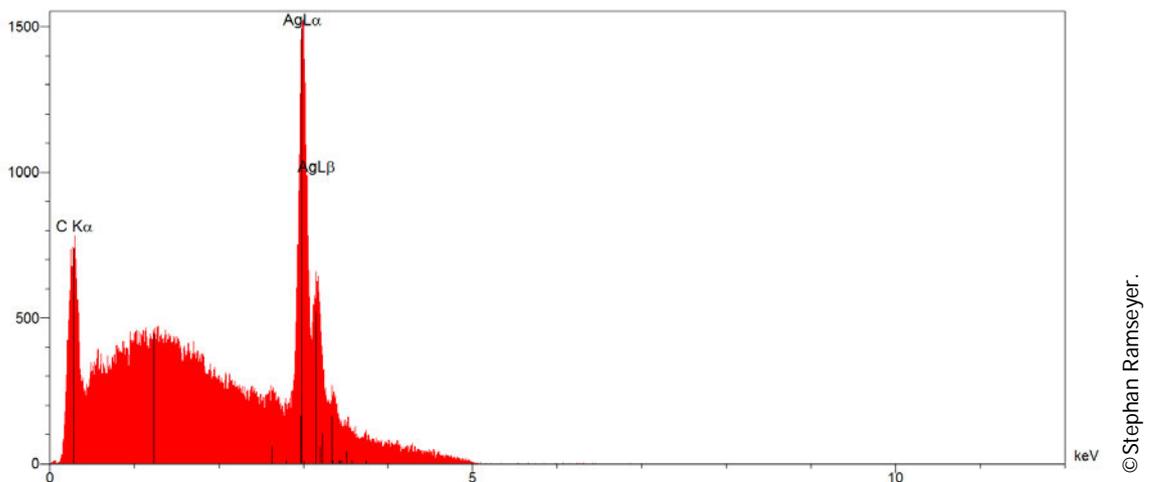


Figure 244 : Spectre de l'analyse en SDE sur la surface de l'éprouvette traitée 4.76A13, 5kV.

Les deux spectres SDE illustrent bien que l'éprouvette traitée ne présente plus de soufre sur sa surface après le traitement, alors que sur l'éprouvette traitée en contient dans sa composition (fig. 243-244). Avec les observations et analyses MEB-SDE, il s'avère que la structure de la feuille d'argent traitée et non traité sont relativement similaires. Ainsi, le plasma n'induit pas de modifications structurales. De plus, après le traitement, les sulfures d'argent sont réduits.

## 2. Résultats sur l'éprouvette 0.25 B 15

Par comparaison de l'éprouvette avant et après traitement, il est constaté que le ternissement de l'argent est réduit. Il semble néanmoins que certaines zones soient encore légèrement ternies, notamment sur le bord supérieur de l'étiquette. Certaines zones sont plus mates que d'autres, ce qui est lié à la réaction de réduction.

A l'œil nu, l'encre ne subit pas de dégradation. Au toucher, l'étiquette est légèrement moins souple après le traitement.



Figure 245 : Eprouvette 0.25 B 15 avant (gauche) et après (droite) traitement.

### 2.1 Effet sur le papier



Figure 246 : Courbure de l'éprouvette avant et après traitement au plasma.

Ces mesures prises avant et après le traitement par plasma indiquent que l'éprouvette subit une très faible modification dimensionnelle de 0.03 cm.

## 2.2 Effet sur l'encre

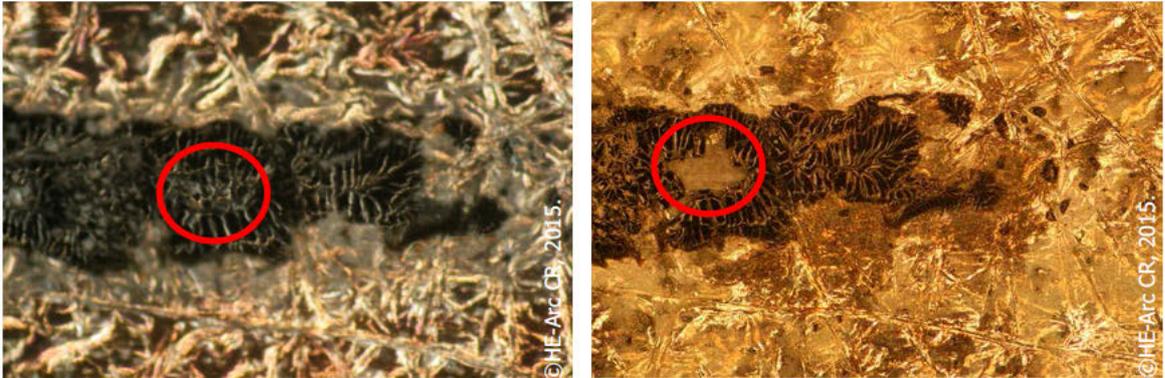


Figure 247 : Détail de l'encre avant (gauche) et après (droite) traitement. Les ronds rouges indiquent un changement au sein de l'encre. Grossissement 25X.

