

**Caractérisation du champ de détection de l'appareil XRF :  
établissement d'une méthodologie pour la détection de fines  
couches métalliques**

Mémoire présenté par :  
Elodie Granget

Pour l'obtention du

Bachelor of Arts HES-SO en Conservation  
Objets archéologiques et ethnographiques

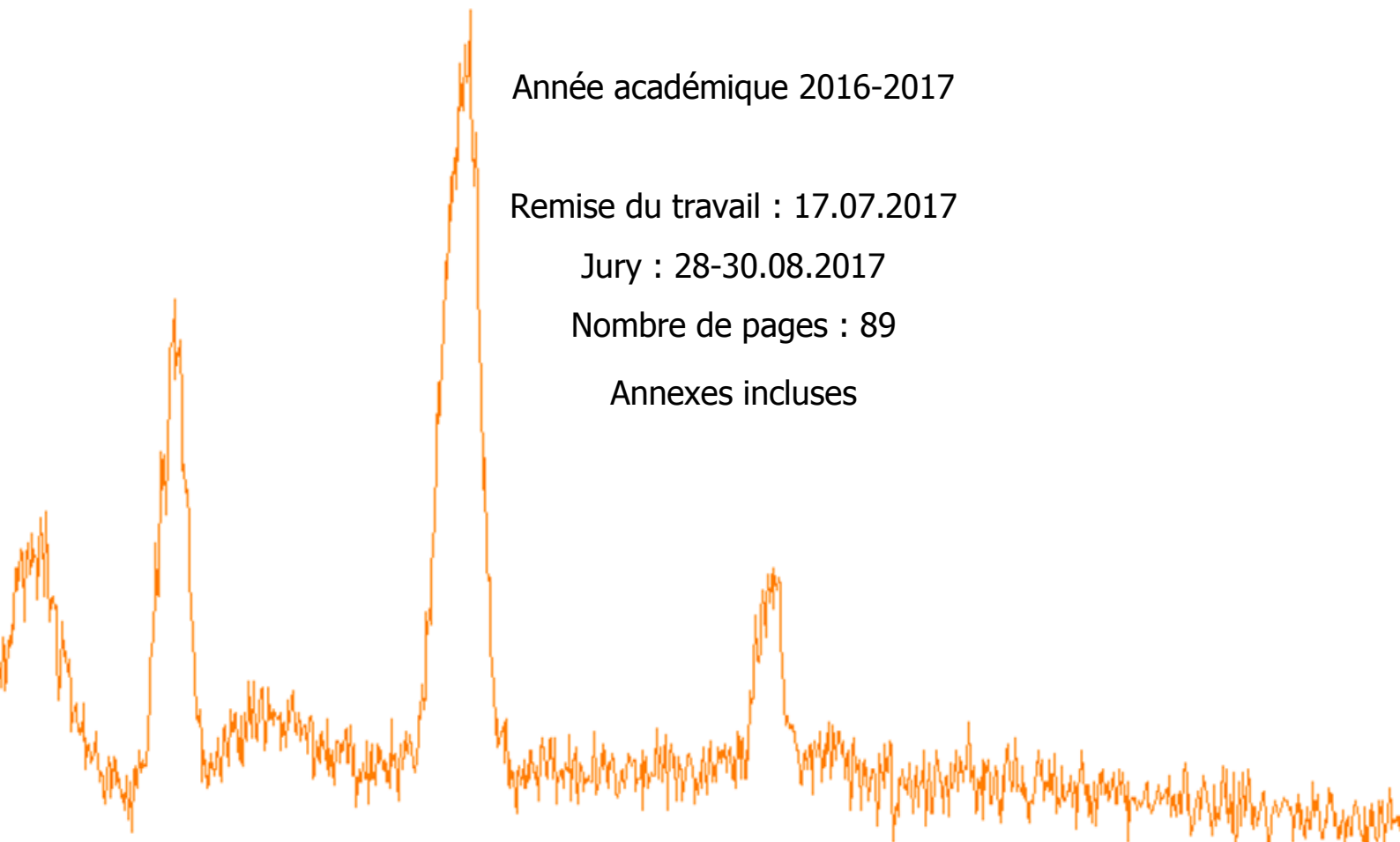
Année académique 2016-2017

Remise du travail : 17.07.2017

Jury : 28-30.08.2017

Nombre de pages : 89

Annexes incluses



*What was once gleaming  
Its purpose now lays hidden  
Beneath layers of rust*

*-Anonymous Haiku-*

# 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

*A l'issue de ce travail je tiens à remercier :*

*Le collège d'enseignants :*

*Monsieur le Professeur et Docteur Régis Bertholon, directeur de filière conservation-restauration à la He-arc,*

*Monsieur le Professeur Valentin Boissonnas,*

*Monsieur le Professeur Thierry Jacot,*

*Monsieur le Professeur Tobias Schenkel, référent sur ce projet,*

*Pour leurs conseils et critiques lors de la définition du sujet de Bachelor.*

*Madame la Professeure et Docteure Edith Joseph, chercheuse au sein de l'UR-arc CR et chargée d'enseignement, pour m'avoir encadrée, suivie sur ce projet et relu mon mémoire.*

*Docteure Laura Brambilla, c adjointe scientifique au sein de l'UR-arc CR, pour son aide lors des recherches bibliographiques sur le fer étamé et sa participation aux discussions du modèle d'échantillon.*

*Monsieur le professeur et Docteur Christian Degrigny,*

*Monsieur le Professeur François Goetz,*

*Monsieur Marc Dupayrat, spécialiste de la XRF,*

*Docteur Yves-Patrik Maillard, docteur en physique atomique,*

*Pour le temps qu'ils ont accordé à mes interrogations en rapport avec les calculs physique.*

*Monsieur Wegmüller, de Wegmüller et Fils SA, pour l'étamage d'échantillons et la visite de ses locaux.*

*Mes collègues de classe et des ateliers voisins, ma famille et mes amis pour avoir su être présents ou discrets lorsqu'il le fallait.*

*Not forgetting my friends who helped me translate the Abstract.*

# Table des matières

<b>Engagement.....</b>	<b>1</b>
<b>Remerciements.....</b>	<b>2</b>
<b>Table des matières.....</b>	<b>3</b>
<b>Résumé.....</b>	<b>5</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>6</b>
<b>Liste des caractères et glossaire.....</b>	<b>7</b>
<b>PARTIE I : Introduction.....</b>	<b>8</b>
1.    Problématique et contexte.....	9
2.    Fluorescence des rayons X.....	10
3.    Atténuation des Rayons X selon Beer-Lambert.....	15
4.    Matériau étudié : le fer étamé.....	17
<b>PARTIE II : Expérimentation.....</b>	<b>22</b>
5.    Matériel et méthode.....	23
6.    Résultats .....	27
7.    Discussion des résultats .....	37
<b>PARTIE III : Regard critique et perspectives.....</b>	<b>40</b>
8.    Différence entre le modèle d'échantillon et un objet archéologique réel .....	41
9.    Perspective de recherche : Semi-quantification du revêtement .....	43
10.   Conclusion générale.....	45
<b>PARTIE IV : Références et listes d'illustrations.....</b>	<b>46</b>
11.   Bibliographie référencée .....	47
12.   Bibliographie consultée.....	49
13.   Liste des figures .....	50
14.   Liste des tableaux .....	52
15.   Liste des graphiques.....	53
16.   Liste des spectres.....	54
<b>PARTIE V : Annexes.....</b>	<b>57</b>

<b>17.</b>	<b>Fiches d'échantillons.....</b>	<b>58</b>
<b>18.</b>	<b>Table des mesures XRF par échantillon .....</b>	<b>69</b>
<b>19.</b>	<b>Sélections de spectres XRF .....</b>	<b>70</b>
<b>20.</b>	<b>Annexes photographiques.....</b>	<b>80</b>

## Résumé

Ce travail de Bachelor avait pour but de comprendre les limites de la XRF pour la détection d'un revêtement d'étain dans le cas où une couche d'oxydes de fer recouvre ledit revêtement. Nous nous sommes en particulier concentrés sur l'influence de la couche d'oxydes de fer en listant les paramètres influents et en les observant séparément de manière expérimentale. Nos interrogations se sont principalement portées sur l'épaisseur d'oxydes qui définirait cette limite de détection.

Nous nous sommes basés sur la loi de Beer-Lambert, qui décrit l'atténuation de l'intensité d'un rayonnement électromagnétique (donc applicable à des rayons X) à travers un milieu en fonction de l'**épaisseur**, la **nature** et la **densité de ce milieu**. Il est dès lors apparu que l'épaisseur limite de détection varierait en fonction des deux autres facteurs.

Un lot d'échantillons créé pour mettre en évidence ces différents paramètres a permis de regrouper sur une seule lame une **gamme d'épaisseurs d'oxydes de fer** allant de la plus fine, où la détection de l'étain est possible, à la plus épaisse, où l'étain n'est plus détecté. En variant la nature et la densité des oxydes de fer, nous sommes non seulement parvenus à observer en fonction de ces différents paramètres la variation-limite de l'épaisseur d'oxydes de fer pour détecter le revêtement étamé, mais avons aussi relevé l'importance du choix des **réglages de l'appareil** comme étant fortement influent sur la définition-même de ce que l'on doit considérer comme un rayonnement X d'intensité trop faible pour être détecté. Ces échantillons n'ont pas permis de comparer les valeurs obtenues expérimentalement à celles prédites mathématiquement.

La comparaison entre nos échantillons modèles et la réalité d'un **objet archéologique** a cependant permis de relever différentes contraintes qui demandent de **réévaluer les différents paramètres** listés dans ce travail.

Pour finir, nous avons abordé un modèle possible pour la **semi-quantification** de l'épaisseur d'étain au travers d'une couche d'oxydes de fer qui seraient parfaitement caractérisés. Pour apporter des valeurs expérimentales à nos réflexions, nous avons alors créé un second modèle d'échantillon qui, bien qu'encore perfectible, a révélé des résultats encourageant la suite des recherches.

## Abstract

The aim of this Bachelor's thesis was to understand the limits of the XRF for the detection of a tin coat on a corroded iron artefact when an iron oxides layer covers the coating. We focused on the influence of the iron oxides' layer by listing the significant parameters and observing them separately through experiments. The research was mainly focused on the iron oxides' thickness that would define this limit of detection.

We have based our analysis on the Beer-Lambert law, which describes the electromagnetic radiation's intensity's attenuation (therefore applicable to X-rays) through a medium as a function of the **thickness, nature and density of this medium**. It hence became evident that the limiting thickness of detection would vary depending on the other two.

A samples batch specifically designed to demonstrate these different parameters allowed to have on a single plate a **range of iron oxides' thicknesses** ranging from the finest - where the detection of tin is possible - to the thickest -where tin is no longer detected. By changing the nature and the iron oxides' density, not only we managed to observe as a function of these different parameters the variation-limit of the iron oxides' thickness for the detection of the tin coating, but also noted the importance of choosing the **apparatus' settings** as being strongly significant for the definition of what one should consider as a too low intensity X-radiation to be detected. These samples did not allow us to compare the values experimentally obtained with those predicted mathematically.

The comparison between our mock-ups and the reality of an **archaeological object** however allowed to identify the different constraints requiring to **reevaluate the different parameters** listed in this work.

Finally, we discussed a possible model for the **semi-quantification** of tin thickness through a layer of iron oxides that would previously be well characterized. To proof our hypothesis, we created a second experimental sample model that, although still perfectible, gave us encouraging results for further investigations.



## Liste des caractères et glossaire

**$\mu$**  : « mu », coefficient d'atténuation linéique de l'intensité d'un rayonnement électromagnétique dans un milieu [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ]. Est défini en fonction de la nature des éléments composant ce milieu [Z] pour une énergie donnée.

**$\rho$**  : « rho », densité d'un matériau, [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

**e** : nombre d'Euler. Base du logarithme naturel.  $e = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{n}\right)^n \cong 2,71828$  <sup>1</sup>

**KeV** : Kiloélectronvolt. « L'électronvolt [eV] est l'énergie acquise par une charge élémentaire qui passe, dans le vide, d'un point à un autre ayant une différence de potentiel d'un volt.<sup>2</sup> »  $1 \text{ eV} = 1,602176 \times 10^{-19} \text{ joule [J]}$

**Bremsstrahlung** : Rayonnement de freinage ou rayonnement blanc<sup>3</sup>, c'est un spectre continu ou continuum créé par le ralentissement de charges électriques.

**Atténuation des rayons X** : perte d'intensité d'un faisceau de rayons X par différentes interactions avec la matière lors de son passage au travers de celle-ci.

**Milieu atténuant** : strates supérieures au revêtement métallique que l'on cherche à détecter, qui atténuent les rayons X

**Faisceau primaire** : Rayonnement émis par le tube à rayons-X

**Faisceau secondaire** : Rayonnement émis par l'échantillon après excitation

**Raie caractéristique** : Pic affiché sur le spectre d'émission et correspondant au niveau d'énergie de transition entre deux orbites d'un élément.

**Limite de détection = profondeur du champ de détection** : Désigne la profondeur à partir de laquelle, pour des paramètres de densité et de nature du milieu atténuant, la détection d'un revêtement métallique n'est plus possible par analyse XRF.

**Limite de résolution de spectre** : Désigne le point où, bien que l'intensité du faisceau soit encore suffisante pour qu'un élément soit détecté par l'appareil, le nombre de photons caractéristiques de cet élément est trop faible pour créer une raie distincte du rayonnement blanc sur le spectre. On dit alors que le **rapport signal sur bruit (signal/Noise ou S/N)** est mauvais.

**Rédox** : Abréviation pour désigner une réaction d'oxydoréduction dans laquelle se produit un transfert d'électrons. L'espèce chimique qui capte les électrons est appelée « oxydant » ; celle qui les cède, « réducteur ». Les oxydants et les réducteurs forment des couples rédox.

---

<sup>1</sup> CRM 2008, p.10

<sup>2</sup> CRM 2008, p.121

<sup>3</sup> Dupayrat, avril 2017

## **PARTIE I : Introduction**

## 1. Problématique et contexte

Ce mémoire de Bachelor of Arts en Conservation a été réalisé avec l'Unité de Recherche Arc Conservation-Restauration (UR-Arc CR), supervisé par Madame la Prof. Edith Joseph et avait pour enseignant référent Monsieur le Prof. Tobias Schenkel.

L'UR-Arc CR possède un appareil de Fluorescence de Rayons X (XRF) portable Niton® XL3t [©ThermoFisher Scientific]. Dans le cadre de différents projets de recherches, notamment le projet PluMBER, s'est posée la question de la possible utilisation de cet appareil dans la détection de revêtements métalliques et de leur quantification au travers de couches de corrosion ou d'autres dépôts. Ce mémoire permettra de poser les bases de cette problématique en tentant de répondre à la question spécifique suivante :

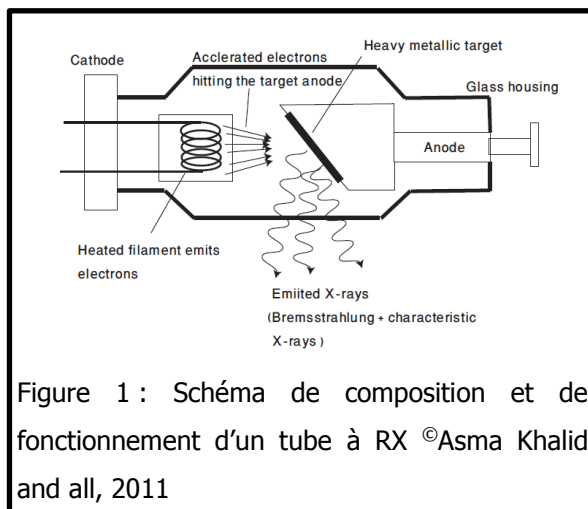
**« Peut-on détecter une couche d'étain sous des couches de corrosion ferreuse par analyse XRF sur un objet ferreux étamé corrodé ? Quels sont les paramètres propres à ces couches de corrosion qui définissent les limites de cette détection ? »**

Les objets ferreux étamés corrodés ont pendant longtemps été traités chimiquement pour retirer les produits de corrosion de surface alors que l'on ignorait la présence d'un revêtement. Cela a la plupart du temps causé la perte totale du revêtement, surtout dans le cas de l'utilisation d'agents complexants. Pour prévenir ces dommages irréversibles, une investigation préliminaire par radiographie X, couplée à une analyse élémentaire XRF, permet de rapidement et facilement identifier le revêtement et sa nature. La XRF est une technique d'analyse qui permet d'analyser un objet sur une faible épaisseur, le faisceau émis par la machine pénétrant dans une certaine mesure le milieu qui est ciblé. Sachant cela, il est judicieux de se demander si l'on dispose avec ce type d'appareillage de moyens suffisants pour détecter, voire quantifier, un revêtement métallique recouvert par la corrosion et les sédiments accumulés en surface, et ce sans avoir recours à la radiographie X. Cette technique est en effet très efficace pour détecter des revêtements métalliques, mais souvent onéreuse et demande une infrastructure à laquelle toutes les institutions ou musées n'ont pas facilement accès. La He-Arc possédant déjà un appareil portable XRF, il est important de se demander quelles sont les limites à cette détection et quels sont les paramètres influant sur celle-ci dans le cas où l'on se servirait uniquement de cette technique pour identifier et/ou quantifier un revêtement métallique. Le but final de ce travail est de définir la *profondeur du champ de détection* de l'appareil XRF dans le cas précis d'un revêtement étamé sur un objet ferreux corrodé. Pour ce faire, nous allons essayer de définir les paramètres liés aux couches de corrosion ferreuses présentes influant sur la *limite de détection* du revêtement étamé. Dans le cadre de ce mémoire, nous allons utiliser des oxydes de fer (goethite) réduits en poudre pour simuler les couches corrodées et préparer différents sets d'échantillons ferreux étamés et recouvert d'oxydes de fer compressés.

## 2. Fluorescence des rayons X

Nous allons aborder dans ce chapitre les concepts de base du fonctionnement de l'analyse par énergie dispersive de fluorescence des rayons X (EDXRF) ainsi que les différentes interactions entre photons et matière engendrant l'émission de rayons X. Ces différents aspects vont avoir un impact non négligeable sur le spectre d'émission que l'appareil XRF affichera et il est donc important de les connaître pour interpréter ce spectre avec pertinence.

### 2.1. Principe physique

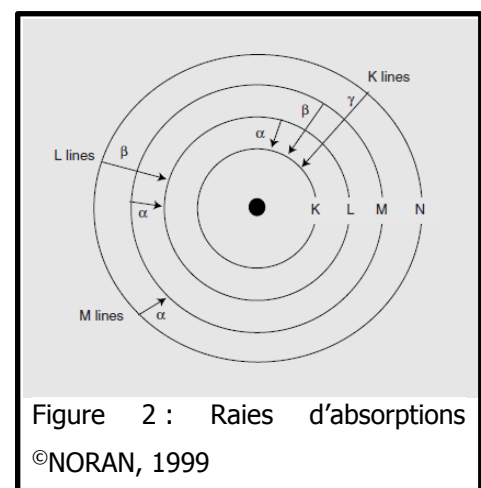


L'analyse élémentaire par fluorescence de rayons X, ou XRF, fonctionne selon le principe suivant : Un faisceau d'excitation primaire est généré par un tube à rayons X (Figure 1, ci-contre). Dans ce tube, un courant à haute tension accélère les électrons émis par une cathode qui vont percuter une cible, souvent une fenêtre métallique, du côté anodique du tube. On génère alors des rayons X par *Bremsstrahlung* ou *rayonnement de freinage* contenant quelques *raies caractéristiques* du métal de composition de l'anode.<sup>4</sup> Ce *faisceau*

*primaire* de photons est projeté sur la surface d'un échantillon à analyser. Les rayons X pénètrent alors la matière et interagissent avec elle. Il existe différents types d'interactions entre photons et matière.

#### L'effet Photoélectrique ou de fluorescence X

Lors de cette interaction, un électron des orbitales internes de l'atome est arraché, ce qui laisse l'atome excité (ou ionisé) et peu stable. Pour retrouver sa stabilité, l'atome ionisé fait redescendre un électron d'une orbitale supérieure et émet donc un rayon X (photon). Ces photons émis par la matière qui se désexcite se nomment rayonnement secondaire ou rayonnement de fluorescence X<sup>5</sup>. Il se trouve que chaque atome émet des photons d'énergies différentes, propres à la nature élémentaire de cet atome et à ses couches de transition. La probabilité qu'un photon arrache un électron à un atome augmente à mesure que l'énergie du photon est



<sup>4</sup> Asma Khalid, Aleena Tasneem Khan and Muhammad Sabieh Anwar, 2011 [en ligne]

<sup>5</sup> NORAN Instruments, 1999. p.12

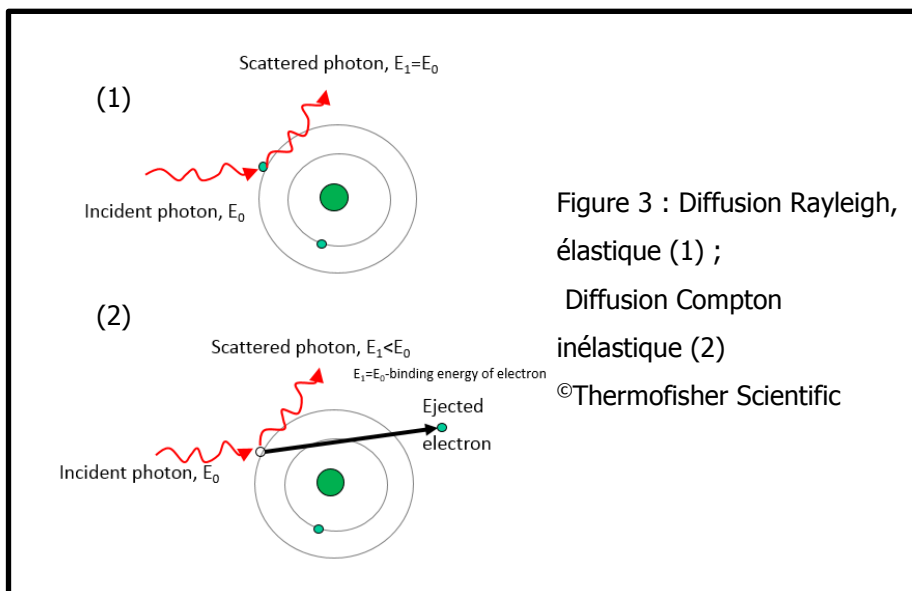
proche de l'énergie liant l'électron à cet atome<sup>6</sup>. Cette probabilité maximale correspond à la raie d'absorption d'une couche. Le nom des raies de fluorescence X est donné en fonction de la couche électronique d'où l'électron a été arraché (K, L, M) et de celle d'où provient l'électron qui prend sa place ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) (Figure 2, p.10).