Ces deux photographies avant et après le traitement illustrent une perte de matière de l'encre sous forme d'écaillage (fig.247). Les conditions de traitement ainsi que la légère modification dimensionnelle du papier influencent le comportement de l'encre. Cette dernière forme un réseau d'écaillage qui subit un effet mécanique entraînant la perte d'écaille encrée.

## 2.3 Effet sur la feuille d'argent

La figure 248, illustre l'éprouvette 0.25 B 15 traitée qui a été comparée avec l'éprouvette 0.25 B 16 non traitée par MEB-SDE.

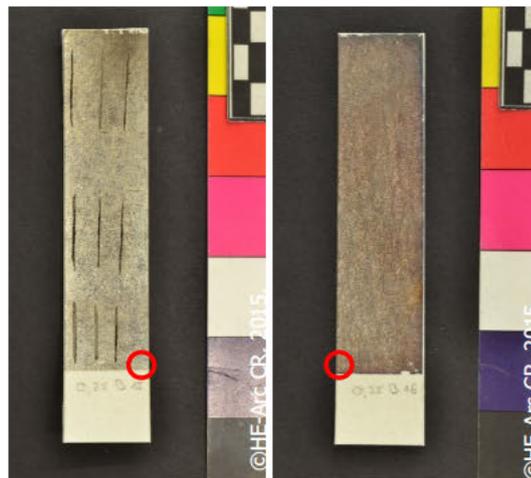


Figure 248 : Epreuve traitée 0.25 B 15 traitée et éprouvette non traitée par plasma 0.25 B 16. Les ronds rouges indiquent les zones d'observation et d'analyse MEB-SDE.

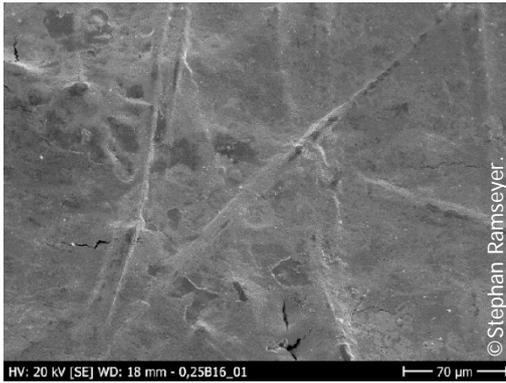


Figure 249 : Image en électrons secondaire de l'éprouvette **non-traitée** 0.25B16.

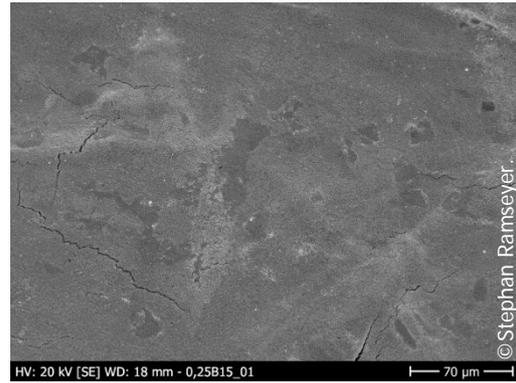


Figure 250 : Image en électrons secondaire de l'éprouvette **traitée** 0.25B15.

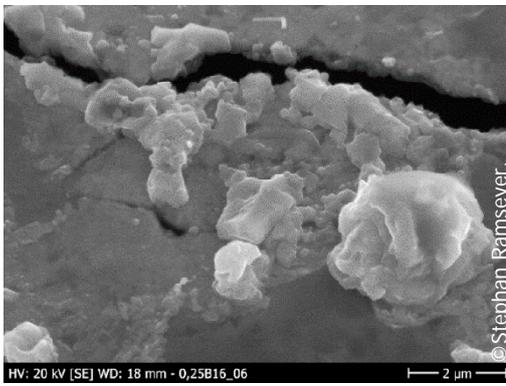


Figure 251 : Image en électrons secondaire de l'éprouvette **non-traitée** 0.25B16.

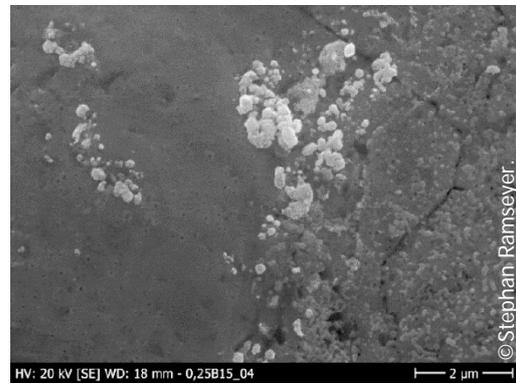
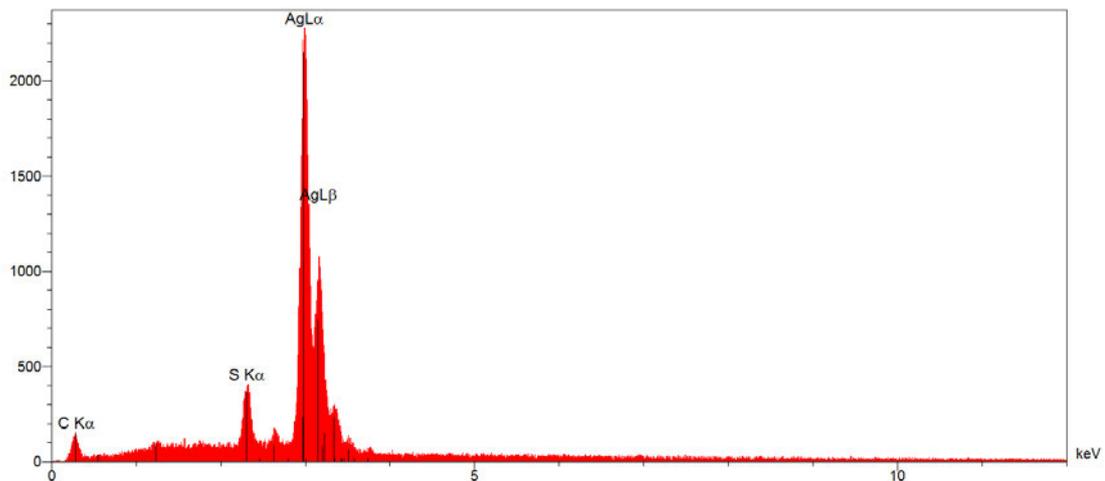


Figure 252 : Image en électrons secondaire de l'éprouvette **traitée** 0.25B15.

Par comparaison des figures 249 et 250, la structure de la feuille est relativement similaire : pas de changement n'est visible. Sur les deux images, la structure des fibres du papier sous-jacent à la feuille d'argent est identifiable. Les figures 251 et 252 présentent des excroissances de sulfures d'argent. Bien que l'échelle soit similaire, les tailles des excroissances ne sont pas identiques, leur comparaison es donc difficile.

## Spectre SDE

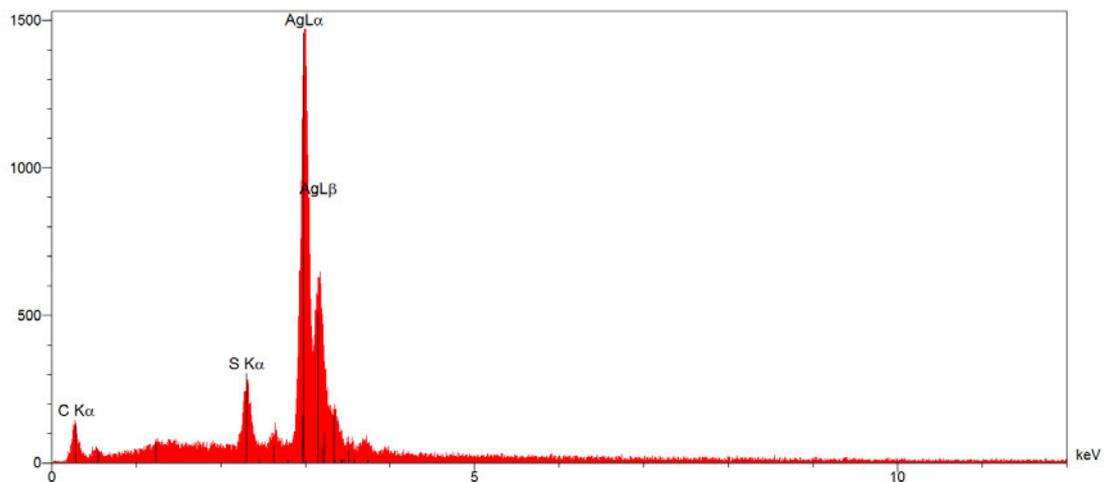
0.25 B 16 Eprouvette non traitée : excroissance blanche (SE)



© Stephan Ramseyer.

Figure 253 : Spectre de l'analyse en SDE sur une excroissance de l'éprouvette non traitée 0.25 B 15, 20kV.

0.25 B 15 Eprouvette traitée : excroissance blanche (SE)



© Stephan Ramseyer.

Figure 254 : Spectre de l'analyse en SDE sur une excroissance de l'éprouvette traitée 0.25 B 15, 20kV.