### Electrons Auger

Il arrive parfois, lors de la désexcitation de l'atome, qu'à la place de l'émission d'un photon, l'énergie soit transmise à un autre électron qui est alors arraché. Cet électron émis est nommé électron Auger. Dans ce cas-là ce n'est donc pas un rayon X, mais bien un électron caractéristique de l'atome qui est émis. Même si les électrons Auger ne sont pas observables au cours d'une analyse XRF, ceux-ci peuvent néanmoins à leur tour exciter les atomes, et provoquer de nouvelles émissions de fluorescence X.

### Les rayons rétrodiffusés

On peut relever deux phénomènes qui amènent à la rétrodiffusion d'un rayon X. Le premier est la diffusion Rayleigh, qui est élastique (Figure 3.1, ci-dessous). Elle a lieu dans le cas où un photon est dévié en passant à proximité d'un électron. C'est un « choc » élastique puisque l'énergie cinétique est conservée. Dans un spectre XRF, les raies de diffusion Rayleigh proviennent souvent de l'échantillon<sup>7</sup>. Le second phénomène est l'effet Compton, ou diffusion Compton, qui correspond à un choc inélastique entre un photon et un électron libre d'un atome (Figure 3.2, ci-dessous). Cette interaction est inélastique car l'énergie cinétique du système n'est pas conservée<sup>8</sup>. Dans un spectre XRF, on observera des raies Compton provenant de l'échantillon et de la cible du tube à rayons X. Comme ce choc inélastique entraîne une perte d'énergie, on retrouvera ces raies à des niveaux d'énergies légèrement inférieurs aux raies de fluorescence X de l'élément correspondant<sup>9</sup>.



<sup>6</sup> NORAN Instruments, 1999. p.11-12

<sup>7</sup> Dupayrat, 2017

<sup>8</sup> Bauer, 2011

<sup>9</sup> Dupayrat, 2017

## 2.2. Contribution de l'appareil XRF au spectre final

L'analyse XRF se fait par excitation de la matière à l'aide d'un faisceau de photons X de faible longueur d'onde et forte énergie. Pour l'appareil Niton® XL3t que nous utilisons, le rayonnement atteint des longueurs d'onde d'un maximum de  $2,5 \cdot 10^{-5}$  microns, soit des énergies de 50KeV. Ce rayonnement est créé dans un tube à rayons X avec un filament d'argent (anode). Les photons créés vont alors exciter la matière et entre autres arracher des électrons des couches internes d'un atome, ce qui va libérer des photons caractéristiques lors de la désexcitation de l'atome. Le *faisceau secondaire*, contenant tous les photons émis par la matière désexcitée, est dirigé dans

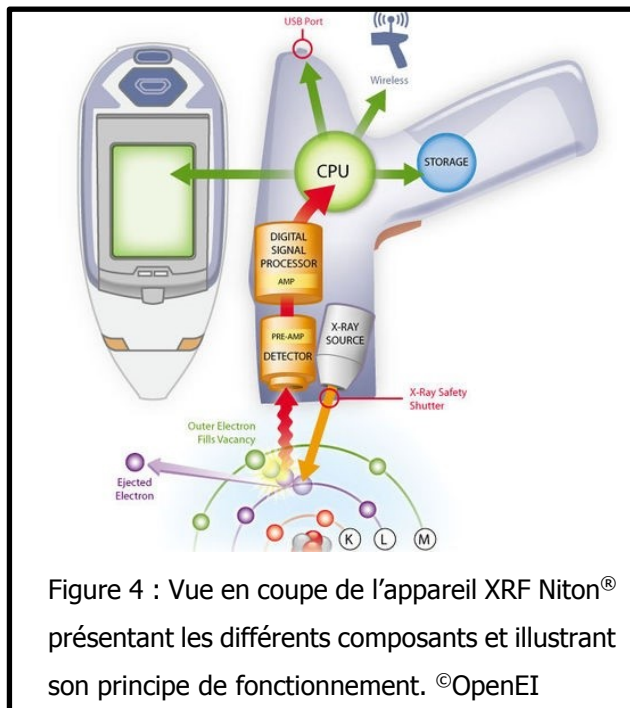


Figure 4 : Vue en coupe de l'appareil XRF Niton® présentant les différents composants et illustrant son principe de fonctionnement. ©OpenEI

toutes les directions et donc en partie vers la fenêtre d'un détecteur. Le détecteur est un monocristal de silicium et a pour fonction de transformer les impacts de photons reçus en impulsions électriques dirigées ensuite vers un analyseur multicanal permettant de traiter ces impulsions de manière numérique et de transcrire l'information sur forme de raies sur le spectre d'émission XRF. C'est le processeur qui enverra ces informations à la mémoire de l'appareil ou aux différents ordinateurs et écrans utilisés lors de l'analyse (Figure 4, ci-dessus).

Lors de la génération du faisceau de rayons X comme lors de la détection des rayons secondaires, les composants de l'appareil apportent leur contribution au spectre final obtenu. La contribution générée par le tube à rayons X lors du contact des électrons avec l'anode d'argent est dénommée *Bremsstrahlung* et est considérée comme étant le bruit de fond de l'appareil. On observe un spectre continu et quelques raies de fluorescence caractéristiques de l'argent (anode)<sup>10</sup>. De même la raie Compton de l'anode d'argent peut être observée sur le spectre (Figure 5, ci-dessous).

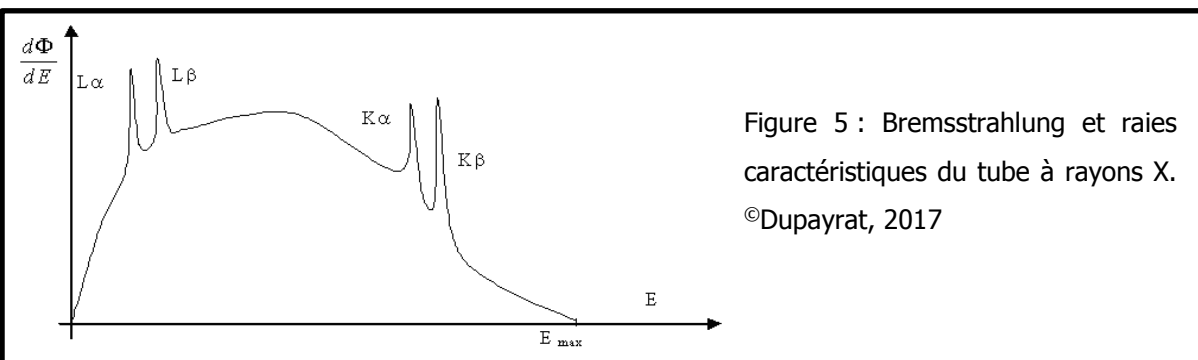
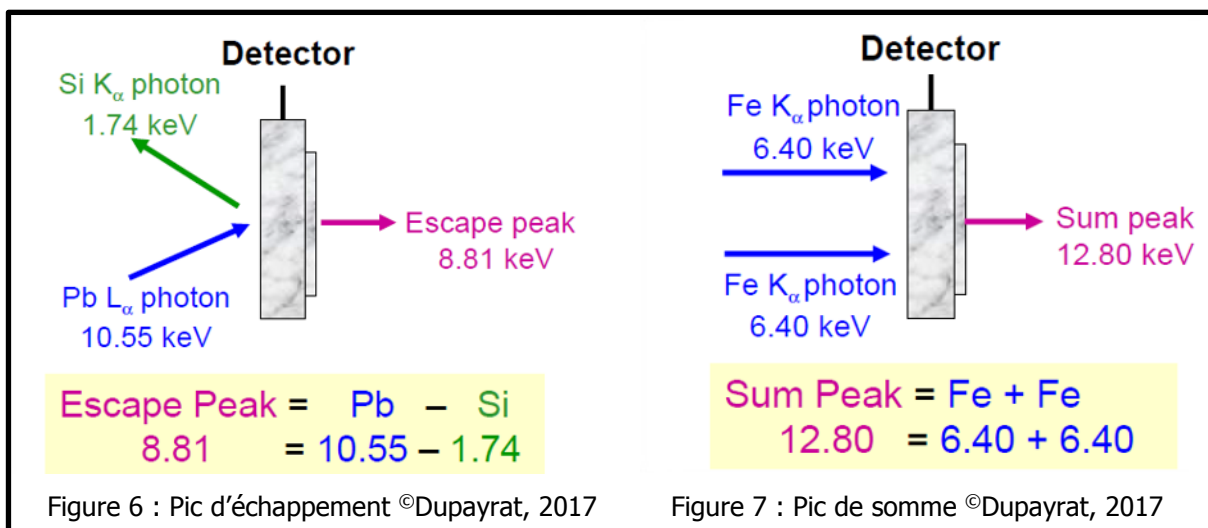


Figure 5 : Bremsstrahlung et raies caractéristiques du tube à rayons X. ©Dupayrat, 2017

<sup>10</sup> Dupayrat, 2017

D'autres phénomènes ayant lieu au contact du détecteur apportent leur contribution dans le spectre final. Le premier est une raie d'échappement (Figure 6, ci-dessous) qui survient lorsqu'un photon d'énergie suffisante excite le silicium présent dans le détecteur. Le détecteur envoie alors une impulsion électrique correspondant à l'énergie du photon incident moins l'énergie d'excitation du silicium. Le second est une raie de somme (Figure 7, ci-dessous), qui se produit lorsque deux photons viennent frapper le détecteur en même temps. Le détecteur envoie alors une impulsion correspondant à la somme des énergies des deux photons incidents<sup>11</sup>.



### 2.3. Différents modes d'analyse du Niton® XL3t

L'appareil XRF Niton® XL3t offre la possibilité d'adapter les modes de mesure en fonction de la nature de l'échantillon que l'on souhaite caractériser. Chaque mode utilise des niveaux d'énergie du faisceau primaire et des filtres différents.

Un filtre est une fine couche d'un métal pur qui a pour but d'atténuer le faisceau sortant du tube à rayons X pour une certaine gamme d'énergies. Le faisceau initial qui entre en interaction avec l'échantillon analysé ressemble au faisceau qui sort du tube à cela près qu'il comporte les raies caractéristiques de l'élément de constitution du filtre, est suivi d'une baisse importante du bruit de fond. Cela a pour conséquence d'améliorer le rapport signal sur bruit du spectre de l'objet analysé.

Dans le cadre de ce travail nous utiliserons deux modes de mesure pour mettre en évidence l'importance de l'utilisation de filtres adaptés.

Tableau 1 : modes et filtres associés

<i>Mode</i>	<i>MAIN RANGE (sans filtre)</i>	<i>LOW RANGE (filtre Cu)</i>	<i>LIGHT RANGE (filtre Ti)</i>	<i>HIGH RANGE (filtre Mo)</i>
<b>General Metals</b>	30 sec.	30 sec.	60 sec.	---
<b>Mining</b>	30 sec.	30 sec.	60 sec.	60 sec.

<sup>11</sup> Dupayrat, 2017

## 2.4. Utilisation de la technique en Conservation-Restauration

Dans le domaine patrimonial, les premières tentatives d'application de la fluorescence X remontent aux années 60 et ont débuté par l'analyse non destructive de la composition d'objets métalliques. Son usage s'est par la suite démocratisé dans les années 70<sup>12</sup>, avec notamment en 1973 un congrès au sujet de l'application des méthodes nucléaires dans le domaine des œuvres d'arts de l'« Accademia Nazionale dei Lincei » qui donnera lieu à des publications en 1976 dans un rapport officiel<sup>13</sup> et un article de *Studies in Conservation*<sup>14</sup>. Plus tard, en 1982, s'est posé la question de démocratiser l'usage de ces outils hors du corps universitaire<sup>15</sup>. Quelques musées ayant développé leur département de recherche se sont donc munis d'appareils XRF utilisés principalement par des scientifiques en conservation. La miniaturisation de ce genre d'appareils, aux alentours des années 90, a été rendue possible grâce au développement de microprocesseurs plus puissants et l'inclusion d'un système de refroidissement électronique.<sup>16</sup> Avec les différentes évolutions technologiques de miniaturisation, ces appareils se sont rapidement imposés comme essentiels pour les analyses in situ<sup>17</sup> dans l'industrie comme dans le domaine patrimonial.

---

<sup>12</sup> Seccaroni, 2004. p.1

<sup>13</sup> Accademia Nazionale dei Lincei, 1976

<sup>14</sup> Cesario, 1973

<sup>15</sup> Musée Rath, 1982

<sup>16</sup> Tereygeol, 2010 [en Ligne]

<sup>17</sup> Seccaroni, 2004. p.2



### 3. Atténuation des Rayons X selon Beer-Lambert

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique d'intensité initiale  $I_0$  traverse de la matière sur une certaine épaisseur ( $t$ ), l'intensité sortante ( $I$ ) subit une atténuation relative à l'interaction des photons avec la matière (diffusion ou absorption) qui peut être définie par la Loi de Beer-Lambert<sup>18</sup> :

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad [1]$$

Où :  $I$  l'intensité du **faisceau atténué** [eV]

$I_0$  l'**intensité initiale** [eV]

$\mu$  le coefficient d'atténuation linéique, propre à la nature élémentaire et physique du milieu traversé et à l'intensité du faisceau primaire [1/cm]

$t$  l'**épaisseur** du milieu qui atténue le faisceau [cm]

On trouve également cette loi exprimée en fonction du coefficient d'atténuation de masse ( $\mu/\rho$ )<sup>19</sup> :

$$I = I_0 e^{-\frac{\mu}{\rho} \rho t} \quad [2]$$

Où :  $\mu/\rho$  le coefficient d'atténuation massique, propre uniquement à la **nature élémentaire** du milieu [cm<sup>2</sup>/g]

$\rho$  la **densité** du milieu [g/cm<sup>3</sup>]

Cette équation [2] présente tous les paramètres du milieu influant l'atténuation d'un faisceau électromagnétique de manière distincte.

La problématique qui nous est posée étant de connaître l'épaisseur limite de détection d'un revêtement d'étain au travers d'oxydes de fer, nous considérerons pour cette équation le faisceau secondaire émis par l'étain.

$$t = \frac{\ln(I_0/I)}{\mu/\rho \cdot \rho} \quad [3]$$

On utilise alors  $\mu/\rho$  pour 30KeV, qui correspond à l'énergie nécessaire pour exciter des photons de l'étain.<sup>20</sup> Nous considérerons le rayonnement émis par l'étain comme complètement atténué par le milieu lorsque l'intensité de celui-ci ( $I$ ) ne représente plus qu'1% de l'intensité initiale ( $I_0$ ). En prenant ceci en compte, nous pouvons adapter l'équation [3] pour définir cette épaisseur d'atténuation totale ( $t_{tot}$ ).

$$t_{tot} = \frac{\ln 100}{\mu/\rho \cdot \rho} \quad [4]$$

Utiliser un rapport de 1/100 comme l'intensité d'un faisceau totalement atténué est une approximation qui ne prend pas en compte les différences de rapport signal sur bruit du spectre, lors de l'utilisation de filtres dans les différents modes d'analyse XRF de l'appareil utilisé (voir chapitre paragraphe 2.3). Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau 2 suivant.

---

<sup>18</sup> Farid and all, 2013. Et Thomsen, Mercurio et Schatzlein, 2005 [en ligne]

<sup>19</sup> Farid and all, 2013. Et Thomsen, Mercurio et Schatzlein, 2005 [en ligne]

<sup>20</sup> Thomsen, Mercurio et Schatzlein, 2005 [en ligne]

Tableau 2 : Epaisseur limite de détection théorique pour le fer pur (Fe) et la goethite (FeOOH)

<b>Pour 30KeV</b>	<b><math>\mu/\rho</math></b>	<b><math>P</math> (standard)</b>	<b><math>t_{tot}</math></b>
Fe	8.17 <sup>21</sup>	7.8	0,07 cm
FeO(OH)	5.29 (calcul détaillé ci-dessous)	4.3	0,20 cm

Dans un cas où le milieu est composé de différents éléments (ici la goethite), on considère le coefficient d'absorption de ce dernier ( $\mu/\rho_{milieu}$ ) pour une intensité donnée comme la somme des coefficients d'atténuation de chaque élément ( $\mu/\rho_i$ ) proportionnellement à sa concentration massique dans le substrat ( $W_i$ )<sup>22</sup>.

$$\mu/\rho_{milieu} = \sum W_i \mu/\rho_i \quad [6]$$

Pour le coefficient d'atténuation massique de la goethite, on obtient à partir des valeurs individuelles résumées dans le tableau 3:

Tableau 3 : Coefficients d'atténuation massique pour chaque élément composant la goethite

<b>Pour 30KeV</b>	<b><math>\mu/\rho_i</math></b>	<b><math>W</math> dans FeO(OH)</b>
Fe (55.6)	8.17 <sup>23</sup>	0.63
O (16)	0.38 <sup>24</sup>	0.36
H (1)	0.56 <sup>25</sup>	0.01

$$\mu/\rho_{FeO(OH)} = (8.17 \cdot 0.63) + (0.38 \cdot 0.36) + (0.56 \cdot 0.01) = 5.29 \text{ cm}^2/\text{g}$$

Nous avons à présent toutes les bases théoriques qui nous permettent de faire des prédictions quant à l'épaisseur limite de détection de l'étain en fonction des différents paramètres liés au milieu atténuant.

Les deux lots d'échantillons que nous avons créés ont tenté de mettre en évidence chacun de ces paramètres, soit la nature élémentaire du milieu ( $\mu/\rho$ ) ou la densité du milieu ( $\rho$ ). Il existe cependant d'autres paramètres liés à l'appareil de mesure, comme l'angle du détecteur et du faisceau primaire par exemple<sup>26</sup>.

<sup>21</sup> Hubble and Seltzer, 1996 [En Ligne] Table 3 : Iron

<sup>22</sup> Thomsen, Mercurio et Schatzlein, 2005 [en ligne]

<sup>23</sup> Hubble and Seltzer, 1996 [En Ligne] Table 3 : Iron

<sup>24</sup> Hubble and Seltzer, 1996 [En Ligne] Table 3 : Oxygen

<sup>25</sup> Hubble and Seltzer, 1996 [En Ligne] Table 3 : Hydrogen

<sup>26</sup> Dupayrat, 2017

## 4. Matériau étudié : le fer étamé

### 4.1. Technologie d'étamage

L'application d'un revêtement sur un objet en métal se fait souvent pour deux raisons, augmenter le rendu esthétique de l'objet et le protéger de la corrosion. L'étamage sur du fer est un très bon exemple de cette double démarche. On parle d'étamage pour faire référence à un revêtement d'étain ou d'alliage d'étain. Les bijoux ou autres objets décoratifs en bronze ou en fer étamés étaient très prisés pour leur ressemblance avec l'argent. D'un point de vue technologique, l'étain a un point de fusion bas, est un très bon protecteur contre la corrosion, est non-toxique et n'a pas de goût, ce qui en fait un métal de revêtement de choix pour les ustensiles de cuisine et les boîtes de conserve alimentaires.<sup>27</sup> Les plus anciens fers étamés ont été retrouvés en Espagne et datent de 450 av. J.-C. Ils sont devenus populaires au Moyen-Age avant de bénéficier des avancées industrielles et de l'arrivée de l'électrolyse pour vivre un deuxième essor à partir du XVII<sup>e</sup> siècle.<sup>28</sup> Les différentes méthodes d'application d'un revêtement d'étain ou d'alliage d'étain sur du fer sont présentées ci-dessous.