La comparaison entre les deux spectres est intéressante, car après traitement les sulfures d'argent restent présents dans les excroissances (Fig.253-254). Cela montre que dans ce cas, tous les sulfures ne sont pas retirés après le traitement par plasma.

### 3. Résultats sur l'éprouvette 4.75 B 11

Par comparaison de l'éprouvette avant et après traitement, il est à nouveau constaté que le ternissement de l'argent est réduit.

A l'œil nu, l'encre ne subit pas de dégradation. Il est intéressant l'observer que malgré le ternissement sur l'encre, elle reste visible après la réduction. Au toucher, l'étiquette est légèrement moins souple après le traitement.

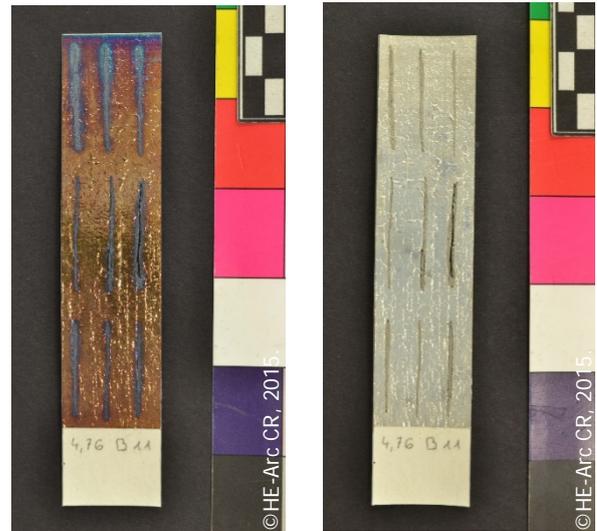


Figure 255 : Eprouvette 4.76 B 11 avant (gauche) et après (droite) traitement au plasma.

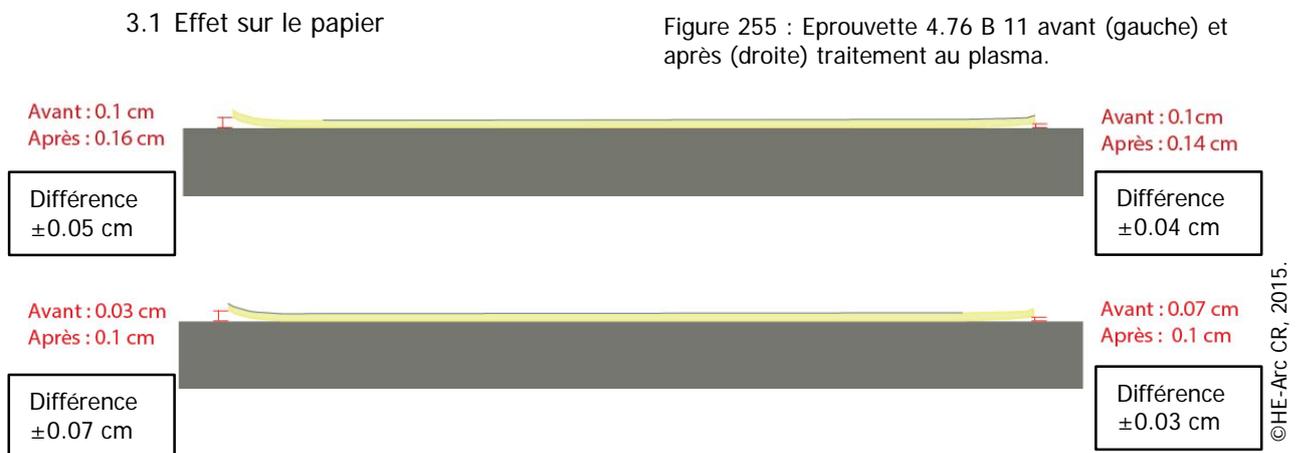


Figure 256 : Courbure de l'éprouvette avant et après traitement au plasma.

L'étiquette subit une modification dimensionnelle de 0.07 cm au maximum. Toutefois, comme l'illustre les figures 289 ci-dessous, la structure du papier ne semble pas être modifiée par le traitement.

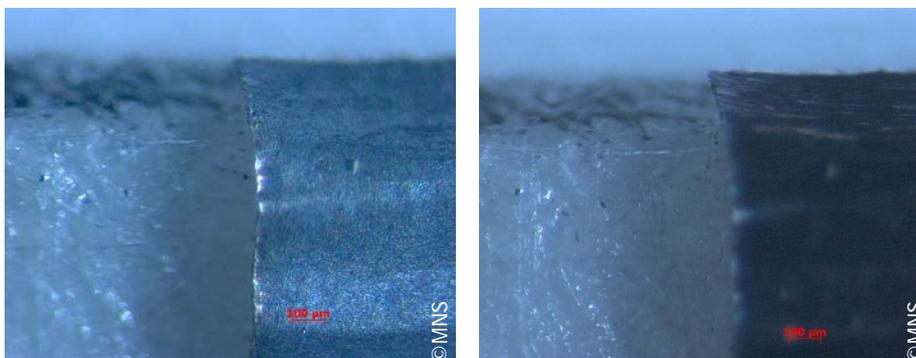


Figure 257 : Vue sous binoculaires de la structure des fibres des éprouvettes avant (gauche) et après (droite) traitement.

### 3.2 Effet sur l'encre

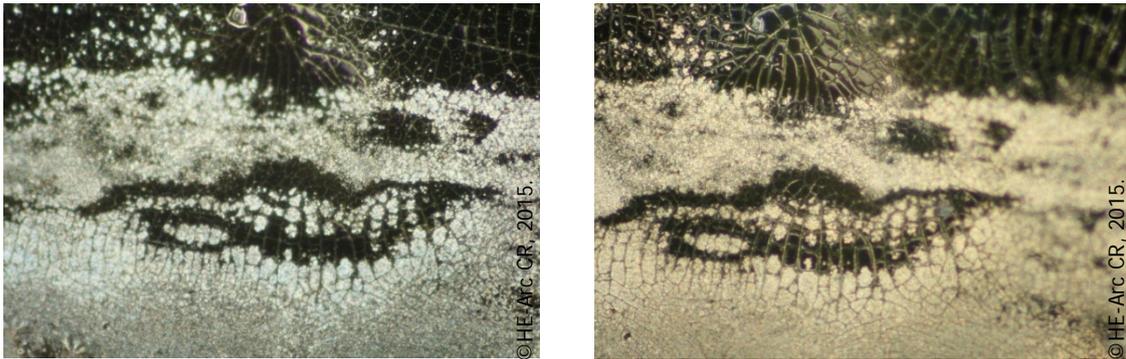


Figure 258 : Détail dans l'encre avant (gauche) et après (droite) traitement. Grossissement 25X.

Les agrandissements de l'encre ci-dessus montrent qu'elle ne présente pas de perte de matière. Les zones grises sur l'image de gauche correspondent à du ternissement qui s'est développé sur l'encre. Après le traitement, la couleur sur ces zones est modifiée et bien qu'il y avait du ternissement sur ces zones ; elles restent discernables.

### 3.3 Effet sur la feuille d'argent

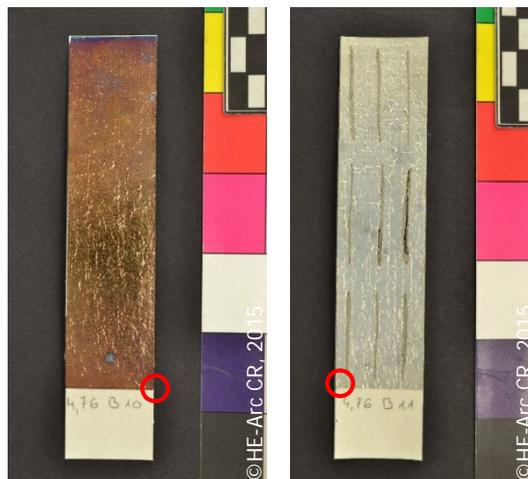


Figure 259 : Epreuve traitée 4.76 B 10 non traitée et éprouvette traitée par plasma 4.76 B 11. Les rondes rouges indiquent les zones d'observation et d'analyse MEB-SDE.

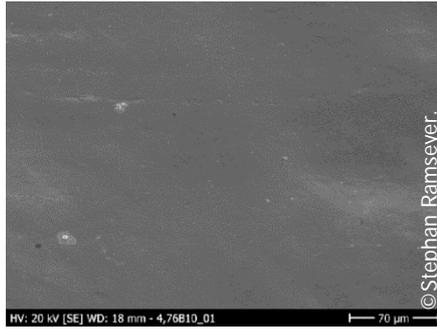


Figure 260: Image en électrons secondaire de l'éprouvette **non-traitée** 4.76B10.



Figure 261 : Image en électrons secondaire de l'éprouvette **traitée** 4.76B11.

Les deux figures présentent peu de différences dans la structure de la feuille d'argent.

La comparaison entre deux spectres indique que le soufre est retiré de la surface après le traitement.