**Trempe à chaud ou bain (hot-dip tinning) :** La majorité des étamages antérieurs à l'époque moderne ont été faits en bain d'étain en fusion. Après dégraissage de la surface de l'objet, souvent un limage de surface, ce dernier est recouvert d'un flux, souvent de la résine ou de la suie, et plongé dans un bain d'étain ou alliage d'étain à 260°C pendant plusieurs minutes. On laisse ensuite le surplus d'étain s'écouler. Cette technique résulte en une épaisse surface brillante avec des accumulations de matière dans les creux et concavités de l'objet.<sup>29</sup>

**Essuyage (wipe-tinning) :** On dépose de la limaille ou de la poudre d'étain sur le fer dégraissé décapé, protégé de flux et chauffé bien en-dessus de la température de fusion de l'étain. L'étain fond rapidement au contact du fer chaud et est essuyé avec un chiffon pour l'étaler uniformément et retirer l'excédent. C'est une méthode très prisée pour le revêtement d'une partie d'un objet, par exemple pour l'étamage de l'intérieur des casseroles ou d'ustensiles.<sup>30</sup> Nous avons adapté cette méthode pour étamer les échantillons « lamelles » utilisées.

**Electrodéposition (electroplating) :** On plonge l'objet décapé dans une solution de sel d'étain. On y plonge une anode et un courant continu circule dans le bain. L'étain en solution vient alors se solidifier autour de l'objet qui aura servi de cathode à la réaction électrochimique. Contrairement aux méthodes citées précédemment, cette technique n'atteint pas la température de fusion de l'étain et ne permet donc pas de former la couche d'alliage comprenant FeSn<sub>2</sub> (appelée aussi phase  $\theta$ ) (Figure 8, p.18) et FeSn (phase  $\eta$ ) et qui semble avoir une importance dans la longévité du revêtement. C'est pour cette raison que la pièce est chauffée après placage électrochimique et rapidement refroidie dans l'eau.<sup>31</sup>

---

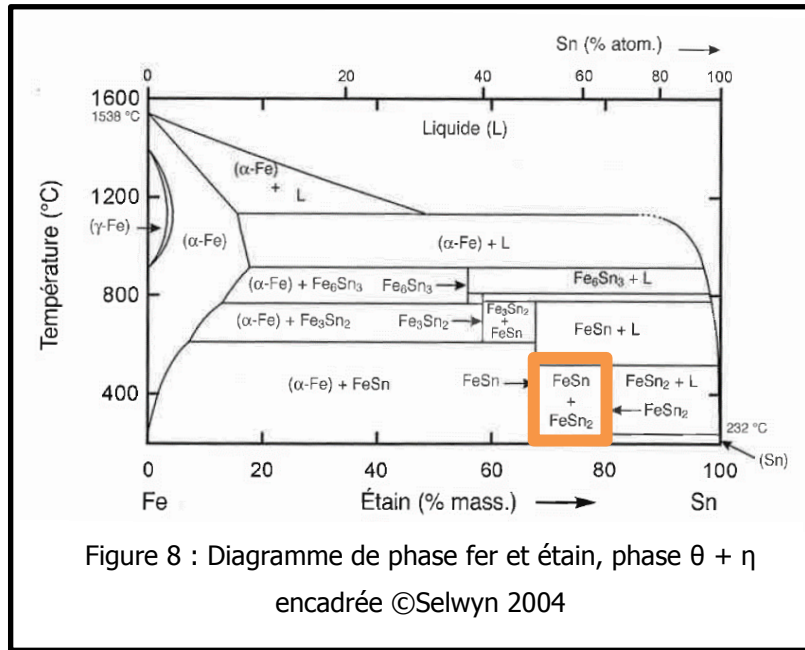
<sup>27</sup> Ottenwelter, Estelle. Leroux Manuel, Ded Jiri, 2008, p.76

<sup>28</sup> Meeks, 1993 et Ottenwelter, Estelle. Leroux Manuel, Ded Jiri, 2008, p.76

<sup>29</sup> Ottenwelter, Estelle. Leroux Manuel, Ded Jiri, 2008, p.77 et Selwyn, 2004, p.160

<sup>30</sup> Ottenwelter, Estelle. Leroux Manuel, Ded Jiri, 2008, p.77 et Selwyn, 2004, p.160

<sup>31</sup> Selwyn, 2004, p.160 et visite de l'atelier Wegmüller et fils SA



On trouve, dans le domaine de boîtes de conserves, des étamages d'une épaisseur de quelques 4 microns (étamage électrolytique fin) à plus de 50microns pour des étamages par trempage à chaud. Les normes changent en fonction des époques et des pays<sup>32</sup>. L'UR-arc CR ayant un projet de recherche sur la conservation des boîtes de conserve, il peut être intéressant de prendre des épaisseurs de référence au sein de cette gamme pour les observer à la XRF.

#### 4.2. Processus de corrosion du fer étamé

Nous avons mentionné précédemment que l'on n'étame pas uniquement le fer pour des raisons esthétiques, mais également pour le protéger de la corrosion. En effet, tant que le revêtement est intact et étanche, il remplit sa fonction protectrice. Le revêtement corrode alors dans le milieu d'enfouissement ou d'immersion suivant les mêmes mécanismes que si c'était de l'étain massif.<sup>33</sup>

L'étain forme rapidement une couche d'oxydes  $\text{SnO}_2$  passivante au contact de l'air. L'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  est stable en milieu acide mais il se forme des complexes d'hydroxydes d'étain ( $\text{SnOH}$ ) en milieu alcalin<sup>34</sup>. Une fois la corrosion du revêtement entamée, celui-ci n'est rapidement plus étanche et ne remplit plus sa fonction protectrice. L'étain étant plus noble que le fer, il devient alors la cathode d'une corrosion galvanique (Figure 9, p.19).<sup>35</sup>

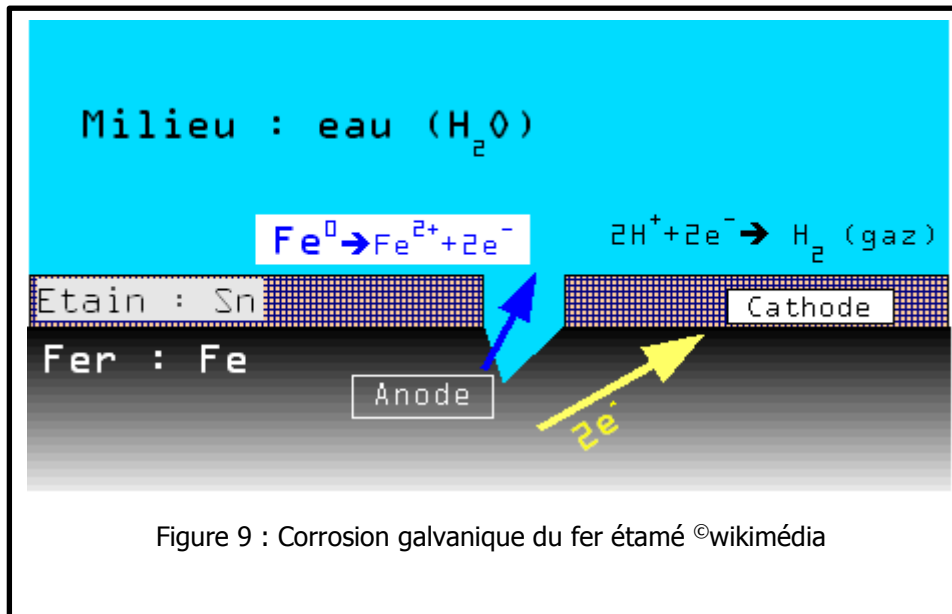
<sup>32</sup> Hoare and all, 1965. p.391

<sup>33</sup> Selwyn, 2004. p.163

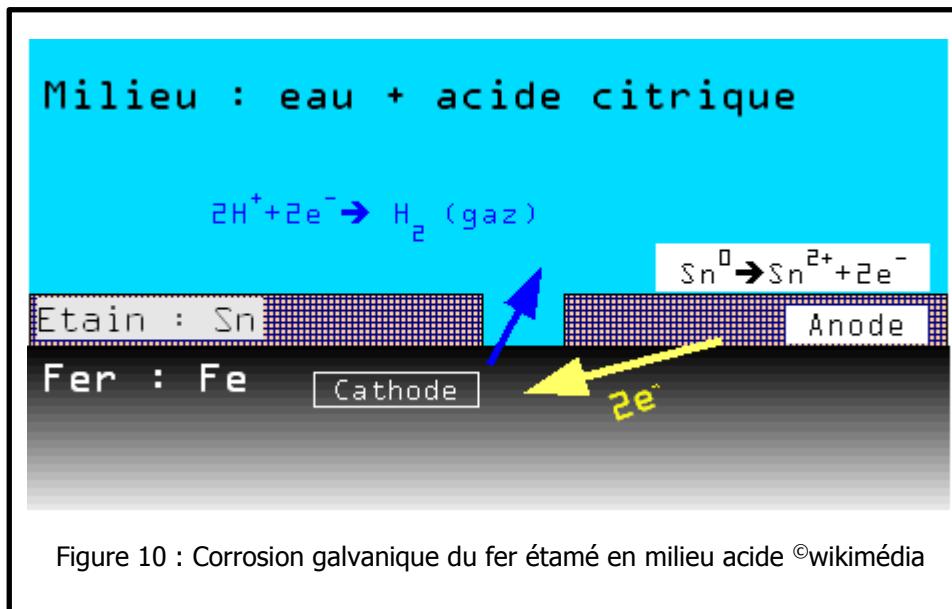
<sup>34</sup> Turgoose, 1985. p.16

<sup>35</sup> Turgoose, 1985. p.20

Le fer se corrodé alors très rapidement jusqu'à ce que l'oxydation de celui-ci soit totale à l'interface fer-étain. Ensuite, les deux métaux étant isolés l'un de l'autre, ils poursuivent leurs processus de corrosion indépendamment.<sup>36</sup>



Si le milieu au contact de l'objet est acide, le rapport des couples *rédox* Fe<sup>2+</sup>/Fe et Sn<sup>2+</sup>/Sn du fer et de l'étain s'inversent. L'étain sert alors d'anode à la corrosion et le fer de cathode. L'étain va se dissoudre par corrosion galvanique (Figure 10, ci-dessous). Cependant, la surface à corroder est souvent bien plus grande que la surface cathodique, la corrosion est donc plus lente que dans un milieu neutre<sup>37</sup>. C'est le phénomène que l'on peut observer dans certaines boîtes de conserve, dont le contenu est bien souvent acide<sup>38</sup>.



<sup>36</sup> Turgoose, 1985. p.20

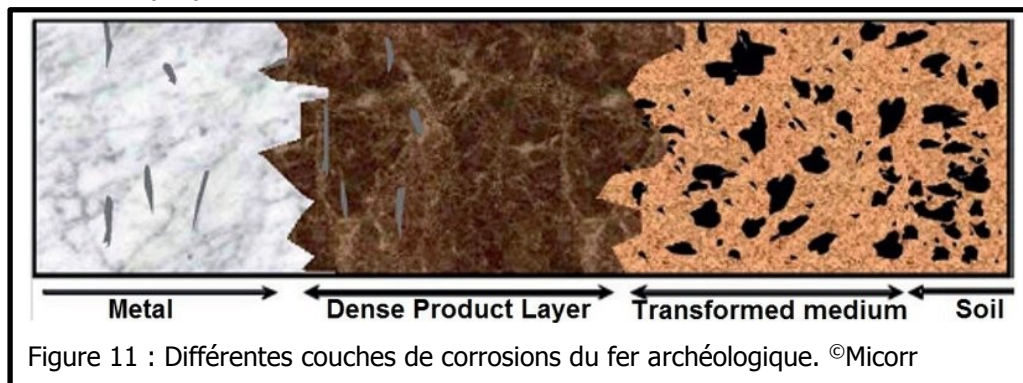
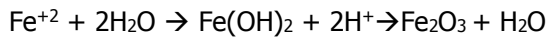
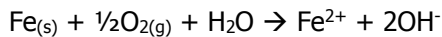
<sup>37</sup> Turgoose, 1985. p.20

<sup>38</sup> Cicek, 2017. p.223

### 4.3. Profil de corrosion typique du fer archéologique

Le fer se corrompt généralement d'espèces fer(II) et fer(III), contenant respectivement des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ .

Les réactions d'oxydation du fer en fer(II) sont les suivantes<sup>39, 40</sup>:



Lorsque le fer est enfoui, que ce soit sous terre ou en milieu marin, il se recouvre de produits de corrosion insolubles mélangés à des dépôts exogènes comme du sable, du carbonate de calcium (pour les milieux marins) de la terre, etc. Il se développe généralement une corrosion volumineuse en couches avec, au contact du métal résiduel des produits de corrosion dense (DPL) de fer(II), comme la magnétite, et en surface des produits de corrosions moins denses (TL) tel que des oxydes ou hydroxydes de fer(III), comme la goéthite ou la lépidocrocite (Figure 11, ci-dessus)<sup>41</sup>.

Le nombre de couches ainsi que leur composition dépend grandement du milieu d'enfouissement et de la vitesse de corrosion, la superposition proposée ici n'est qu'un exemple très général de ce qui peut être formé dans un sol aéré<sup>42</sup>. Chaque couche n'est d'ailleurs pas composée d'oxydes purs, mais résulte plutôt d'un mélange de plusieurs oxydes<sup>43</sup>.

---

<sup>39</sup> Selwyn, 2004. p.111

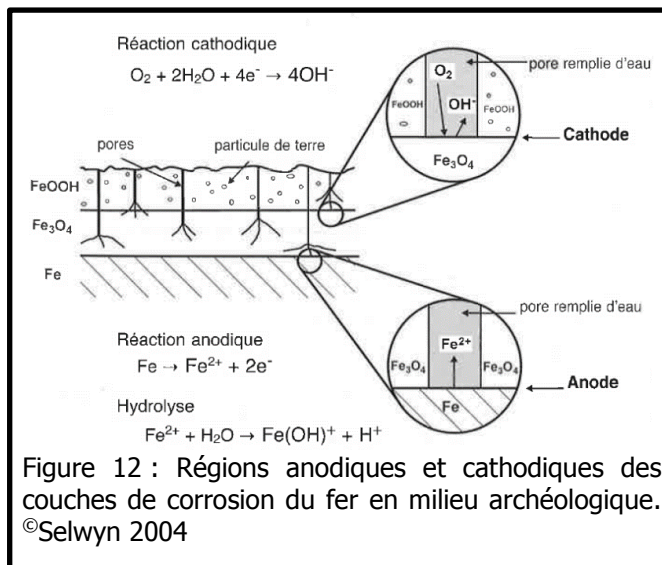
<sup>40</sup> Selwyn, 2004. p.111

<sup>41</sup> Selwyn, 2004. p.115 et Micorr [en ligne]

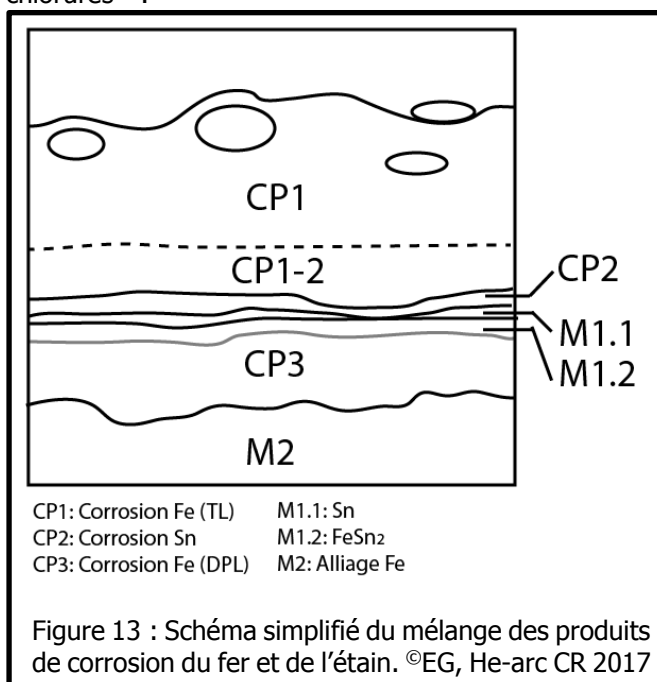
<sup>42</sup> Micorr [en ligne]

<sup>43</sup> Scott, 2009. p.96

Ces couches formées, la corrosion a lieu sur deux fronts (Figure 12, ci-contre) ; c'est-à-dire à l'interface métal/corrosion fer(II) (anodique) et fer(II)/fer(III) (cathodique). A l'interface avec le métal résiduel la réaction d'hydrolyse  $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$  créé un milieu plus acide, ce qui a pour conséquence de faciliter la dissolution des sels présents dans le milieu environnant et de libérer des anions comme des sulfures ( $\text{S}^-$ )<sup>44</sup>, phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ )<sup>45</sup>, carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ )<sup>46</sup> ou encore des chlorures ( $\text{Cl}^-$ )<sup>47</sup> qui pourront



alors s'associer aux ions  $\text{Fe}^{2+}$  pour former des produits de corrosion. C'est le phénomène de migration anionique<sup>48</sup>. La présence de ces ions, des chlorures notamment, est problématique lors de l'apport d'oxygène couplé à l'assèchement causée par l'extraction de l'objet de son milieu lors de la fouille. Les oxydes auparavant stables se transforment en produits de corrosion instables thermodynamiquement, ce qui cause de fortes contraintes mécaniques en plus d'un cycle de corrosion auto-entretenu par les chlorures<sup>49</sup>.



Dans le cas du fer étamé (Figure 13, ci-contre), une couche passivante (CP2) d'oxydes d'étain  $\text{SnO}_2$  va d'abord se former en surface du revêtement selon la réaction d'oxydation  $\text{Sn} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SnO}_2$ . Par dissolution, les ions  $\text{Fe}^{2+}$  vont migrer à travers la couche poreuse d'étain et des produits de corrosion du fer vont se former en dessus du revêtement en incluant dans ses couches des produits de corrosion de l'étain (CP1-2 mélange d'oxydes de Fe et Sn)<sup>50</sup>.

<sup>44</sup> Plus d'information sur la formation de sulfure et sulfates de fer, Scott, 2009. p.63-71

<sup>45</sup> Plus d'information sur la formation de phosphates de fer, Scott, 2009. p.73-80

<sup>46</sup> Plus d'information sur la formation de carbonates de fer, Scott, 2009. p.51-56

<sup>47</sup> Selwyn, 2004. p.116, plus d'information sur la formation de chlorures de fer Scott, 2009.p.57-61.

<sup>48</sup> Scott, 2009. p.98

<sup>49</sup> Selwyn, 2004. p.116 et Scott, 2009. p.100

<sup>50</sup> Turgoose, 1985. p.20

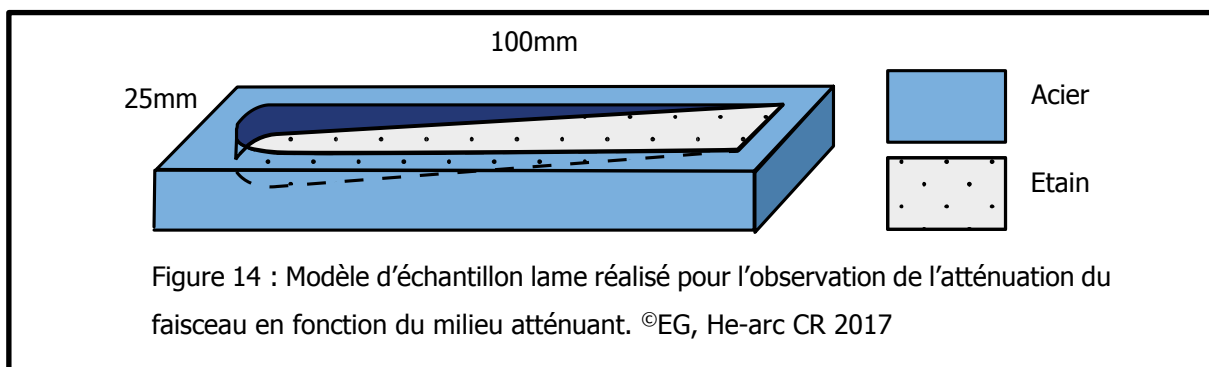
## **PARTIE II : Expérimentation**



Par le biais d'une première série de tests, nous avons cherché à mettre en évidence l'impact du *milieu atténuant* dans la détection d'un revêtement. Pour ce faire nous avons créé une série d'échantillons qui nous ont permis de mettre au point une méthode d'observation de la limite de détection de notre revêtement métallique. Pour rappel, la détection d'un élément par l'appareil XRF se fait par le biais d'un détecteur qui va recevoir des photons renvoyés par les atomes de la matière au moment où celle-ci a été bombardée par un faisceau primaire de rayons X. Chaque élément possède des niveaux d'énergie qui lui sont propres. Le faisceau secondaire renvoyé par la matière va être atténué avant d'atteindre le détecteur. Pour les atomes présents en surface de la zone analysée, cette atténuation est faible, voire négligeable. Cependant, le faisceau primaire étant relativement pénétrant en fonction de la matière qu'il traverse<sup>51</sup>, des atomes se trouvant en-dessous de la surface peuvent aussi être excités. Une partie des photons renvoyés par ces atomes interagit alors avec le milieu en le traversant et le faisceau secondaire résultant détecté s'en retrouve atténué et va perdre en intensité.

## 5. Matériel et méthode

Nous avons réalisé plusieurs essais de fabrication d'échantillons pour mettre au point le modèle que nous vous présentons ici (Partie V : Annexes 17.2 et 17.3). Nous avons préparé des lames en acier présentant au centre une dépression en plan incliné et dont le fond a été ensuite étamé (Figure 14, ci-dessous). On y a finalement déposé un mélange d'oxydes de fer représentant le milieu atténuant les photons émis par l'étain. Pour chaque lame, un paramètre relatif aux oxydes a été modifié pour pouvoir en faire des comparaisons.