### Spectre SDE

4.76 B 10 Eprouvette non traitée : surface

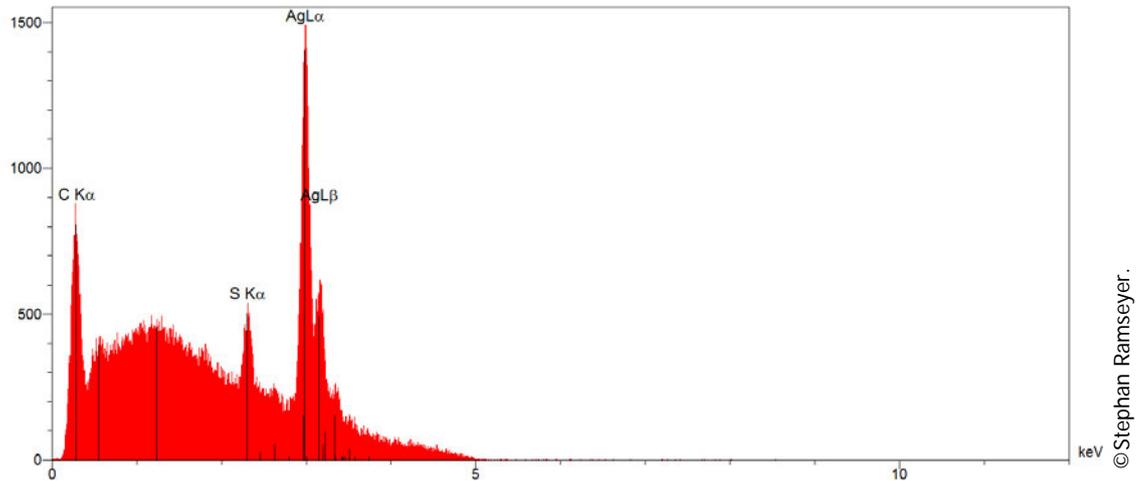


Figure 262 : Spectre de l'analyse en SDE sur la surface de l'éprouvette non-traité 4.76 B 10, 5kV.

4.76 B 11 Eprouvette traitée : surface

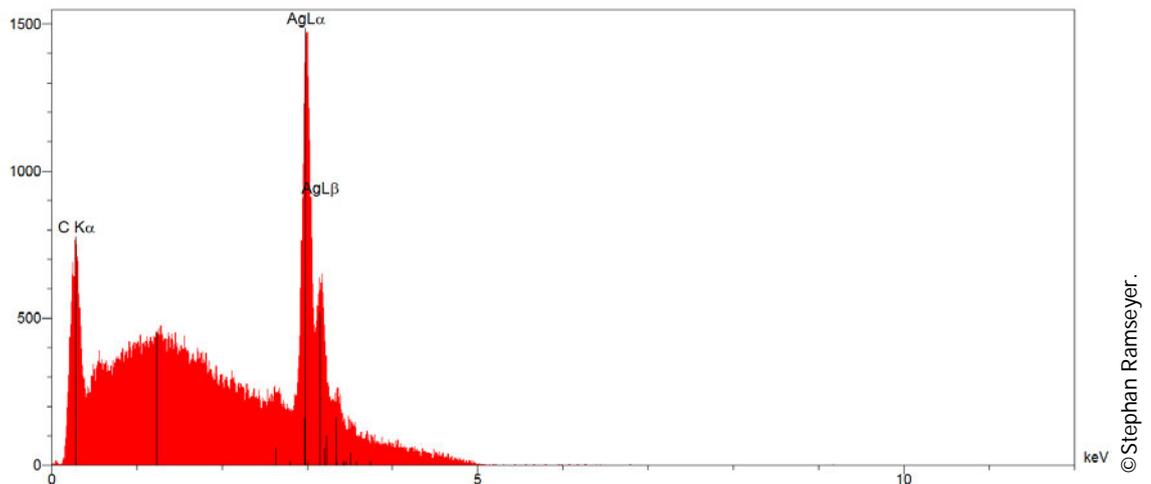


Figure 263 : Spectre de l'analyse en SDE sur la surface de l'éprouvette traité 4.76 B 11, 5kV.

## Annexe 15 : Test de protection de l'encre rouge de l'étiquette durant le traitement au plasma d'hydrogène

Le traitement de l'étiquette par plasma d'hydrogène exige une protection du numéro inscrit à l'encre rouge sur l'étiquette. L'effet possible du plasma sur cette encre n'ayant été déterminé, sa protection est recommandée.

Grâce à la littérature et les conseils du Dr Schmidt-Ott, des systèmes de protection ont été cherchés. La solution qui paraît la plus adaptée est l'utilisation d'une résine qui peut être retirée du numéro après le traitement. La résine Castofix NA® est utilisée pour la protection des surfaces contre la chaleur dans le domaine de la bijouterie. Ainsi son efficacité sera testée sur deux éprouvettes durant un traitement par plasma. Les résines acryliques Paraloid sont également intéressantes car elles peuvent être appliquées très localement. Dans cette gamme de produit, le Paraloid B44 a été sélectionnée car sa température de transition vitreuse élevée soit à 60°C et le traitement au plasma n'excèdera pas cette température. Par différent test de solubilité, il a été mis en évidence que l'encre rouge est peu soluble dans l'acétate d'éthyle. Ce solvant est donc mélangé au Paraloid B44. Les protections suivantes ont été appliquées sur l'encre noire de deux éprouvettes qui ont été ensuite traitées au plasma par Katharina Schmidt-Ott:

- Couche de résine Paraloid B44 à 20% dans l'acétate d'éthyle
- Couche de résine Castofix NA®<sup>190</sup>
- Plaque de verre

Protection	Application localisée sur l'encre	Protection lors traitement	Retrait de la protection	Synthèse
Paraloid B44	Oui, mais l'application locale reste difficile	Oui	Retrait progressif avec l'acétate d'éthyle sans perte d'encre <sup>191</sup> .	Applicable
Castofix NA®	Non	Oui	Perte importante de la feuille d'argent de 0.25µ.	Non applicable
Plaque de verre	Non	Non, la réduction s'effectue sous la plaque	Retrait facile	Non applicable

Tableau 20 : Choix d'un système de protection de l'encre.

Il a ainsi été décidé de recouvrir le numéro rouge de l'étiquette d'une couche de Paraloid B44.

<sup>190</sup> Par contrainte de temps, la résine appliquée sur l'éprouvette n'était pas assez sèche. Dès lors ces résultats inclus dans le tableau 5 auraient pu être différents si une résine sèche de Castofix NA avait été appliquée.

<sup>191</sup> Une partie de l'encre rouge d'une étiquette a été recouvert de Paraloid B44 à 20 % acétate d'éthyle. Après séchage, cette protection a été retirée progressivement au coton badigeon humidifié à l'acétate d'éthyle de cette manière l'encre rouge n'est pas solubilisée et la protection est retirée.

## Annexe 16 : Suivi des paramètres de traitement durant le traitement au plasma d'hydrogène sur l'étiquette

Voici les paramètres de traitement enregistrés durant le traitement par plasma d'hydrogène de l'étiquette de la collection.

Mess- Lauf Plasma ##### p1628\_20150612

Originaletikette Tusche auf Blattsilber auf Papier (Museum der Kulturen Basel) ,Masterarbeit Manon Rais

TC1 an Probeobjekt , Tc2 & TC3 in Glaskuppen  
 Start:13:45:30  
 Stop:13:46:00  
 Time