Les différents échantillons qui seront étudiés dans ce travail sont les échantillons ECH04, ECH04B et ECH05. Cette nomenclature, telle que présentée, suit l'ordre de fabrication des lames. ECH01 est resté à l'état de concept. ECH02 a utilisé le fer métallique comme milieu atténuant et ECH03 avait un défaut de fabrication. Les échantillons débutent alors à ECH04 et ECH04B qui ont tous les deux de la goethite comme milieu atténuant et finalement ECH05 utilisant un mélange d'oxydes naturels.

---

<sup>51</sup> Atténuation du faisceau primaire à travers la matière également déductible par la loi de Beer-Lambert

### **Matériel :**

- lame d'acier caractérisé par XRF (N° d'analyse 2312 à 2314 : Fe~98%, traces de Ni)
- Papier millimétré
- Etain à brasure [STANNOL®, Stannol GMBH]
- Eau de soudage spéciale [SUNNY STEESOL F.&J. Vuille Sàrl]
- Oxydes de goethite KREMER® [Kremer Pigmente GmbH & Co. KG] jaune d'oxyde de fer 920, medium (Réf :48000)
- Oxydes naturels prélevés sur une cuisinière
- Film Mylar® [DuPont™ Teijin Films U.S.]
- Eau distillée
- Ethanol 98%
- Scie à métaux
- Fraiseuse PICOMAX®, tête 20mm
- Poste de soudure
- Plot de laiton à étaler l'étain [fabriqué en atelier]
- Micromètre de précision [Sabi®, Ed. Schupbach, Bienne]
- Balance [Metler Toledo®, précision 0,01g]
- Presse à plan parallèle
- Serre-joints
- Tige plate de laiton, 2cm de large.

### **Méthode :**

Tableau 4 : Méthode de réalisation des échantillons lame

<b><i>Etape</i></b>	<b><i>Description</i></b>
<b><i>Choix de la languette</i></b>	<p>Le choix de l'épaisseur de la lame d'acier se fait en fonction du milieu atténuant que l'on choisit, d'où l'importance de pouvoir faire des prédictions avec la loi de Beer-Lambert en connaissant la densité du milieu choisi avant de réaliser l'échantillon.</p> <p>Une fois cette épaisseur d'atténuation totale théoriquement connue, on choisit une lame plus épaisse, de manière à pouvoir faire des mesures supplémentaires au-delà de la limite de détection.</p> <p>Il faut également que la lame soit assez large pour pouvoir y creuser une dépression plus grande que la fenêtre d'analyse de l'appareil XRF (diamètre 8 mm). Nous avons choisi une lame d'acier de 2,5 cm de large pour 10 cm de long (résultat XRF : Fe 98%).</p> <p>Nous avons choisi de prendre une épaisseur unique de 6mm pour tous les échantillons et ainsi permettre une comparaison entre les différentes densités ou différents oxydes.</p>
<b><i>Fraisage du réservoir</i></b>	<p>On serre alors dans un étau de fraiseuse (PICOMAX®, tête 20mm) la lame d'acier en biais sur la longueur de manière à ce que l'arrête inférieure d'un côté de la languette soit au même niveau que l'arrête supérieure de l'autre.</p>

	On fraise alors couche par couche en laissant quelques mm intacts de chaque côté. Le réservoir que nous avons creusé mesure 2 cm de largeur.
<b>Mesures d'épaisseur</b>	On inscrit les différents points de mesure sur du papier millimétré que l'on colle au dos de la lame. A l'aide d'un micromètre (Sabi®), on relève à chaque repère l'épaisseur de métal restant.
<b>Étamage</b>	On réalise un étamage à l'aide d'étain à brasure (STANNOL®, Stannol GMBH). La surface de la pièce est préparée à l'aide d'une solution dégraissante (eau de soudage spéciale SUNNY STEESOL®, F.&J. Vuille Sàrl) puis chauffée jusqu'à l'ébullition de celle-ci. On applique alors un peu d'étain à brasure qui est étalé sur la surface à l'aide d'un plot de laiton à la manière d'un petit fer à repasser. Le but est d'appliquer une couche uniforme sur toute le fond du réservoir avec le moins possible d'apport d'étain.
<b>Mesure après étamage</b>	On vérifie l'uniformité de la couche d'étain à l'aide du micromètre. On soustrait cette valeur à l'épaisseur initiale de la lame et on a alors connaissance de l'épaisseur du milieu, qui sera placé dans la dépression, aux différents points de repère.
<b>Préparation des oxydes naturels</b>	Nous avons réduit en poudre les oxydes naturels récupérés sur une cuisinière complètement corrodée (Partie V : Annexes 20.2, Figure 34). La corrosion ferreuse s'était développée en feuilles relativement peu adhérentes entre-elles mais très denses à cœur. Ces feuilles ont été réduites en plus petits éclats à l'aide d'un marteau puis en poudre à l'aide d'une meule manuelle créée avec deux cylindres d'acier que l'on frottait avec un mouvement circulaire (Partie V : Annexes 20.2, Figure 35)
<b>Remplissage du réservoir avec les oxydes</b>	Nous avons testé différents types de milieu et de méthodes d'application de ce dernier : ECH03) poudre d'oxydes de fer (goethite, Kremer Pigmente GmbH & Co. KG, jaune d'oxyde de fer 920, medium Réf :48000) compressée à sec avec une presse à plan parallèle. La lame avait un défaut, en effet, la zone à analyser était trop fine pour la fenêtre de la XRF, elle a donc été écartée.) ECH04) amalgame d'oxydes de fer (goethite) et d'eau déionisée, pressé et conservé humide pour les mesures pour simuler un objet encore humide voire gorgé d'eau.

	<p>ECH04B) amalgame d'oxydes de fer(goethite) dans de l'éthanol (98% dans eau), pressée en laissant le solvant s'évaporer ensuite pour simuler un objet séché,</p> <p>ECH05) Amalgame d'oxydes de fer naturels dans de l'éthanol (98% dans eau), pressée en laissant le solvant s'évaporer ensuite pour simuler un objet séché,</p> <p>Après une première compression à l'aide d'une tige plate de laiton (2cm) et de la presse à plan parallèle, la lame est pincée avec la tige plate de laiton entre deux serre-joints pendant 1h.</p>
<b>Protection de l'échantillon</b>	La lame est alors recouverte d'un film Mylar® (PET-polytéréphtalate d'éthylène, DuPont™ Teijin Films U.S) afin d'éviter les contaminations de l'appareil XRF avec les oxydes de fer durant les mesures.

### Caractérisation des matériaux :

Tableau 5 : Mesures réalisées pour la caractérisation des matériaux constituant les échantillons lames

<b>Matériau</b>	<b>N° de spectre General Metals</b>	<b>N° de spectre Mining</b>	<b>Résultats</b>
<b>Lames d'acier</b>	---	XRF 2312-2314	Fe~98%, traces de Ni
<b>Oxydes goethite</b>	XRF 2242 <sup>52</sup>	---	Fe~100%
<b>Oxydes naturels</b>	---	XRF 2677	Fe~58%, Ca, Zn, Mg, K, P
<b>Etain à brasure</b>	---	XRF 2419	Sn 63%, Cu 0.3%

### Mesures :

Tableau 6 : Systématique de mesure sur échantillons lames

<i>Echantillons</i>	<i>Points de mesures</i>		<i>Pas entre chaque mesure</i>
	<i>General Metals</i>	<i>Mining</i>	
ECH03/erroné	17	17	0,5 cm, de 1 à 9 cm sur l'échantillon
ECH04			
ECH04B			
ECH06			
TOTAL	68	68	
	136		

Les mesures ont été prises en déposant les échantillons, oxydes face à la fenêtre de mesure, dans la chambre d'analyse de la XRF (Stand). Les parois étant blindées au plomb, une fois la chambre fermée les mesures pouvaient être prises en toute sécurité. (Partie V : Annexes 20.2, Figure 36)

<sup>52</sup>La mesure devrait être refaite en mining pour pouvoir comparer avec les autres matériaux.

## 6. Résultats

### 6.1. Résultats bruts

Nous présentons ici les calculs de projection effectués avant les mesures ainsi que les résultats bruts des analyses. Accompagnés d'un bref commentaire. L'analyse des résultats et leur interprétation sera présentée par la suite.

#### **Ech04 Valeurs théoriques :**

Pour connaître l'épaisseur limite de détection de l'étain à travers la poudre de FeO(OH) mélangée à l'eau, on calcule  $t_{tot}$  pour une énergie de RX capable d'exciter l'étain, c'est-à-dire 30KeV.

$$t_{tot} = \frac{\ln(100)}{\mu/\rho \cdot \rho}$$
$$\mu/\rho_{Feo(OH)+H2O} = (5.29 \cdot 3/5.5) + (0.37^{53} \cdot 2.5/5.5) = 3,05 cm^2/g$$
$$\rho_{Feo(OH)+H2O} = 2.1 g/cm^3$$

$$t_{Feo(OH)+H2O} = \frac{\ln(100)}{3,05 \cdot 2.1} = 0,72 [cm]$$

#### **Ech04B Valeurs théoriques :**

$$t_{Feo(OH)} = \frac{\ln(100)}{5,29 \cdot 1,7} = 0,51 [cm]$$
$$\rho_{Feo(OH)} = 1.7 g/cm^3$$

On utilise le  $\mu/\rho$  de la goethite puisque l'éthanol a été évaporé complètement.

#### **Ech05 Valeurs théoriques :**

Ne connaissant pas avec exactitude la nature des oxydes, nous ne pouvons pas calculer  $\mu/\rho$  et donc pas faire de calculs de précision. Nous avons cependant évalué la densité des oxydes bruts ainsi qu'après compression.

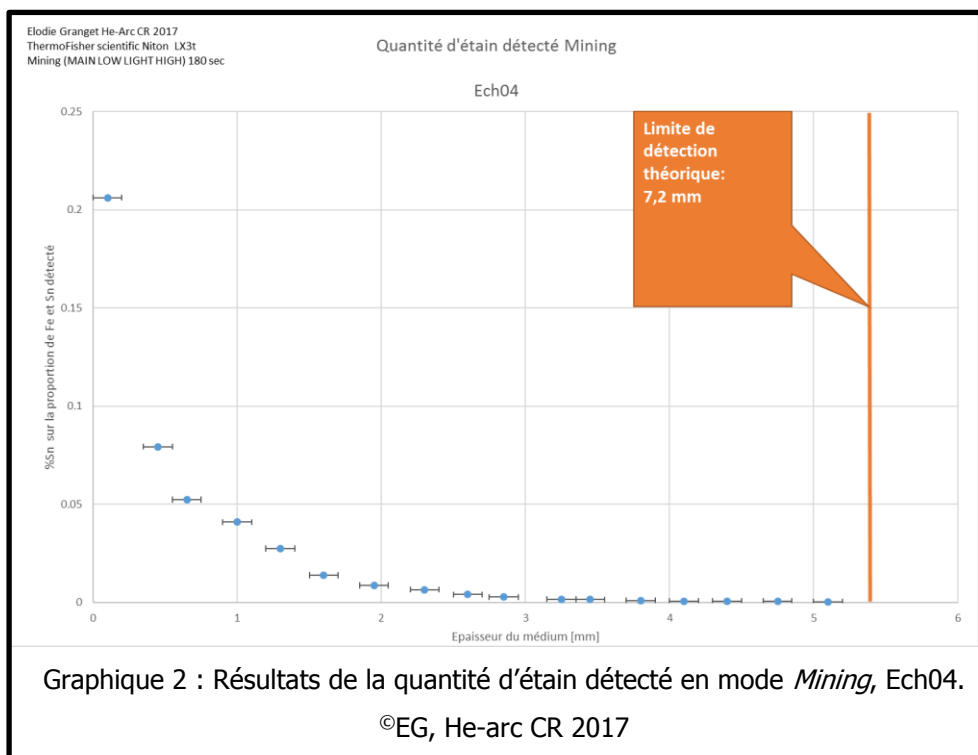
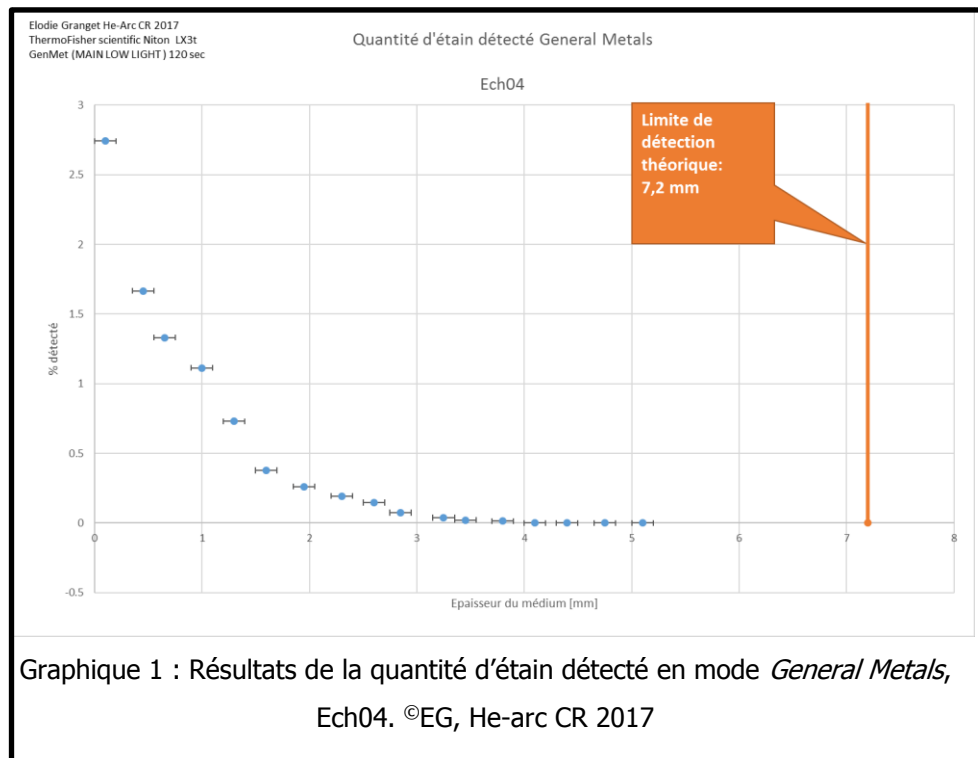
$$\rho_{oxydes} = 11.3g/3.3cm^3 = 3.42g/cm^3$$

Nous pourrions après les mesures donner une fourchette concernant le coefficient d'atténuation massique de ces oxydes.

---

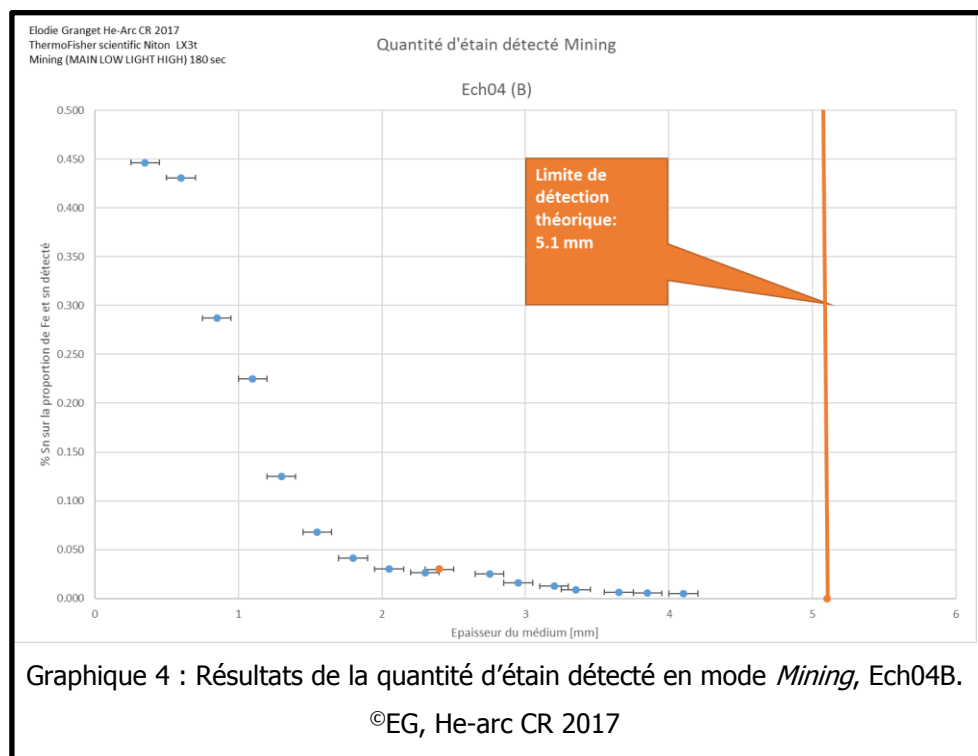
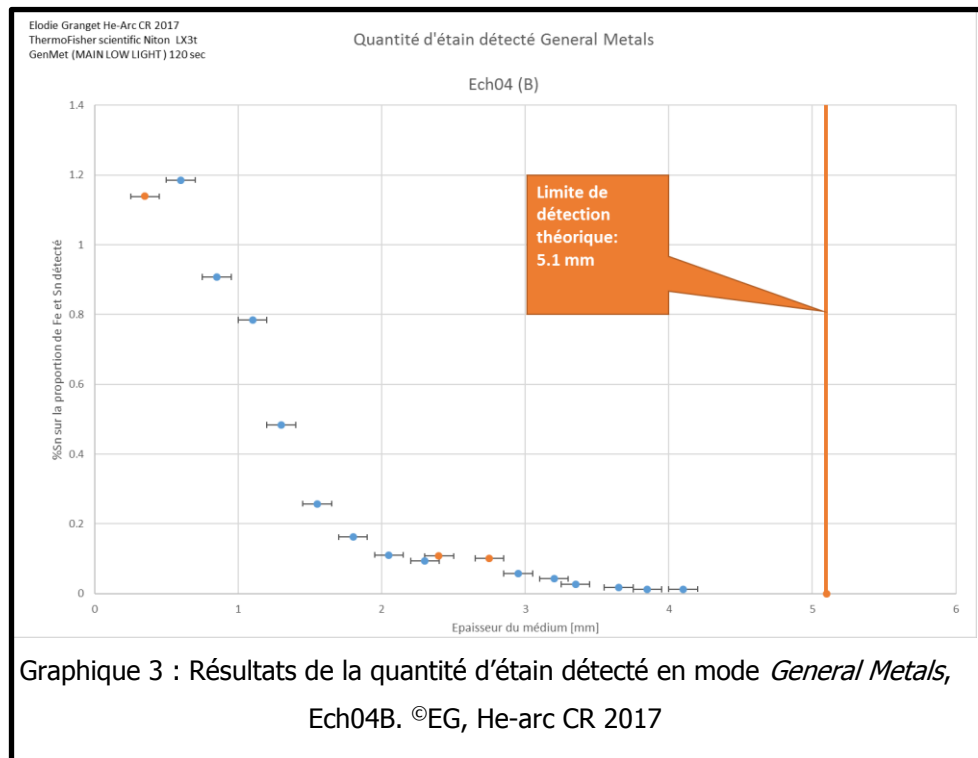
<sup>53</sup> Hubble and Seltzer, 1996 [En Ligne] Table 4 : Water

## Ech04 Résultats :



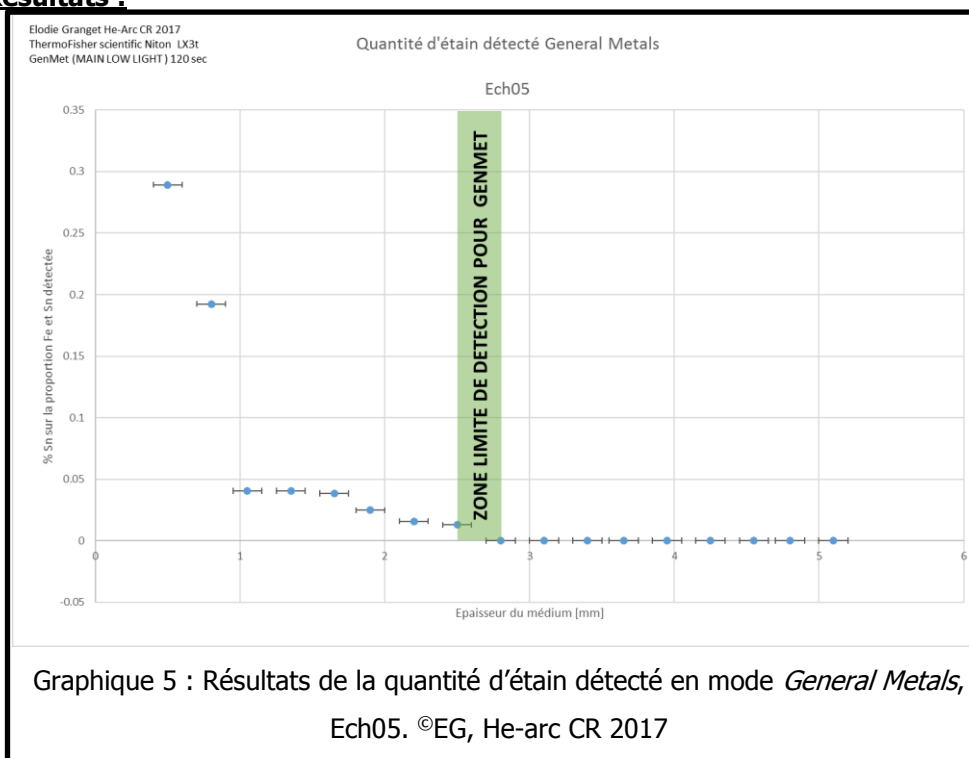
On observe, comme attendu selon le calcul, une courbe logarithmique tendant vers un zéro % d'étain détecté et aboutissant effectivement à une détection nulle à un certain point.