Sek.	Ar	I/h	H2	I/h	N2	I/h	CH4	I/h	Vak. Torr	Power Watt	P-Ref. Watt	Intens. Plasm	TC0	TC1 rot	TC2 blau	TC3 ge/gr	T-IR	TC4 Gas
2.4	0.009	0.04	0.003	0.03	0.832	0	0.367	0	0.367	0	0.367	0	-291.469	-604.142	-604.515	-604.553	0	-294.215
12	0.011	0.049	0.004	0.038	1.04	0	0.459	0	0.459	0	0.459	0	27.05	27.481	26.974	26.936	0	23.194
22	0.011	0.051	0.004	0.038	1.04	0	0.459	0	0.459	0	0.459	0	27.098	27.433	26.773	26.744	0	22.735
32	0.011	0.048	0.004	0.037	1.04	0	0.459	0	0.459	0	0.459	0	27.098	27.376	26.629	26.649	0	22.247
42	0.011	0.049	0.004	0.037	1.04	0	0.459	0	0.459	0	0.459	0	27.127	27.328	26.448	26.591	0	21.692
52	0.011	0.05	0.004	0.038	1.04	0	0.459	0	0.459	0	0.459	0	27.127	26.792	26.055	25.95	0	21.06
62	0.011	0.05	0.004	0.037	1.04	0	0.459	0	0.459	0	0.459	0	27.165	25.902	25.653	25.299	0	20.553
72	0.011	0.049	0.004	0.038	1.04	0	0.459	0	0.459	0	0.459	0	27.156	25.29	25.452	24.974	0	20.257
82	0.006	1.848	0.002	0.023	1.04	0	0.459	0	0.459	0	0.459	0	27.194	24.984	25.252	24.84	0	20.171
92	0.001	0.22	0	0	1.04	0	0.463	0	0.463	0	0.463	0	27.251	24.687	25.175	24.591	0	20.18
102	0.002	0.226	0.001	0	1.04	0	0.465	0	0.465	0	0.465	0	27.223	24.342	25.07	24.409	0	20.199
112	0.003	35.181	0.001	0.007	1.016	0	0.465	0	0.465	0	0.465	0	27.213	24.161	25.022	24.352	0	20.247
122	0.001	1.778	0	0	0.733	0	0.466	0	0.466	0	0.466	0	27.242	24.075	25.003	24.381	0	20.381
132	0.001	1.674	0	0	0.508	0	0.466	0	0.466	0	0.466	0	27.261	23.893	24.993	24.409	0	20.486
142	0.001	1.675	0	0	0.382	0	0.467	0	0.467	0	0.467	0	27.194	23.721	24.936	24.352	0	20.63
152	0.001	1.677	0	0	0.31	0	0.47	0	0.47	0	0.47	0	27.213	23.721	24.888	24.381	0	20.773
162	0.001	1.701	0	0	0.261	0	0.471	0	0.471	0	0.471	0	27.251	23.759	24.888	24.476	0	20.955
172	0.001	1.689	0	0	0.228	0	0.471	0	0.471	0	0.471	0	27.223	23.73	24.897	24.524	0	21.089
182	0.001	1.711	0	0	0.204	0	0.471	0	0.471	0	0.471	0	27.223	23.778	24.85	24.515	0	21.233
192	0.001	1.703	0	0	0.185	0	0.471	0	0.471	0	0.471	0	27.204	23.759	24.878	24.534	0	21.348
202	0.001	1.733	0	0	0.172	0	0.471	0	0.471	0	0.471	0	27.175	23.74	24.773	24.534	0	21.434
212	0.001	1.734	0	0	0.161	0	0.471	0	0.471	0	0.471	0	27.175	23.835	24.764	24.591	0	21.568
222	0.001	1.734	0	0	0.164	270.367	72.277	2.374	27.165	23.988	24.754	24.62	0	21.702				
232	0.001	1.715	0	0	0.2	647.949	94.195	5.968	27.165	25.108	24.821	25.252	0	24.256				
242	0.001	1.735	0	0	0.231	622.066	72.571	5.462	27.175	26.811	24.993	25.524	0	30.361				
252	0.001	1.736	0	0	0.238	624.931	56.795	4.294	27.194	29.433	25.242	27.692	0	37.672				
262	0.007	0.725	0.003	0.023	0.165	0	0.472	0	0.472	0	0.472	0	27.29	31.27	25.663	27.443	0	44.283
272	0.012	0.051	0.004	0.038	0.161	0	0.47	0	0.47	0	0.47	0	27.328	32.725	25.883	26.993	0	46.111
282	0.011	0.051	0.004	0.038	0.171	0	0.47	0	0.47	0	0.47	0	27.376	33.423	26.122	27.127	0	46.408
292	0.011	0.051	0.004	0.038	0.528	103.815	0.425	0	27.433	33.289	26.4	27.414	0	46.168				
302	0.011	0.051	0.004	0.038	1.04	0	0.447	0	0.447	0	0.447	0	27.462	31.854	26.811	27.72	0	45.891
312	0.011	0.051	0.004	0.038	1.04	0	0.447	0	0.447	0	0.447	0	27.491	31.519	27.242	28.046	0	45.652
322	0.011	0.05	0.004	0.037	1.04	0	0.447	0	0.447	0	0.447	0	27.51	31.5	27.672	28.351	0	45.355
332	0.011	0.051	0.004	0.037	1.04	0	0.447	0	0.447	0	0.447	0	27.5	31.433	27.998	28.648	0	44.858

Début du traitement

Fin du traitement

Figure 264 : Suivi des paramètres de traitement plasma de l'étiquette.

© MNS, Katharina Schmidt-Ott

Annexe 17 : Liste des fournisseurs

Fournisseurs	Articles	Prix
Dauvet Paris 75007 Paris France	8 Feuilles de paillon d'argent (4.76 $\mu$ épaisseur). APAIL1AG2	66.0 Euro
DeLafée International SARL 2001 Neuchâtel Suisse	Livret de 25 feuilles d'argent transfert (0.25 $\mu$ épaisseur)	26.0 CHF
Papeterie Zumstein 4001 Bâle Suisse	Encre de Chine « A la pagode » Sennelier, 30 ml	6.90 CHF
Pharmacie de la gare SA 2000 Neuchâtel Suisse	Eau oxygénée (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), 120 ml	5.50 CHF
Schneitter SA 2000 Neuchâtel Suisse	Sulfure de potassium en poudre. 20 g	~20.0 CHF
Stouls Larson- JUHL SAS 91165 Champlan Cedex France	Kozo K35 : kozo papier japon 62 X 98 cm 18 g, pH 8 PAJAPJ2141	17.84 Euro (feuille pièce)
	Carte de montage sans réserve alcaline 102 X 152 cm, 0.5 mm BDARFB0001	4.87 Euro (feuille pièce)
	Poudre amidon de blé pot de 250 g SUWHSP7521	6.18 Euro

Tableau 21 : Fournisseurs du matériel employé pour réaliser les éprouvettes.

## Annexe 18 : Lien pour les fiches de données de sécurité

---

Cyclododécane :

<http://www.gpuc.fr/fichiers/fds/S436402.pdf>

Sulfure de potassium :

[http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/pages/fichecomplete.aspx?no\\_produit=187229](http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/pages/fichecomplete.aspx?no_produit=187229)