### Ech04B Résultats :

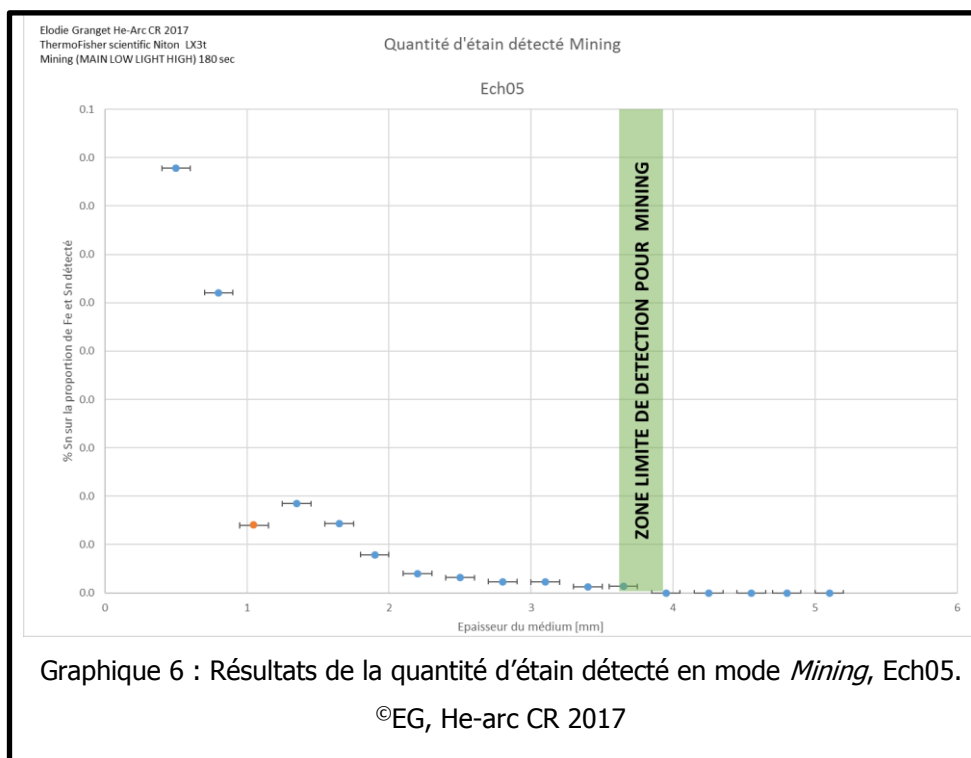


Les points en rouge semblent s'écarter de la courbe de tendance générale de l'échantillon. Cela est probablement dû à un mauvais placement sur la fenêtre de mesure, analysant de ce fait le bord de l'échantillon.

## Ech05 Résultats :



De même que pour l'échantillon ECH04B, ici deux points rouges semblent écartés de la courbe de tendance générale de l'échantillon. Un mauvais placement ou une différence de compactage à cet endroit peut avoir faussé les mesures.



La courbe de tendance en mode *Mining* est très bien dessinée, ce qui laisserait penser que l'écart de certains points de mesures en *General Metals* était en effet dû à un mauvais placement de l'échantillon.



## 6.2. Interprétation des résultats

Nous voulions observer ce qu'il advient du faisceau secondaire émis par un revêtement d'étain lorsqu'il traverse un milieu atténuant et ainsi isoler les différents paramètres de ce milieu qui influenceront l'épaisseur où cette atténuation sera totale et l'étain ne sera donc pas détecté par l'appareil XRF. Nous souhaitions observer l'impact de :

- La densité du milieu, ou la quantité de matière que le faisceau traverse pour un volume donné ( $\rho$ ).
- La nature du milieu, ou quels atomes le faisceau secondaire va croiser sur son chemin ( $\mu/\rho$ ).
- Le mode de mesure choisi, notamment les filtres utilisés (défini en partie  $I/I_0$  limite).

Pour chacun de ces échantillons, nous avons calculé selon la loi de Beer-Lambert l'épaisseur d'oxydes à partir de laquelle nous ne devrions plus détecter l'étain. Voici un rappel des valeurs calculées.

$$\text{ECH04} : t_{Feo(OH)+H_2O} = \frac{\ln(100)}{3,05 \cdot 2,1} = \mathbf{0,72 \text{ [cm]}}$$

$$\text{ECH04B} : t_{Feo(OH)} = \frac{\ln(100)}{5,29 \cdot 1,7} = \mathbf{0,51 \text{ [cm]}}$$

ECH05 : indéfini avant les mesures puisque nous ne connaissons pas le coefficient d'atténuation massique. Des projections seront faites après mesures.

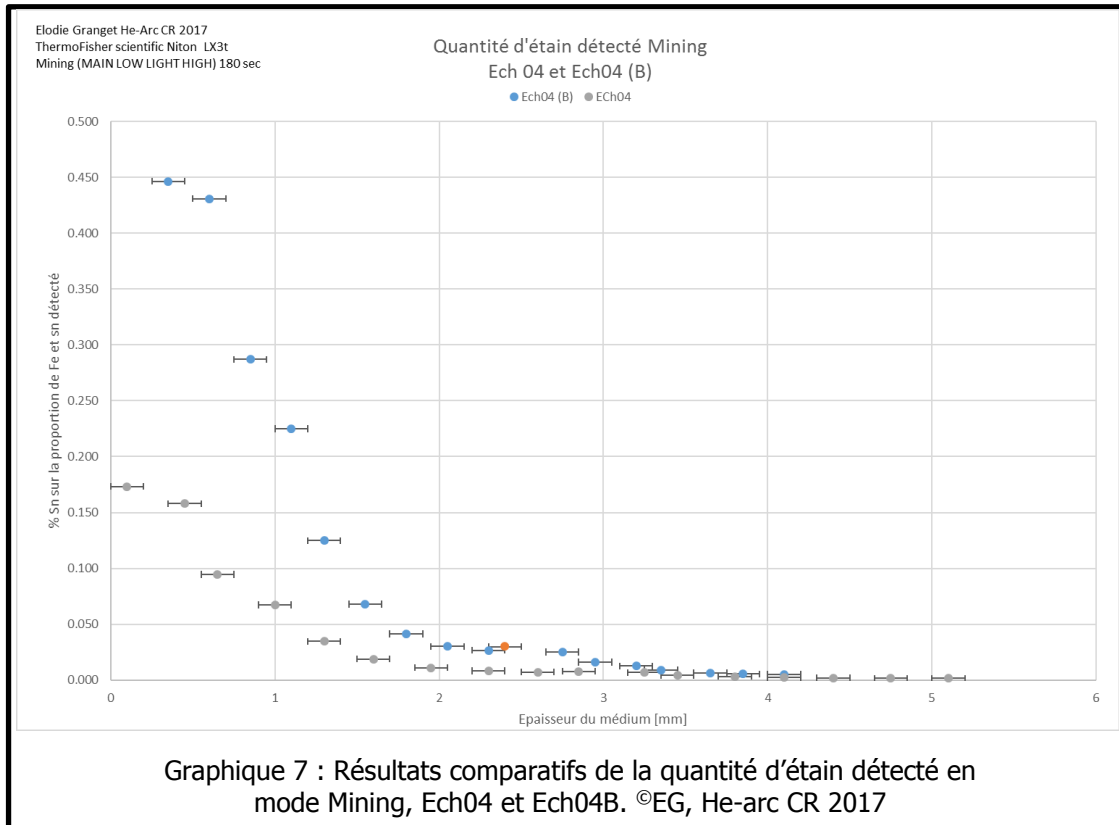
## 6.3. Densité du milieu, $\rho$

Nous sommes parvenus à observer l'impact de la densité sur l'atténuation du faisceau de fluorescence X émis par l'étain à l'aide des échantillons ECH04 et ECH04B. Nous ne sommes cependant pas parvenus à faire correspondre les valeurs obtenues avec les valeurs théoriques précédemment observées. Ceci est dû à une erreur de calcul qui a faussé le choix de l'épaisseur maximale de l'échantillon lame, nous empêchant d'atteindre la limite de détection de revêtement. En effet, l'épaisseur choisie était trop faible pour que la densité d'oxydes que nous sommes parvenus à compresser, ceci a entraîné une détection de l'étain sur toute la longueur de la lame.

Tableau 7 : Comparatif des résultats entre les échantillons ECH04 et ECH04B

<b><i>Echantillon</i></b>	<b><i>ECH04</i></b>	<b><i>ECH04B</i></b>
<b><i>Densité</i></b>	2.1 g/cm <sup>3</sup>	1.7 g/cm <sup>3</sup>
<b><i>Limite théorique</i></b>	7.2 mm	5.1 mm
<b><i>Limite observée General Metals</i></b>	3.45-3.8	Pas atteinte
<b><i>Limite observée Mining</i></b>	Pas atteinte	Pas atteinte

Malgré cette erreur, nous avons pu comparer les valeurs des deux échantillons pour une épaisseur donnée et constater que ces valeurs sont significativement différentes (Graphique 7, ci-dessous). Cet écart de valeur est d'autant plus grand que l'épaisseur d'oxydes de fer est faible et il diminue à mesure que l'épaisseur d'oxydes de fer augmente. On observe effectivement deux fonctions exponentielles  $y = e^{-x}$ , qui tendent toutes deux vers zéro.

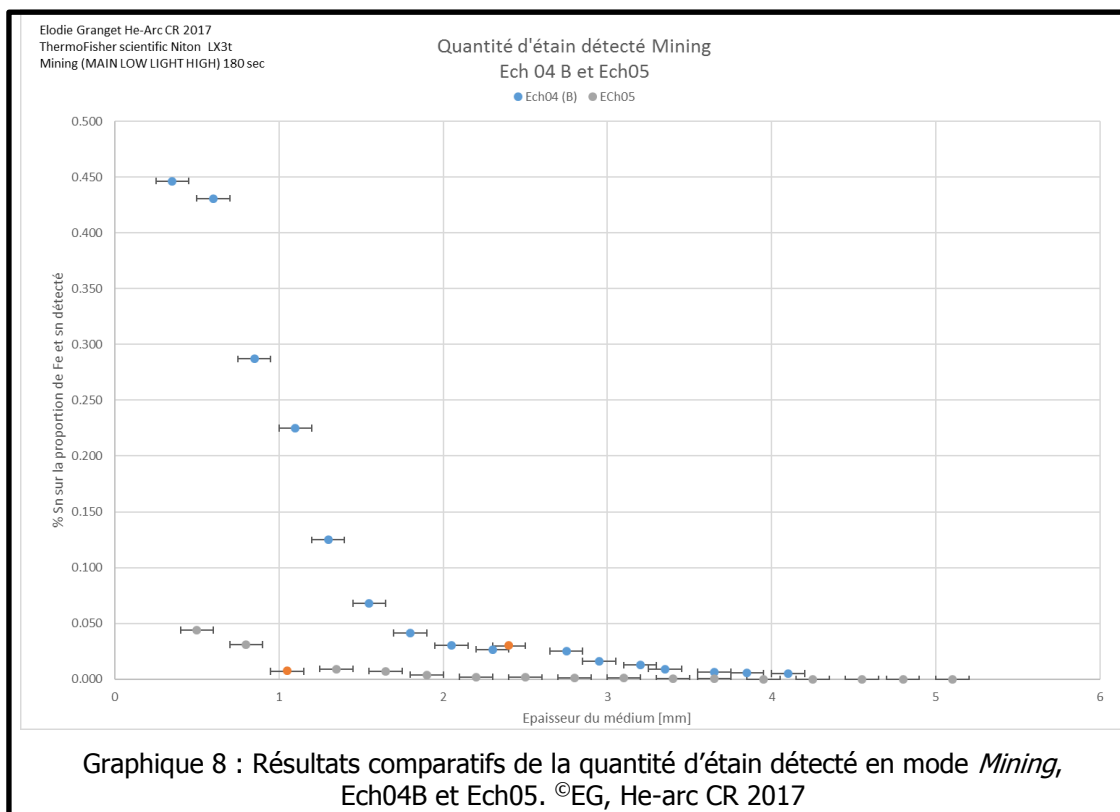


Les points présentés ici en rouge (Graphique 7, ci-dessus) représentent des valeurs qui allaient à l'encontre de la tendance générale observée. Nous les avons associées à une imperfection de compression à cet endroit de l'échantillon ou une imperfection dans le revêtement d'étain. Cette dernière hypothèse pose la question de l'impact de l'épaisseur de l'étain dans sa détection et mériterait d'être mis en évidence par un autre lot d'échantillons qui aurait pour but de déterminer les différents paramètres du revêtement d'étain influents dans sa propre détection.

#### 6.4. Nature du milieu, $\mu/\rho$

Les échantillons ECH04B et ECH05 avaient pour but de comparer l'atténuation des rayons X en fonction de la nature du milieu. Cependant, n'ayant pas un contrôle suffisant sur la densité des oxydes de fer une fois compactés, nous ne sommes pas parvenus à mettre en évidence cette influence, obtenant alors des résultats prenant en compte les deux paramètres que sont la densité et la nature. Il aurait en effet fallu obtenir des densités égales pour que ces échantillons soient comparables.

Comme pour les échantillons précédents, nous avons observé la même tendance à savoir qu'on observe pour chaque échantillon une courbe exponentielle de pente différente et que l'écart entre ces courbes se resserre à mesure que l'épaisseur d'oxydes de fer augmente. (Graphique 8, ci-dessous)



Pour l'échantillon ECH05, ne connaissant que la densité, nous pouvons tenter de déduire le coefficient d'atténuation en fonction des résultats obtenus expérimentalement. On connaît en effet sa densité par pesée après compactage :  $2,67\text{g/cm}^3$ . Aussi on sait que la zone limite de détection se trouve à une épaisseur entre 3.65mm et 3.95mm. On peut alors calculer  $\mu/\rho$  maximal ( $4.725\text{ cm}^2/\text{g}$ ) et minimal ( $4.366\text{ cm}^2/\text{g}$ ) d'après la loi de Beer-Lambert :

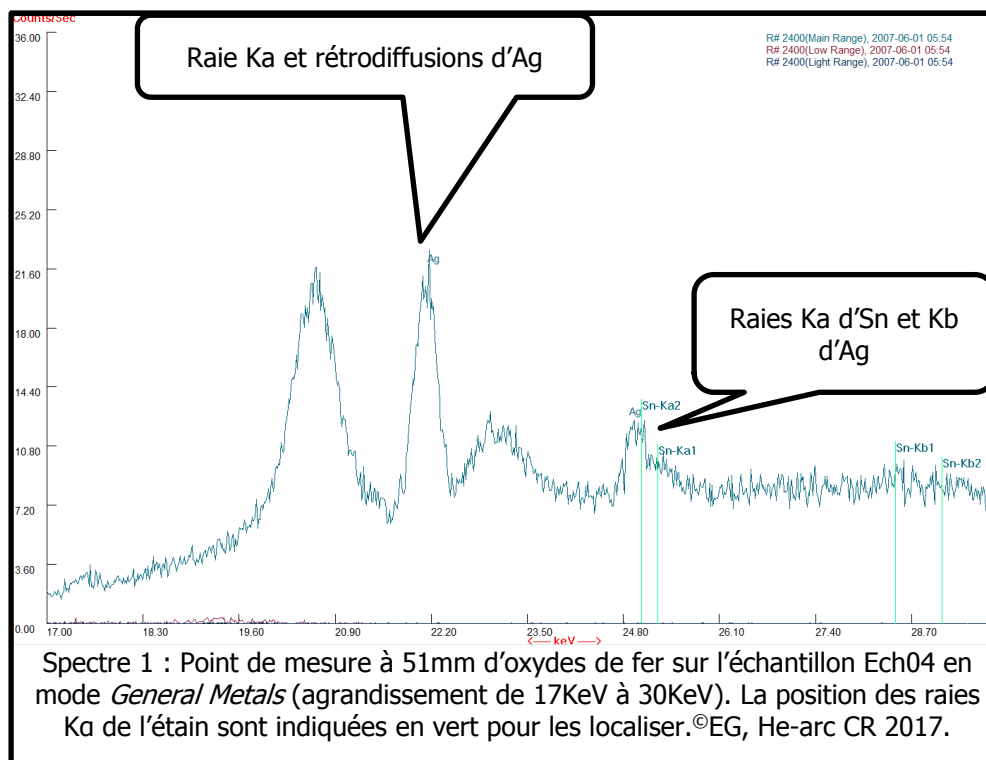
$$\frac{\mu}{\rho}_{max} = \frac{\ln 100}{t_{min} \cdot \rho} \text{ et } \frac{\mu}{\rho}_{min} = \frac{\ln 100}{t_{max} \cdot \rho}$$

## 6.5. Mode de mesure, rapport limite de $I/I_0$

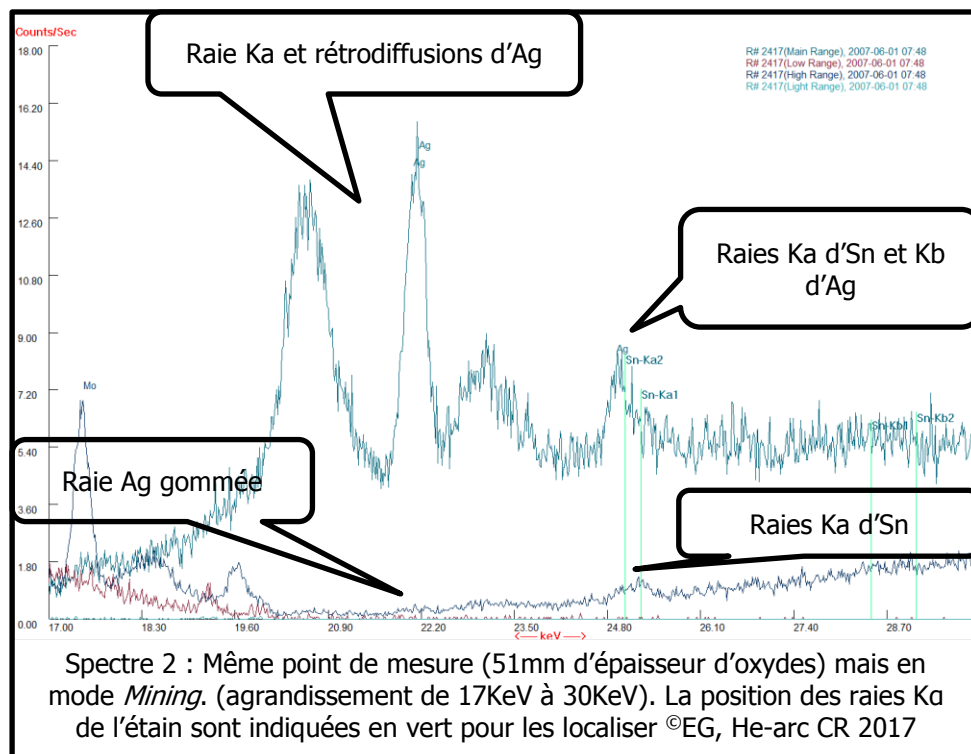
Nous avons mis en évidence au cours de nos différentes récoltes de données que, en fonction du mode de mesure sélectionné, la profondeur à laquelle on peut encore détecter de l'étain varie.

Bien que le but soit d'observer la fluorescence X émise de la matière, d'autres phénomènes émettent des photons, rendant le spectre final plus complexe. Dans notre cas précis, le rayonnement blanc ou fond ainsi que la raie d'argent provenant de la cible du tube à rayons X viennent compromettre la détection optimale de l'étain. En effet, l'étain et l'argent émettent des photons d'énergies très proches pour Ka, ce qui a pour conséquence, lors que les deux sont détectés, la superposition partielle des deux raies.

Le signal sur bruit (S/N) permet de discerner avec plus ou moins de précision la présence d'un élément et ses proportions. En ajoutant un filtre sur la source primaire, le bruit de fond est diminué pour les énergies précédant l'énergie d'émission de l'élément constituant dudit-filtre. La différence entre le mode *General Metals* et *Mining* est que ce dernier utilise un filtre (HIGH) supplémentaire constitué de Molybdène, qui est excité à des énergies d'environ 20 KeV. Lors de la prise de mesure en *Mining*, le filtre High va grandement améliorer le rapport pic sur fond après 20 KeV, en gommant entre autres les raies d'argent provenant du tube, et donc mettre en évidence la raie de l'étain détecté. Ceci a pour conséquence que l'appareil annonce la présence de l'étain à des profondeurs plus importantes en mode *Mining* (spectres 1 et 2, p.34-35). Constatant ceci, il apparaît comme évident que le rapport théorique  $I/I_0$  de 1/100 est réducteur et ne prend pas en compte la possibilité d'influencer le rapport S/N<sup>54</sup>.



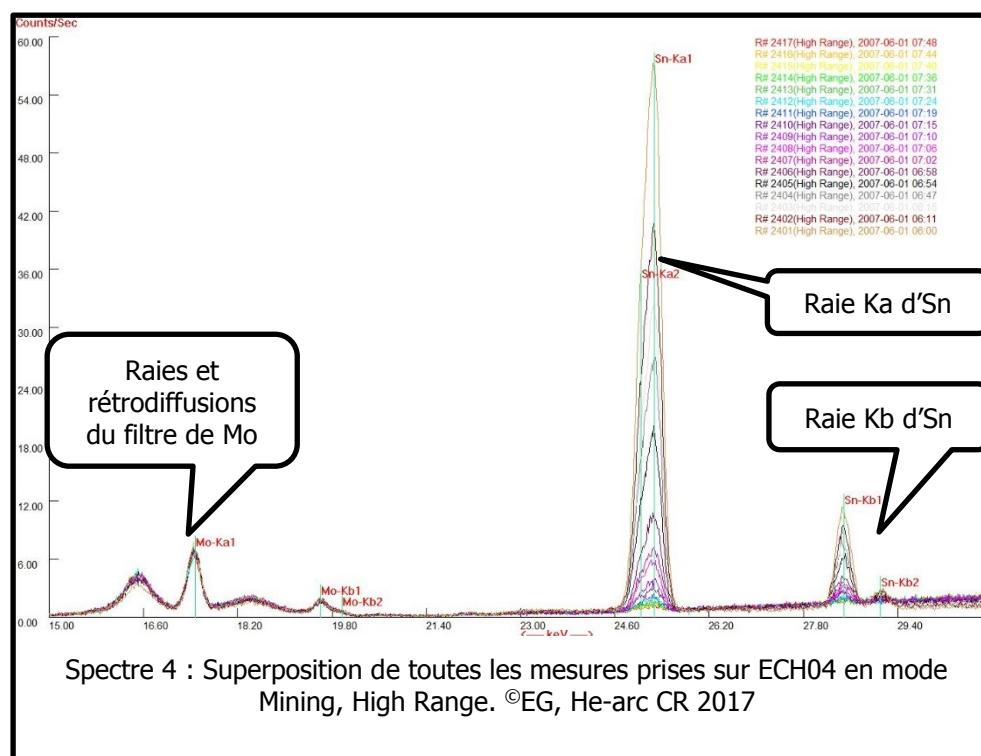
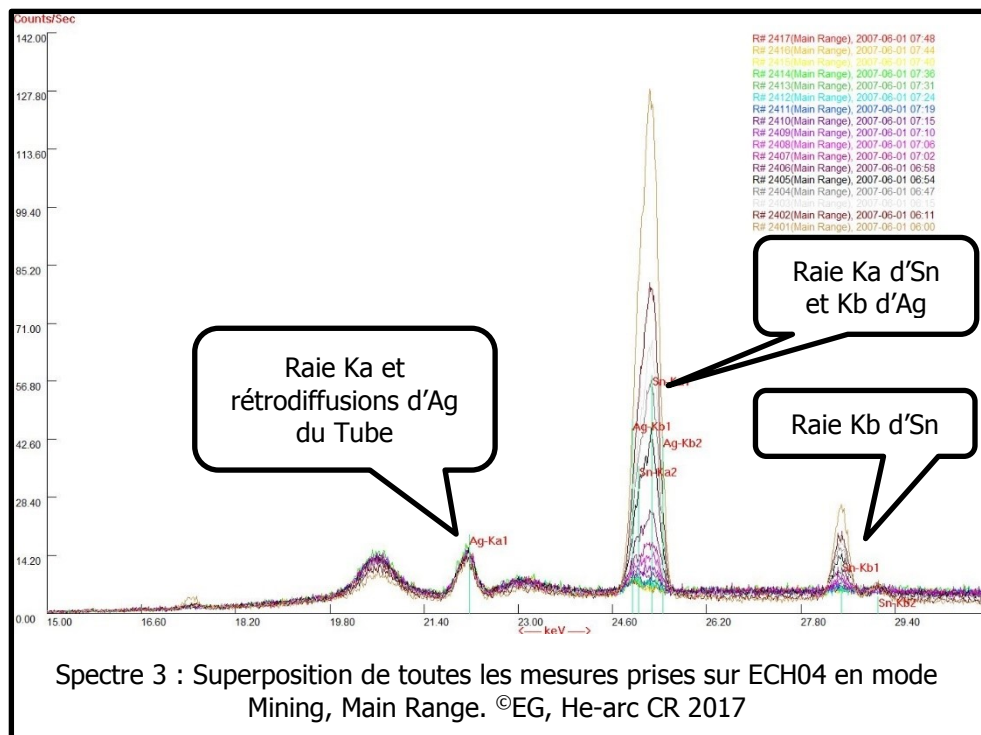
<sup>54</sup> Dupayrat, échange téléphonique 28.06.17



En mode *général Metals*, on constate tout d'abord que seul le Main Range révèle des raies caractéristiques dans les niveaux d'énergie de l'étain (c'est-à-dire autour de 25-30KeV) (Spectre 1, p.34). De plus, à des épaisseurs de 51 mm, l'appareil n'affiche plus automatiquement l'étain.

**En Mode *Mining* cependant, le 4<sup>ème</sup> filtre, High Range, non contenu dans *General Metals*, permet d'améliorer le rapport signal sur bruit et donc d'augmenter le pourcentage de détection de l'étain.** Ceci amène à un champ de vision plus profond de la XRF pour le cas de l'étain.

Que ce soit pour le Main Range ou le High Range, la superposition de plusieurs spectres d'émission nous permet de mettre en évidence cette différence entre raies d'émission de l'échantillon et bruit de fond de l'appareil. En effet, puisque la méthode qui est suivie ici a pour but de montrer une évolution de la détection de l'étain en fonction de la profondeur, le bruit de fond étant lui constant, les raies de l'étain se détachent du reste du spectre. (Spectres 3 et 4, p.36) La totalité des spectres est disponible en fichier NDT et une sélection montrant la diminution de détection de l'étain est présente en Partie V : Annexes 19.



## 7. Discussion des résultats

Ce modèle d'échantillon de lame étamée en puits incliné est adapté pour montrer la diminution de la quantité d'étain détectée à mesure que l'épaisseur d'oxydes de fer augmente. Donner raisons ? Cependant il ne permet pas d'identifier une épaisseur précise à laquelle le rayonnement est complètement atténué. Il a également permis de montrer que le calcul de projections que nous utilisons n'était pas suffisamment précis. En effet nous ne sommes pas parvenus à faire correspondre les valeurs obtenues avec les valeurs théoriques précédemment observées.

Que ce soit lors de la fabrication ou la prise de mesures, plusieurs défauts sont apparus, listés dans les paragraphes ci-dessous.

### 7.1. Imprécisions dues à la fabrication

D'un point de vue technique, la création d'un puits incliné à oxydes de fer facilite la prise de mesures comparatives, mais sa forme et les moyens à disposition (presse à plan parallèle à main) lors de ce travail rendent la qualité de compression de ces oxydes imparfaite et peu prédictible. En effet, il est important de relever la différence entre la densité des oxydes de fer bruts et celle que l'on obtient en compressant des poudres d'une certaine granulométrie. En effet, la masse volumique d'un milieu sous forme de poudre peut varier selon la densité du matériau lui-même et la compression de la poudre. Prenons pour cette démonstration le cas de la goethite qui, sous sa forme minérale, a une densité de  $4.3\text{g/cm}^3$ . Dans le cas de poudres, on ne se base pas sur la densité, mais sur la densité apparente, puisque pour un certain volume de poudre se trouvera emprisonné une certaine quantité d'air et d'humidité. Une poudre fine de  $\text{FeO}(\text{OH})$  verra sa densité apparente varier en fonction de son niveau de compression et approchera les  $4.3\text{ g/cm}^3$  à son maximum. En effet, si l'on considère

$$R = N^{\frac{1}{3}}r$$

Où :  $r$  le rayon d'un grain de poudre

$N$  le maximum de grains qu'il est possible de contenir dans une sphère

$R$  le rayon de cette sphère

Nous pouvons alors théoriquement confirmer que la masse volumique de la poudre compressée au maximum est inférieure à la masse volumique du minerai.

$$\rho_{\text{poudre}} = \frac{N \cdot m}{\frac{4}{3}\pi R^3} < \rho_{\text{Goethite}}$$

Nous avons observé la poudre de  $\text{FeO}(\text{OH})$  au microscope et mesuré des grains de  $5\text{-}6\mu\text{m}$  de diamètre. Prenons donc une moyenne de  $5,5\mu\text{m}$  de diamètre pour un rayon de  $2,75\mu\text{m}$ . Pour un  $R$  arbitraire de  $100\mu\text{m}$  on obtient :

$$\frac{R^3}{r^3} = N = \frac{100^3}{2,75^3} = 48\,084 \text{ grains}$$

$$\rho_{poudre} = \frac{N \cdot m}{\frac{4}{3}\pi R^3} = 4,25 g/cm^3 \leq \rho_{Goethite}$$

Les poudres que nous avons compressées auraient donc dû s'approcher de la densité de ces mêmes oxydes bruts. Dans les faits, ils n'ont jamais atteint leur masse volumique maximale. En effet, nous avons obtenu des fourchettes de densité avoisinant les 2 à 3 g/cm<sup>3</sup>. Il faut donc considérer que les profondeurs du champ de vision de l'appareil que nous avons observées sur ces échantillons sont supérieures à celles que l'on pourrait obtenir sur des oxydes réels. Cela prouve surtout que notre mode de compression doit être perfectionné et plus prédictible, car en plus de ne pas être parvenus à des densités proches de la réalité, nous ne sommes pas non plus parvenus à répéter des densités sur plusieurs échantillons. Ceci a compromis la mise en évidence du facteur  $\mu/\rho$  lors de nos tests (ECH04B et ECH05) et eu comme conséquence que nous n'avions pas toujours une profondeur du puits incliné de la lame assez important pour atteindre la limite de détection avec cette densité inférieure à la réalité. Pour conclure, on peut dire que ce modèle pourrait être perfectionné, notamment en augmentant la gamme d'épaisseurs d'oxydes de fer réalisables (soit en augmentant la pente, soit en allongeant la lame) et en perfectionnant le mode de compression des oxydes de fer, en créant un puits d'une largeur permettant l'utilisation d'une presse plus précise. Il aurait probablement été préférable de passer plus de temps à la conceptualisation et au perfectionnement du modèle d'échantillon, quitte à ne le réaliser que pour l'observation d'un paramètre.

## 7.2. Imprécisions des valeurs numériques

Tous les pourcentages présentés sont ceux affichés par l'instrument après la mesure. Ils sont calculés selon un algorithme qui se base sur le nombre de coups enregistrés par le détecteur et qui y applique une correction d'erreur calculée théoriquement (soustrayant par exemple un fond standard, des possibles pics de somme ou des pics d'échappement)<sup>55</sup>. Ces valeurs ne représentent pas le pourcentage d'étain effectivement présent dans l'échantillon, mais bien la proportion d'étain détectée par rapport à tous les photons interceptés par le détecteur (en mode Mining) ou la proportion d'étain par rapport à tous les éléments détectés (présélection en mode General Metals). Des logiciels comme PeakFit® nous permettraient de définir avec plus de précision ces valeurs<sup>56</sup>, mais comme nous souhaitons mettre principalement en évidence la variation dans la détection de l'étain, celles fournies par l'appareil étaient suffisantes. Prises indépendamment elles ne sont pas pertinentes, mais ensemble elles permettent d'établir une courbe de progression mettant en évidence le comportement des différents paramètres que nous souhaitons observer.

---

<sup>55</sup> M. Dupayrat, 2017. Échange téléphonique

<sup>56</sup> Dr. Maillard, 2017. Entrevue



Malgré cette contrainte strictement technique, les résultats que nous avons obtenus restent discutables pour d'autres raisons. En effet, la plupart des mesures n'ont pas été répétées, leurs valeurs numériques ne peuvent donc pas être totalement validées par manque. Cependant, **le phénomène d'atténuation des raies de l'étain à mesure que l'épaisseur d'oxydes de fer sus-jacent augmente** a été observé systématiquement du fait des multiples échantillons mesurés

Voici alors les points auxquels il faudrait prêter attention lors de la réalisation de nouveaux échantillons suivant ce modèle :

- Réaliser des puits offrant une gamme de profondeurs plus élargie (plus inclinés).
- Perfectionner la compression des oxydes de fer en poudre pour se rapprocher des densités brutes.
- Maîtriser avec plus de précision l'épaisseur d'étain recouvrant le fond des réservoirs.

Pour les prises de mesures :

- Répéter plusieurs fois les mesures dans les mêmes conditions pour vérifier la répétabilité
- Varier les conditions, notamment le temps de mesure
- Exprimer les données en pourcentage et en PPM (partie par million)

### 7.3. Difficulté de comparaison entre calculs et résultats

Les calculs basés sur la loi de Beer-Lambert, sous la forme dont nous l'avons abordé c'est-à-dire  $t = \frac{\ln(I_0/I)}{\mu}$ , définissent l'épaisseur en fonction du coefficient d'atténuation linéique et d'un rapport d'intensité (Chapitre 3). Nous avons considéré que le rapport d'intensité ( $I/I_0$ ) était trop faible pour permettre la détection lorsqu'il correspondait à 1/100. Cependant, en utilisant différents modes de mesures, nous avons constaté que cette approximation était trop grossière (Chapitre 6.5). Au terme de l'analyse de nos résultats, force est de constater qu'il est nécessaire de connaître avec précision les paramètres définissant un rapport d'intensités non-détectable par l'appareil XRF pour pouvoir comparer des résultats expérimentaux avec une quelconque projection mathématique. Dans l'état actuel de nos résultats, nous présentons des graphiques sur le rapport entre le pourcentage d'étain détecté (pour un 100% correspondant à la somme d'étain et de fer détecté) et l'épaisseur des oxydes de fer (milieu atténuant). Or les prédictions mettent en rapport l'intensité du faisceau de rayons X reçu par la matière avec cette même épaisseur. Il reste donc une étape mathématique à réaliser pour rendre des résultats comparables. Cette conversion demande avec certitude d'intégrer d'autres variables propres à l'appareil de mesure ou encore au revêtement<sup>57</sup>.

---

<sup>57</sup> Dupayrat, 2017. Entretien téléphonique

## **PARTIE III : Regard critique et perspectives**

## 8. Différence entre le modèle d'échantillon et un objet archéologique réel

Nous avons discuté les limites du modèle d'échantillon que nous avons utilisé dans ce projet et abordé des pistes pour l'améliorer ainsi que préciser les prédictions théoriques. Nous allons à présent discuter de la différence entre nos échantillons et des ferreux archéologiques étamés pour pointer les divergences et les difficultés supplémentaires imposées par des objets réels.

### 8.1. Nature des oxydes et hétérogénéité des produits de corrosion

La majeure différence entre les couches de corrosion d'un objet réel en fer étamé et celles de nos échantillons est la pureté et l'homogénéité de celles-ci. Nous avons, pour ces deux sets d'échantillons, utilisé une poudre d'hydroxydes de fer III ou  $\alpha\text{-FeO(OH)}$ , connue comme espèce minérale sous le nom de goethite. Elle n'a pas été mélangée à d'autres oxydes de fer et a été compactée de manière uniforme. La surface d'analyse était plane et de dimension adaptée à la fenêtre de l'appareil XRF. Il apparaît dès lors comme évident que ces conditions ne sont globalement jamais satisfaites sur des objets archéologiques. Dans le cas de produits de corrosion supérieurs à la surface originelle, et donc en-dessus du revêtement métallique (ici étamage), différents éléments du milieu d'enfouissement vont être mêlés aux oxydes de fer. Les produits de corrosion se développent alors souvent en couches d'épaisseur variable sur toute la surface de l'objet et comporte inévitablement des inclusions (chapitre 4.3, p.20). Ces inclusions de nature minérale ou organique vont participer à une composition hétérogène de la corrosion. On peut également s'attendre à ce que la densité des produits de corrosion varie sur un même objet en fonction du milieu d'enfouissement et de la vitesse de corrosion.

### 8.2. Impact sur la détection du revêtement

Aux vues des différents paramètres influent sur la profondeur du champ de vision de l'appareil XRF, mis en évidence au fil de ces différentes réflexions et expérimentations, et des contraintes liées à l'hétérogénéité de la corrosion naturelle que nous avons listées ci-dessus, il semble difficile de définir  $\mu$  pour chaque objet que l'on est amené à analyser. Cela nécessiterait en effet de connaître avec précision la densité et la nature des éléments composant le milieu. Or, nous l'avons vu précédemment, la corrosion se développe bien souvent de manière stratifiée et non homogène en surface de l'objet. Nous pourrions tenter de définir avec précision ces dits paramètres, mais cela nécessiterait des moyens analytiques (XRD par exemple) ou des investigations mécaniques (stratigraphie au scalpel ou observation de coupes stratigraphiques sous microscope) qui impliqueraient la révélation du revêtement d'étain si celui-ci est présent. Il est donc impensable d'inclure des projections théoriques systématiques à la méthode d'analyse XRF dans le cas de la recherche d'un revêtement sur un objet réel.

Il serait néanmoins utile de fournir une table présentant, pour des paramètres standardisés, la profondeur du champ de vision de l'appareil XRF.

Nous avons tenté de présenter une telle table en nous basant sur la méthode de projection utilisée pour les tests sur échantillons, c'est-à-dire en considérant  $I_0 = 99\%$ . Il est nécessaire de rappeler que cette approximation reste grandement réductrice.

Tableau 8 : Densité et coefficient d'atténuation massique pour différents produits de corrosion du fer

<b>Oxyde</b>	<b>Densité [<math>g/cm^3</math>]</b>	<b><math>\mu/\rho^{58}</math></b>	<b><math>t</math> pour <math>I/I_0=1\%</math></b>
Magnétite ( $Fe^{3+}2Fe^{2+}O_4$ )	5.15 <sup>59</sup>	6.01	0.15cm
Goethite ( $Fe^{3+}O(OH)$ )	4.3 <sup>60</sup>	5.29	0.20cm
Lépidocrocite ( $Fe^{3+}O(OH)$ )	4 <sup>61</sup>	5.29	0.22cm
Ferrihydrite ( $Fe^{3+}_2O_3 \cdot 0.5(H_2O)$ )	3.8 <sup>62</sup>	5.80	0.21cm
Akaganéite ( $Fe^{3+}(O,OH,Cl,Ni)$ )	3 <sup>63</sup>	4.88	0.31cm
Produits de corrosion utilisés pour les tests	3.4	De 4.725 À 4.366	0.28cm 0.31cm

Nous avons sélectionné quelques produits de corrosions, soit parce qu'ils sont très répandus (Magnétite, goethite, Lépidocrocite...) soit parce que, comme dans le cas de l'Akaganéite, ils ont une particularité de composition qui induit souvent un traitement par bain chimique qui pourrait altérer l'étamage.

On peut constater que les produits de corrosion du fer sélectionnés atténuent les rayons X à des proportions approchantes, de telle manière que l'épaisseur limite de détection avoisine les 2-3 mm en général, sauf pour la magnétite, plus dense, qui a un plus grand pouvoir atténuant.

Comme ce rapport d'atténuation totale n'est pas encore parfaitement défini, nous avons réalisé un graphique qui montre l'évolution de l'intensité du signal reçu par le revêtement en fonction de l'épaisseur pour tous ces oxydes de fer présentés ci-dessus (Graphique 9, p.43). Il sera par la suite plus simple de déterminer, en fonction de l'intensité d'atténuation totale, l'épaisseur d'oxydes de fer correspondante. Ceci se base cependant sur l'idée que la détection du faisceau secondaire est perpendiculaire, ce qui n'est dans les faits pas le cas puisque le détecteur est à un angle d'environ  $20^\circ$  par rapport à la normale de l'échantillon<sup>64</sup>. On constate déjà qu'il se dessine une zone de détection entre l'oxyde de densité la plus faible et celui de densité la plus haute.

Un tel graphique pourrait être proposé, présentant la courbe d'oxydes d'un coefficient d'atténuation moyen. Il serait cependant nécessaire, dans ce but, de faire une étude d'identification et de caractérisation des oxydes sur une large sélection d'objets archéologiques et d'ainsi référencer les

<sup>58</sup> Calculé selon l'équation 6 avec les références de Hubble and Seltzer, 1996 [En Ligne] Table 3

<sup>59</sup> Barthelmy, 2014 [en ligne] Magnétite

<sup>60</sup> Barthelmy, 2014 [en ligne] Goethite

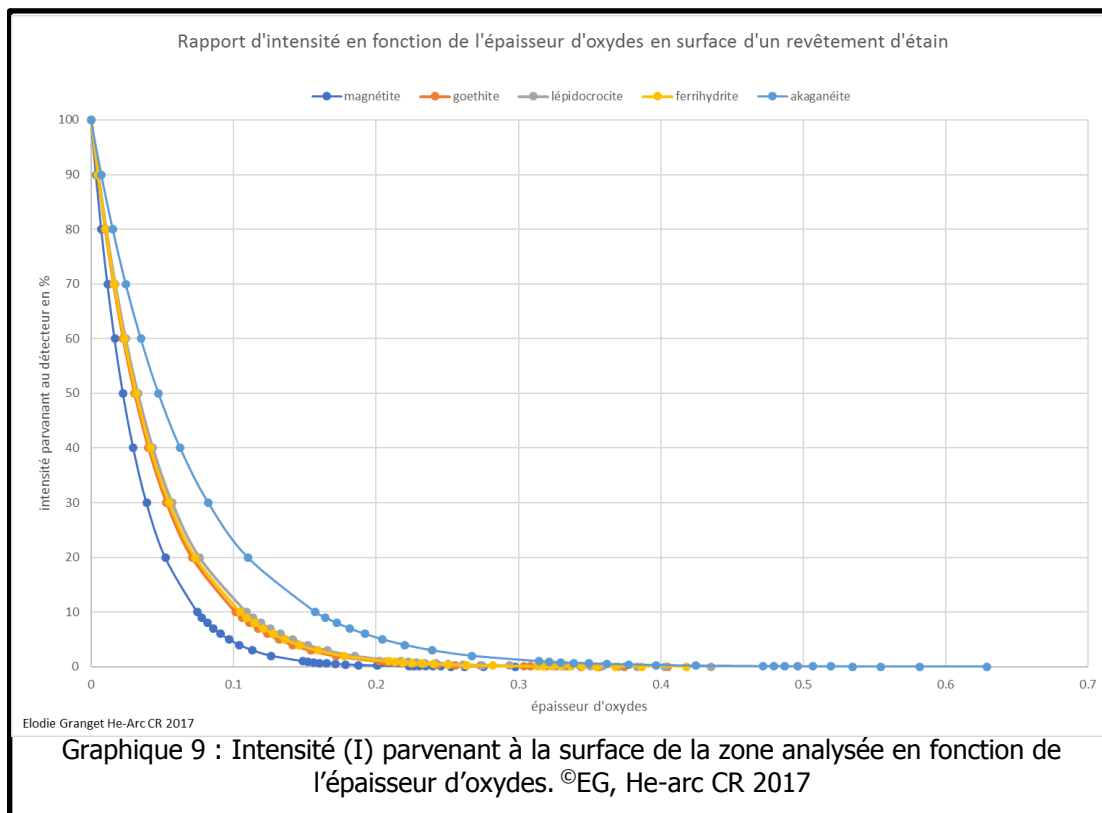
<sup>61</sup> Barthelmy, 2014 [en ligne] Lépidocrocite

<sup>62</sup> Barthelmy, 2014 [en ligne] Ferrihydrite

<sup>63</sup> Barthelmy, 2014 [en ligne] Akaganéite

<sup>64</sup> Dupayrat, 2017

densités et coefficients d'atténuations massiques pour pouvoir proposer une moyenne ou des modèles en fonction des profils de corrosion.



## 9. Perspective de recherche : Semi-quantification du revêtement

Lors de la prise de mesures XRF dans le cadre du projet CANS de l'UR-arc CR, nous avons observé que sur une série de fines plaques de fer étamées des deux côtés, la proportion étain/fer n'évoluait pas proportionnellement à l'augmentation de l'épaisseur du revêtement étamé. Cela peut être expliqué en partie par la ré-excitation du fer par le rayonnement secondaire de la couche d'étain inférieure. Cependant, l'on s'est demandé s'il existe un moyen de savoir si nous observons une seule ou les deux couches d'étain présentes de chaque côté du cœur de la plaque en fer. Après avoir étudié l'impact des oxydes de fer (milieu atténuant) sur la détection de l'étain, nous sommes arrivés à la conclusion qu'il était nécessaire de s'intéresser à l'impact de l'étain dans sa propre détection. Après avoir étudié cet impact nous pourrions poser la question : « comment définir l'épaisseur d'étain en fonction des valeurs obtenues par XRF ? » Le but serait à terme de proposer un moyen permettant de faire le lien entre la quantité d'étain détectée et l'épaisseur du revêtement étamé en fonction du milieu atténuant. Ceci pourrait être représenté par une fonction qui, pour des oxydes de  $\mu$  défini, mettrait en relation ces 3 paramètres :

- La quantité d'étain détectée, ou un rapport de détection étain / fer (cela serait à définir lors de l'étude de l'impact du revêtement)
- L'épaisseur d'oxydes de fer de coefficient d'atténuation linéique  $\mu$
- L'épaisseur de l'étamage

Elle pourrait être exprimée sur un graphe à 3 axes, sous la forme d'une surface dans l'espace représentant la fonction théorique du lien entre étain détectable et l'épaisseur du revêtement observé. Puisque le but est de rendre un tel modèle applicable lors de mesures réelles, il faudrait également inclure les différentes erreurs et incertitudes liées à l'appareil XRF. Nous obtiendrons alors un volume dans un graphe à 3 axes.

Cette fonction 3D correspondrait à la combinaison de la fonction du rapport d'étain sur fer détecté et de l'épaisseur d'oxydes, que nous avons tenté de définir dans ce travail de recherche par le biais de nos expérimentations, et de celle du rapport entre épaisseur de l'étamage et le pourcentage d'étain détecté (toujours basé sur un 100% = étain + fer), qui reste à définir.

Bien que ce mémoire n'ait pas pour but d'apporter des réponses à cette question, nous avons néanmoins sondé le terrain pour la suite du projet par le biais d'une série de mesures suivant le modèle d'échantillon que nous vous présentons en Partie V : Annexes 17.4.

Les résultats obtenus semblent indiquer que l'incertitude entre rapport Sn/Fe détecté et l'épaisseur d'étain augmente avec l'épaisseur du revêtement. Nous n'avons pas observé de différences flagrantes entre les modes de mesures choisis, si ce n'est une légère variation de cette incertitude. Le nombre de données recueilli est trop faible pour pouvoir établir expérimentalement la fonction qui relie les deux paramètres observés (Sn/Fe et épaisseur Sn). On peut cependant penser qu'elle évolue de manière logarithmique et tendre vers une limite correspondant à une épaisseur considérée comme infinie pour l'appareil. Cela signifie que même si on est en présence d'une épaisseur d'étain plus importante, on obtiendra invariablement la même valeur lue par l'appareil. Cette équation devrait pouvoir être définies par de plus amples recherches documentaires pour être finalement adaptée à l'appareil que nous utilisons ainsi qu'au type d'objet étudié.

Il est nécessaire de reproduire ces mesures à plus grande échelle en produisant différentes épaisseurs d'étain et plusieurs épaisseurs d'oxydes. De cette manière, il serait possible de croiser les calculs aux valeurs expérimentales.

## 10. Conclusion générale

Dans le cadre d'un questionnaire plus large sur la pertinence de l'utilisation de la XRF dans la détection et la semi-quantification d'un revêtement métallique sous des couches de corrosion, nous avons défini, pour un objet ferreux étamé et corrodé, les paramètres de la couche de corrosion qui influençaient la détection du revêtement d'étain.

Par le biais de différentes mesures expérimentales et en s'appuyant sur la loi de Beer-Lambert définissant l'atténuation d'un rayonnement électromagnétique dans la matière, nous avons mis en évidence les points suivants :

**Les oxydes vont influencer l'épaisseur d'oxydes limite de détection (t) de l'étain selon 2 facteurs qui sont leur nature ( $\mu/\rho$ ) et leur densité ( $\rho$ ).**

**Cette épaisseur limite évolue selon la fonction  $t = \frac{\ln(I_0/I)}{\frac{\mu}{\rho}\rho}$ .**

**La valeur du rapport  $I/I_0$  définissant t limite dépend entre autres du mode de mesure choisi et des filtres appliqués sur le faisceau primaire de l'instrument.**

La corrosion naturelle est hétérogène et il est donc difficile de qualifier  $\mu/\rho$  et  $\rho$  avec précision. Cependant, si l'on considère la densité des oxydes de fer se situant globalement entre 3 et 5 g/cm<sup>3</sup>, il est alors possible de définir une plage de détection limite en fonction du rapport d'intensité  $I/I_0$  limite. Cette plage de détection peut être précisée en définissant un  $\mu/\rho$  moyen pour un mélange de produits de corrosion. Ceci n'a cependant pas été abordé dans ce travail et demanderait une étude élargie sur une large sélection d'objets corrodés.

Pour pouvoir comprendre avec plus de précision les résultats expérimentaux obtenus dans ce travail, il est nécessaire d'étudier l'impact du revêtement d'étain dans sa propre détection ainsi que de clairement définir le rapport d'intensité  $I/I_0$  minimal. De plus, pour pouvoir comparer les résultats affichés par l'appareil XRF (en % ou ppm) avec les valeurs obtenues mathématiquement par la loi de Beer-Lambert, il est nécessaire d'inclure une étape de conversion du rapport d'intensité en pourcentage d'étain détecté. Dans ce même but, il est également très probable qu'il faille étoffer l'équation en incluant d'autres paramètres.

Une fois tous ces points éclaircis, il devrait être possible de créer un modèle mathématique permettant de semi-quantifier l'épaisseur d'un revêtement d'étain à travers des couches de corrosions.

Un regard critique sur la qualité des échantillons réalisés a relevé qu'ils étaient bien souvent trop peu précis pour être reproductibles. Il aurait été préférable de passer plus de temps pour la réalisation d'échantillons, quitte à n'observer expérimentalement qu'un seul des paramètres influents des oxydes de fer.

## **PARTIE IV : Références et listes d'illustrations**



## 11. Bibliographie référencée

- Accademia Nazionale dei Lincei, 1976: Acte du congrès international « Applicazione dei methodi nucleari nel campo delle opere d'arte », Rome e Venise 24-29 mars 1973, Accademia Nazionale dei Lincei, Rome, 1976
- Asma Khalid, Aleena Tasneem Khan and Muhammad Sabieh Anwar, 2011 [en ligne]: Asma Khalid, Aleena Tasneem Khan and Muhammad Sabieh Anwar. «X-Ray Fluorescence (XRF) spectrometry for materials analysis and "discovering" the atomic number» LUMS School of Science and Engineering, 2011. [en Ligne]  
<http://advlabs.aapt.org/document/ServeFile.cfm?ID=11727&DocID=2608>
- Barthelmy, 2014 [en ligne] : Barthelmy, David. « Mineralogy database » In *Webmineral.com*. [en ligne] 1997-2014 [consulté le 23.06.2017]  
[http://webmineral.com/Alphabetical\\_Listing.shtml#.WUy5fevyipo](http://webmineral.com/Alphabetical_Listing.shtml#.WUy5fevyipo)
- Bauer, 2011: Bauer, Mathieu. Support du cours « Theoretical aspects of handheld x-ray fluorescence spectrometry and spectra evaluation » Thermofisher Scientific, 2011.
- Cicek, 2017: Cicek, Volkan. « Corrosion Engineering and Cathodic Protection Handbook: With an Extensive Question and Answer Section » John Wiley & Sons, 2017.
- Dupayrat, 2017 : Dupayrat, Marc. Support du cours « Méthode d'analyse par fluorescence des Rayons X », avril 2017
- Dupayrat, 2017. Entretien téléphonique : Dupayrat, Marc. Entretien téléphonique du 30 juin 2017.
- Farid and all, 2013: Farid M. Mohammed and all. « X-Ray mass attenuation coefficients for mixture of some 3d elements  $Fe_{100-x}Al_x$  and  $Cu_{100-x}Al_x$  » In *Australian Journal of basic and Applied Sciences*, n°7 (4), p. 810-815. 2013
- Gullikson, Eric, 2010 [en ligne]: Gullikson, Eric. « X-Ray interactions with matter: the x-ray attenuation length of a solid » CXRO center of x-ray and optics, Lawrence Berkeley National Laboratory, 2010 [en ligne] [http://henke.lbl.gov/optical\\_constants/atten2.html](http://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html)
- Hoare and all, 1965: Hoare, W.E. Hedges, E.S. Barry, B.T.K "The Technology of Tinplate" Edward Arnold LTD., London. 1965
- Hubble and Seltzer, 1996 [En Ligne] : Hubbell, J. H. and Seltzer M.S. «Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy Absorption Coefficients from 1 keV to 20 MeV for Elements Z = 1

to 92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest» *NIST Physical measurement Laboratory* [En ligne] U.S. Secretary of Commerce, 1996, Last edited in 2004 [consulté le 25.05.2017] <https://www.nist.gov/pml/x-ray-mass-attenuation-coefficients>

Maillard, 2017. Entrevue: Maillard, Yves-Patrik.

Meeks, 1993 : Meeks, Nigel. « Surface characterization of tinned bronze, high-tin bronze, tinned iron and arsenical bronze » In *Metal Plating and Patination: Cultural, technical and historical developments*. Burlington, Elsevier Science, 1993. p. 247-275

Micorr, [en ligne]: Micorr « Scientific bases » [en Ligne] He-arc CR [Consulté le 05.07.2017] <https://micorr.org/scientific-bases/>

Musée Rath, 1982 : Musée Rath« Sauver l'art ? Conserver, analyser, restaurer » In Catalogue d'expositions du Musée Rath, Genève du 18 mars au 16 mai 1982, Edition du Tricorne, Genève, 1982

NORAN Instruments, 1999 : NORAN Instruments, « Energy-dispersive X-ray microanalysis : An introduction » Middleton, Wisconsin, 1999.

Ottenwelter, Estelle. Leroux Manuel, Ded Jiri, 2008 : Ottenwelter, Estelle. Leroux Manuel, Ded Jiri. « Archaeological Tinned iron artefacts » Sbornik z Konference Conservatoru-restauratoru, Pribram, 2008, p.76-82.

R. Cesareo [and al.] « Non-destructive analysis of acient bronzes » In *Studies in Conservation*, 18, 1973, pp. 64-80

Scott, 2009: Scott, David A. et Eggert, Gerhard. «Iron and steel in art» Archetype publications Ltd, Londres, 2009

Seccaroni and all, 2004: Seccaroni Claudio, Moioli Pietro, Acidini Luchinat Cristina. « Fluorescenza X : prontuario per l'analisi XRF portatile applicata a superfici policrome ». Nardini, seconda edizione, Firenze, 2004

Selwyn, 2004: Selwyn, Lyndsie. « Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional » Canadian Conservation Institute, 2004

Tereygeol, Florian et al. « Dosages par fluorescence X portable d'ateliers médiévaux de production des métaux non-ferreux »,In *ArcheoSciences* [En ligne], volume 34, 2010, mis en ligne le 11 avril 2013, consulté le 26 mars 2017. <http://archeosciences.revues.org/2802>

- ThermoFisher scientific, 2017 : ThermoFisher scientific. « X Ray technology» ThermoFisher scientific website [en Ligne] [consulté le 16.06.2017] <https://www.thermofisher.com/ch/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/elemental-analysis-information/xrf-technology.html>
- Thomsen, Mercurio et Schatzlein, 2005 [en ligne]:Thomsen, Volker. Mercurio, David and Schatzlein, Debbie. « Tutorial: Attenuation of X-Rays by matter » In *Spectroscopy* [en Ligne], Volume 20 (9), 01.09.2005 [consulté le 10.05.2017] <http://www.spectroscopyonline.com/tutorial-attenuation-x-rays-matter>
- Turgoose, 1985: Turgoose, Steven. « The corrosion of Lead and Tin : Before and After excavation » In *Lead and Tin Studies in Conservation and Technology*. UKIC occasional papers, n°3, 1985. p.15-26.

## 12. Bibliographie consultée

- Denker, Andrea [et al.] « Non-destructive testing and analysis of museum objects / COST Action G8 » Fraunhofer IRB Verlag, 2006
- Ferretti, Marco, Caneva, Claudio. « XRF Spectrometers for Non-Destructive Investigations in Art and Archaeology: the Cost of Portability » 15th WCNDT, 2000, Rome. [en ligne] [consulté le 03.04.2017] <http://www.ndt.net/article/wcndt00/papers/idn680/idn680.htm>
- Ferretti, Marco. « Scientific Investigations of Works of Art » ICCROM – International Center for the Study of the Preservation and the Restoration of Cultural Property, 1993, Rome. p.12-17
- Gerber, Christophe et al. Court, Pâturage de l'Envers. Une verrerie forestière du début du 18e siècle. Vol. 4 : Le mobilier en verre, métal, pierre et autres matériaux. Éd. par le Service archéologique du canton de Berne. Berne 2015.
- Leroux, M. & Lemoine S., « L'étamage des objets ferreux archéologiques : une présence discrète et problématique, XIXe journées des restaurateurs en archéologie, Saint-Germain en Laye (2003), » In *Conservation Restauration des Biens Culturels* (CRBC), Paris, 20, 2004
- Lorusso, Salvatore et Schippa, Bruno. « Méthodologie scientifique appliquée à l'étude des biens culturels : diagnostic et évaluation technico-économique » Edition EREC. 1995. P. 77-80.

Neff, D., Reguer, S., Bellot-Gurlet, L., Dillmann, P. & Bertholon, R., Structural characterisation of corrosion products on archaeological iron. An integrated analytical approach to establish corrosion forms, *Journal of Raman Spectrometry*, 2004. 35 (Special Issue on the application of Raman spectroscopy in art and archaeology): p. 739-745.

Seccaroni Claudio, Moiola Pietro, Acidini Luchinat Cristina. « Fluorescenza X : prontuario per l'analisi XRF portatile applicata a superfici policrome ». Nardini, seconda edizione, Firenze, 2004

Stuart, Barbara « Analytical techniques in materials conservation » John Wiley & Sons Ltd. Chichester, Angleterre, 2007.

### 13. Liste des figures

Figure 1 : Schéma de composition et de fonctionnement d'un tube à RX ©Asma Khalid and all, 2011	10
Figure 2 : Raies d'absorptions ©NORAN, 1999 .....	10
Figure 3 : Diffusion Rayleigh, élastique (1) ; Diffusion Compton inélastique (2) ©Thermofisher Scientific .....	11
Figure 4 : Vue en coupe de l'appareil XRF Niton® présentant les différents composants et illustrant son principe de fonctionnement. ©OpenEI .....	12
Figure 5 : Bremsstrahlung et raies caractéristiques du tube à rayons X. ©Dupayrat, 2017 .....	12
Figure 6 : Pic d'échappement ©Dupayrat, 2017 .....	13
Figure 7 : Pic de somme ©Dupayrat, 2017 .....	13
Figure 8 : Diagramme de phase fer et étain, phase $\theta + \eta$ encadrée ©Selwyn 2004 .....	18
Figure 9 : Corrosion galvanique du fer étamé ©wikimédia .....	19
Figure 10 : Corrosion galvanique du fer étamé en milieu acide ©wikimédia .....	19
Figure 11 : Différentes couches de corrosions du fer archéologique. ©Micorr .....	20
Figure 12 : Régions anodiques et cathodiques des couches de corrosion du fer en milieu archéologique. ©Selwyn 2004 .....	21
Figure 13 : Schéma simplifié du mélange des produits de corrosion du fer et de l'étain. ©EG, He-arc CR 2017 .....	21
Figure 14 : Modèle d'échantillon lame réalisé pour l'observation de l'atténuation du faisceau en fonction du milieu atténuant. ©EG, He-arc CR 2017 .....	23
Figure 15 : Concept d'Ech01 ©EG, He-arc CR 2017 .....	58
Figure 16 : Modèle Ech02 .....	59
Figure 17 : Modèle Ech03 ©EG, He-arc CR 2017 .....	61
Figure 18 : Modèle d'échantillon ECH06 ©EG, He-arc CR 2017 .....	63
Figure 19 : Calibration de l'électroaimant pour évaluer l'épaisseur d'étain ©EG, He-arc CR 2017 .....	80

Figure 20 : Dégraissage des plaques ©EG, He-arc CR 2017 .....	80
Figure 21 : dégraissage chimique et neutralisation de la surface. ©EG, He-arc CR 2017 .....	81
Figure 22 : Mise en place de l'anode dans le bain électrolytique ©EG, He-arc CR 2017 .....	81
Figure 23 : Bain électrolytique ©EG, He-arc CR 2017.....	81
Figure 24 : Sortie de la plaque après le temps de dépose. ©EG, He-arc CR 2017 .....	82
Figure 25 : Rinçage de la plaque. ©EG, He-arc CR 2017 .....	82
Figure 26 : Vérification de l'épaisseur par plusieurs points de mesures. ©EG, He-arc CR 2017 .....	82
Figure 27 : Séchage de la pièce après un dernier rinçage dans l'eau chaude. ©EG, He-arc CR 2017 .	83
Figure 28 : Vérification de l'épaisseur avec un deuxième appareil calibré. ©EG, He-arc CR 2017 .....	83
Figure 29 : ECH02 ©EG, He-arc CR 2017 .....	84
Figure 30 : ECH03 vide ©EG, He-arc CR 2017 .....	84
Figure 31 : ECH03 avec oxydes ©EG, He-arc CR 2017 .....	84
Figure 32 : ECH04, ECH04B et ECH05 vide ©EG, He-arc CR 2017 .....	85
Figure 33 : ECH04, ECH04B et ECH05 avec oxydes ©EG, He-arc CR 2017 .....	85
Figure 34 : Oxydes naturels prélevés sur une cuisinière ©EG, He-arc CR 2017 .....	85
Figure 35 : Réduction des oxydes en poudre ©EG, He-arc CR 2017.....	86
Figure 36 : Dispositif de mesure pour les Echantillons lames. Le stand (au fond) avec les deux ordinateurs de travail. ©EG, He-arc CR 2017 .....	86
Figure 37 : ECH06, 3 plaques et 2 cadres d'oxydes ©EG, He-arc CR 2017.....	86
Figure 38 : Installation pour la prise de mesures de ECH06. ©EG, He-arc CR 2017.....	87

## 14. Liste des tableaux

Tableau 1 : modes et filtres associés .....	13
Tableau 2 : Epaisseur limite de détection théorique pour le fer pur (Fe) et la goethite (FeOOH) .....	16
Tableau 3 : Coefficients d'atténuation massique pour chaque élément composant la goethite .....	16
Tableau 4 : Méthode de réalisation des échantillons lame .....	24
Tableau 5 : Mesures réalisées pour la caractérisation des matériaux constituant les échantillons lames .....	26
Tableau 6 : Systématique de mesure sur échantillons lames.....	26
Tableau 7 : Comparatif des résultats entre les échantillons ECH04 et ECH04B .....	31
Tableau 8 : Densité et coefficient d'atténuation massique pour différents produits de corrosion du fer .....	42
Tableau 9 : Caractérisation des matériaux pour ECH02 .....	59
Tableau 10 : Etapes de réalisation Ech02 .....	59
Tableau 11 : Caractérisation des matériaux pour ECH03 .....	61
Tableau 12 : Etapes de réalisation Ech03 .....	61
Tableau 13 : Protocole de réalisation d'un set d'échantillons à épaisseurs d'étain variables.....	63
Tableau 14 : Caractérisation des matériaux pour ECH06 .....	64
Tableau 15 : Systématique de mesure ECH06 .....	65
Tableau 16 : Tableau des numéros de mesures XRF par échantillons .....	69

## 15. Liste des graphiques

Graphique 1 : Résultats de la quantité d'étain détecté en mode General Metals, Ech04. ©EG, He-arc CR 2017 .....	28
Graphique 2 : Résultats de la quantité d'étain détecté en mode Mining, Ech04. ©EG, He-arc CR 2017 .....	28
Graphique 3 : Résultats de la quantité d'étain détecté en mode General Metals, Ech04B. ©EG, He-arc CR 2017.....	29
Graphique 4 : Résultats de la quantité d'étain détecté en mode Mining, Ech04B. ©EG, He-arc CR 2017 .....	29
Graphique 5 : Résultats de la quantité d'étain détecté en mode General Metals, Ech05. ©EG, He-arc CR 2017 .....	30
Graphique 6 : Résultats de la quantité d'étain détecté en mode Mining, Ech05. ©EG, He-arc CR 2017 .....	30
Graphique 7 : Résultats comparatifs de la quantité d'étain détecté en mode Mining, Ech04 et Ech04B. ©EG, He-arc CR 2017 .....	32
Graphique 8 : Résultats comparatifs de la quantité d'étain détecté en mode Mining, Ech04B et Ech05. ©EG, He-arc CR 2017 .....	33
Graphique 9 : Intensité (I) parvenant à la surface de la zone analysée en fonction de l'épaisseur d'oxydes. ©EG, He-arc CR 2017 .....	43
Graphique 10 : Résultats de la quantité d'étain détecté en mode General Metals, Ech02. ©EG, He-arc CR 2017.....	60
Graphique 11 : Résultats de la quantité d'étain détecté en mode Mining, Ech 02. ©EG, He-arc CR 2017 .....	60
Graphique 12 : Résultats de la quantité d'étain détecté en mode General Metals, Ech03. ©EG, He-arc CR 2017.....	62
Graphique 13 : Résultats de la quantité d'étain détecté en mode Mining, Ech03. ©EG, He-arc CR 2017 .....	62
Graphique 14 : Rapport Sn/Fe à travers des oxydes humides General Metals ©EG, He-arc CR 2017 ..	66
Graphique 13 : Rapport Sn/Fe à travers des oxydes humides Mining ©EG, He-arc CR 2017 .....	66
Graphique 14 : Rapport Sn/Fe à travers des oxydes secs General Metals ©EG, He-arc CR 2017 .....	67
Graphique 15 : Rapport Sn/Fe à travers des oxydes secs Mining ©EG, He-arc CR 2017 .....	67

## 16. Liste des spectres

Spectre 1 : Point de mesure à 51mm d'oxydes sur l'échantillon Ech04 en mode General Metals ©EG, He-arc CR 2017. ....	34
Spectre 2 : Même point de mesure (51mm d'épaisseur d'oxydes) mais en mode Mining. ©EG, He-arc CR 2017.....	35
Spectre 3 : Superposition de toutes les mesures prises sur ECH04 en mode Mining, Main Range. ©EG, He-arc CR 2017 .....	36
Spectre 4 : Superposition de toutes les mesures prises sur ECH04 en mode Mining, High Range. ©EG, He-arc CR 2017 .....	36
Spectre 5 : Tous les spectres d'émission de l'échantillon ECH04 en mode mining, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017.....	70
Spectre 6 : Tous les spectres d'émission de l'échantillon ECH04 en mode mining, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017.....	70
Spectre 7 : Spectre 2401 d'émission de l'échantillon ECH04 en mode mining, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017 .....	71
Spectre 8 : Spectre 2405 d'émission de l'échantillon ECH04 en mode mining, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017 .....	71
Spectre 9 : Spectre 2409 d'émission de l'échantillon ECH04 en mode mining, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017 .....	71
Spectre 10 : Spectre 2413 d'émission de l'échantillon ECH04 en mode mining, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017 .....	71
Spectre 11 : Spectre 2417 d'émission de l'échantillon ECH04 en mode mining, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017 .....	72
Spectre 12 : Spectre 2401 d'émission de l'échantillon ECH04 en mode mining, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017 .....	72
Spectre 13 : Spectre 2405 d'émission de l'échantillon ECH04 en mode mining, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017 .....	72
Spectre 14 : Spectre 2409 d'émission de l'échantillon ECH04 en mode mining, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017 .....	72
Spectre 15 : Spectre 2413 d'émission de l'échantillon ECH04 en mode mining, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017 .....	73
Spectre 16 : Spectre 2417 d'émission de l'échantillon ECH04 en mode mining, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017 .....	73
Spectre 17 : Tous les spectres de l'échantillon ECH04B en mode mining, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017 .....	73



Spectre 18 : Tous les spectres de l'échantillon ECH04B en mode mining, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017 .....	73
Spectre 19 : Spectre 2607 d'émission de l'échantillon ECH04B en mode mining, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017.....	74
Spectre 20 : Spectre 2615 d'émission de l'échantillon ECH04B en mode mining, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017.....	74
Spectre 21 : Spectre 2623 d'émission de l'échantillon ECH04B en mode mining, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017.....	74
Spectre 22 : Spectre 2631 d'émission de l'échantillon ECH04B en mode mining, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017.....	74
Spectre 23 : Spectre 2639 d'émission de l'échantillon ECH04B en mode mining, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017.....	75
Spectre 24 : Spectre 2607 d'émission de l'échantillon ECH04B en mode mining, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017.....	75
Spectre 25 : Spectre 2615 d'émission de l'échantillon ECH04B en mode mining, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017.....	75
Spectre 26 : Spectre 2623 d'émission de l'échantillon ECH04B en mode mining, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017.....	75
Spectre 27 : Spectre 2631 d'émission de l'échantillon ECH04B en mode mining, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017.....	76
Spectre 28 : Spectre 2639 d'émission de l'échantillon ECH04B en mode mining, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017.....	76
Spectre 29 : Tous les spectres de l'échantillon ECH05 en mode mining, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017 .....	76
Spectre 30 : Tous les spectres de l'échantillon ECH05 en mode mining, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017 .....	76
Spectre 31 : Spectre 2641 d'émission de l'échantillon ECH05 en mode mining, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017 .....	77
Spectre 32 : Spectre 2649 d'émission de l'échantillon ECH05 en mode mining, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017 .....	77
Spectre 33 : Spectre 2657 d'émission de l'échantillon ECH05 en mode mining, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017 .....	77
Spectre 34 : Spectre 2665 d'émission de l'échantillon ECH05 en mode mining, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017 .....	77
Spectre 35 : Spectre 2676 d'émission de l'échantillon ECH05 en mode mining, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017 .....	78

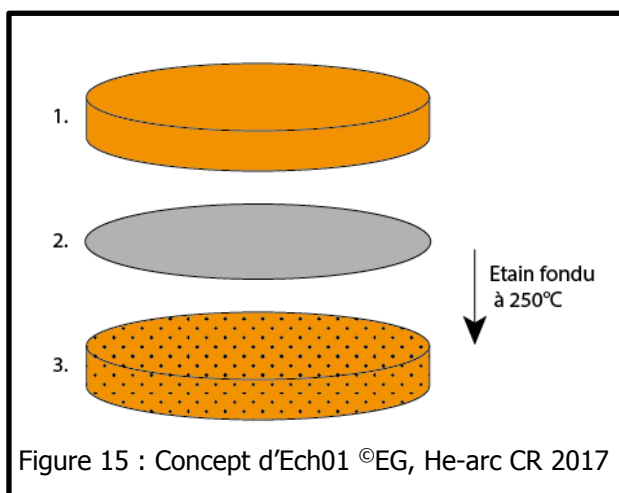
Spectre 36 : Spectre 2641 d'émission de l'échantillon ECH05 en mode mining, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017 .....	78
Spectre 37 : Spectre 2649 d'émission de l'échantillon ECH05 en mode mining, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017 .....	78
Spectre 38 : Spectre 2657 d'émission de l'échantillon ECH05 en mode mining, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017 .....	78
Spectre 39 : Spectre 2665 d'émission de l'échantillon ECH05 en mode mining, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017 .....	79
Spectre 40 : Spectre 2676 d'émission de l'échantillon ECH05 en mode mining, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017 .....	79

## **PARTIE V : Annexes**

## 17. Fiches d'échantillons

### 17.1. Ech01 : premier concept

Ce premier concept d'échantillon n'a pas été sélectionné. Voici néanmoins les détails de la réflexion lors de sa conceptualisation. Ce document a servi de support à la discussion et n'a pas été rédigé sous forme de protocole.



La première galette (1.) sera la face présentée lors de l'analyse XRF. Son épaisseur variera. Selon les tables de pénétration (ci-dessous), la quasi-totalité des rayonnements de fluorescence X est absorbée par ~400-500µm de fer (densité 7.8). Nous allons donc tenter de faire augmenter graduellement cette épaisseur jusqu'à cette valeur critique et en dessus, comme nous travaillons avec des oxydes et non du fer pur (densité de la goethite ~4.3 sous forme de cristal, la densité de notre mélange dépendra de la compression de la poudre).

Pour la deuxième galette (3.), on peut garder une épaisseur standard et y ajouter un marqueur sous forme d'un autre élément métallique de manière à ce que si on le détecte, nous pouvons avoir la certitude que les rayons X ont pénétrés au-delà de la couche d'étain et que nous n'avons donc pas dépassé la profondeur limite que nous recherchons.

Il serait aussi envisageable, à la place du FeO(OH), d'utiliser du fer sous sa forme métallique, ou sous forme d'oxydes de fer (II,III) / magnétite toujours avec un marqueur.

Sur cette galette (3.) nous feront fondre un film d'étain d'une épaisseur connue (choix de quelques épaisseurs représentant différentes techniques utilisées ou des stades de dégradation de l'étamage)

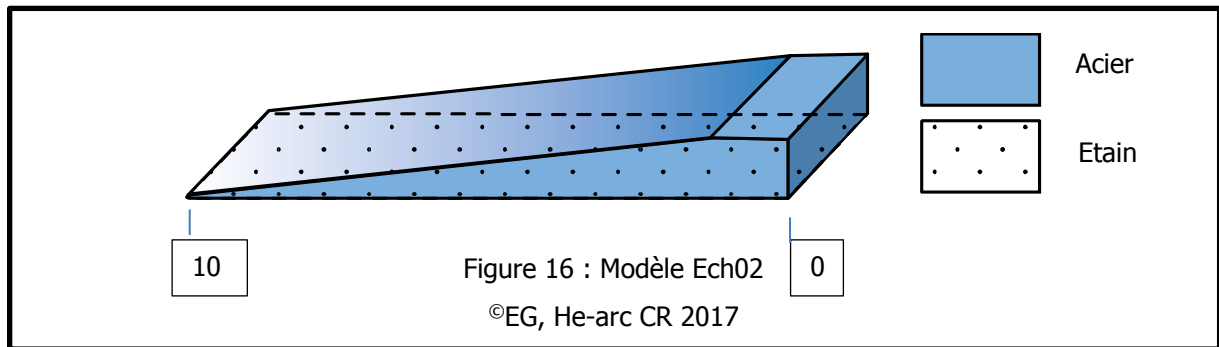
$$\text{Nombre d'échantillons (max)} = X \text{ épaisseurs d'étain (2.)} \cdot Y \text{ épaisseurs d'oxydes (1.)}$$

X : choisir 3 épaisseurs (ex : 1-3-5µm). Nous pourrions envisager n'utiliser que 3 galettes de base (2. Et 3.) et ajouter différentes épaisseurs d'oxydes.

Y : reste à définir. On peut compacter ces différentes épaisseurs d'oxydes au fond d'un support avec une « fenêtre » prévue pour l'analyse et y déposer pour chacun les différentes galettes de base (2. Et 3.). Si cela est réalisable alors nous aurions X épaisseurs d'étain (2.) + Y épaisseurs d'oxydes (1.) à créer.

## 17.2. Ech02 : Protocole de réalisation

### Modèle d'échantillon :



### Caractérisation des matériaux :

Tableau 9 : Caractérisation des matériaux pour ECH02

<b>Matériau</b>	<b>General Metals</b>	<b>Mining</b>
<b>Acier</b>	---	XRF 2418
<b>étain</b>	---	XRF 2419

Masse volumique de 7.66g/cm<sup>3</sup> définie par pesée du matériau brut.

### Méthode :

Tableau 10 : Etapes de réalisation Ech02

<b>Etape</b>	<b>Matériel</b>
Concept d'échantillon	---
Matériel	Etain à soudure (99Sn/1Cu) Plaque d'acier
Étamage	Préparation à étamage Poste à souder Plot à étaler et aplanir
Fraisage	Fraiseuse Mesures de contrôle au micromètre

(Partie V : Annexes 20.2. Figure 32)

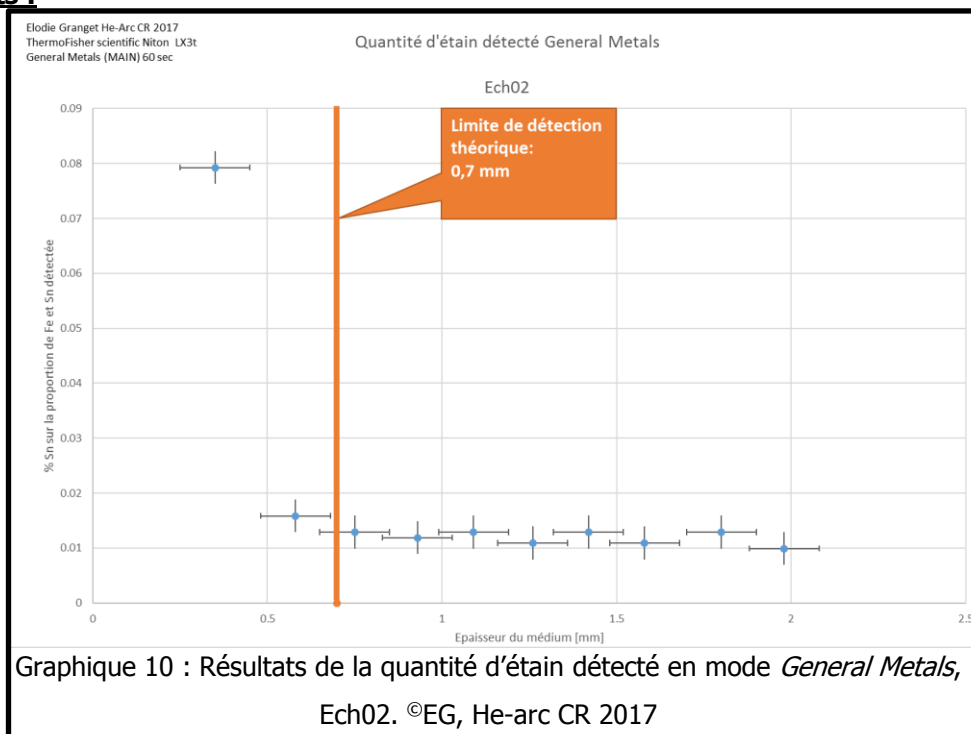
### Valeurs théoriques :

Pour connaître l'épaisseur limite de détection de l'étain à travers l'acier, on calcule  $t_{tot}$  pour une énergie de RX capable d'exciter l'étain, c'est-à-dire 30KeV.

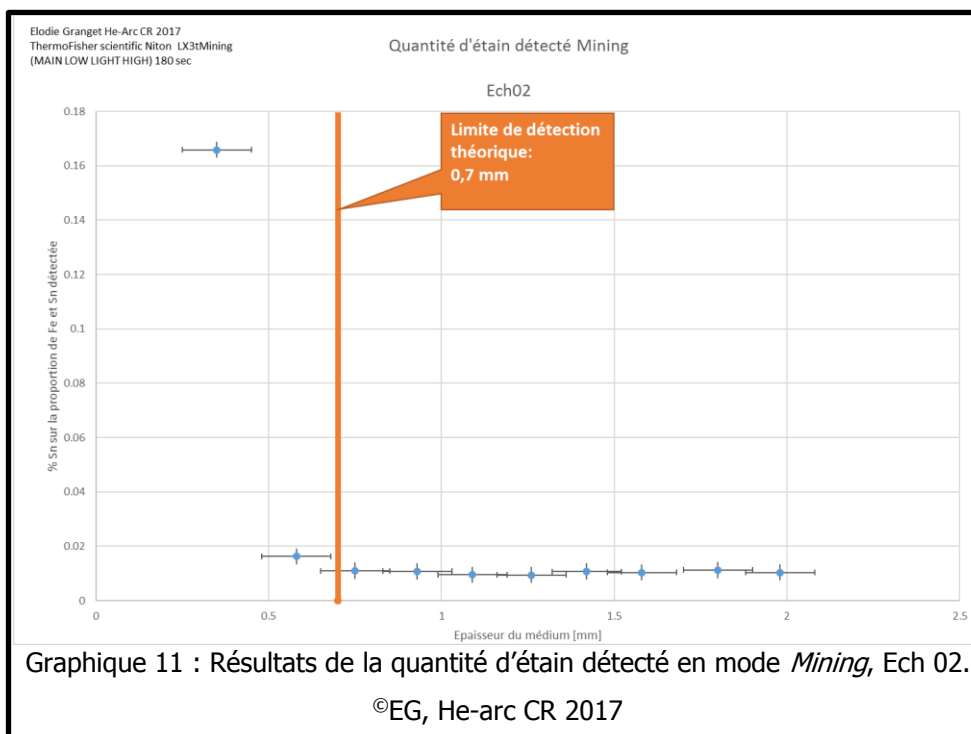
$$t_{tot} = \frac{\ln(100)}{\mu/\rho \cdot \rho} = \frac{\ln(100)}{8.17^{65} \cdot 7.66} = \mathbf{0,07 [cm]}$$

<sup>65</sup> Hubble and Seltzer, 1996 [En Ligne] Table 3 : Iron

## Résultats :



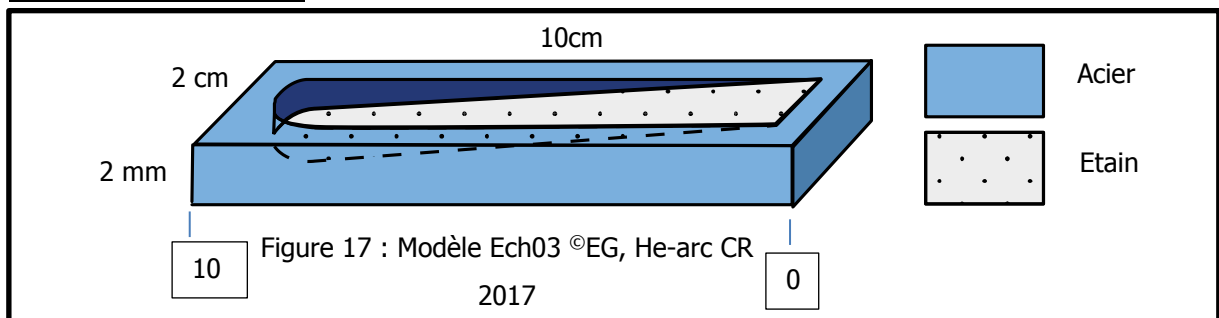
On observe que sa proportion augmente en peu en dessus de la valeur calculée (0.7mm). A noter que l'appareil détecte un bruit de fond de 0.010 à 0.013% d'étain dans les couches trop épaisses. Ceci est dû à la présence d'étain en petite quantité dans le milieu atténuant. Nous considérons donc toute valeur en dessus de ce pourcentage comme un indice de la présence du revêtement d'étain



On observe que sa proportion augmente aux alentours significativement autour de la profondeur prédite par les calculs. Le bruit de fond d'étain du milieu en mode *Mining* s'étend entre 0.014 et 0.016%.

### 17.3. Ech03 : Protocole de réalisation /Echantillon erroné

#### Modèle d'échantillon :



#### Caractérisation des matériaux :

Tableau 11 : Caractérisation des matériaux pour ECH03

<b>Matériau</b>	<b>General Metals</b>	<b>Mining</b>
<b>Acier</b>	---	XRF 2418
<b>Etain</b>	---	XRF 2419
<b>Oxydes goethite</b>	XRF 2242	---

#### Méthode :

Tableau 12 : Etapes de réalisation Ech03

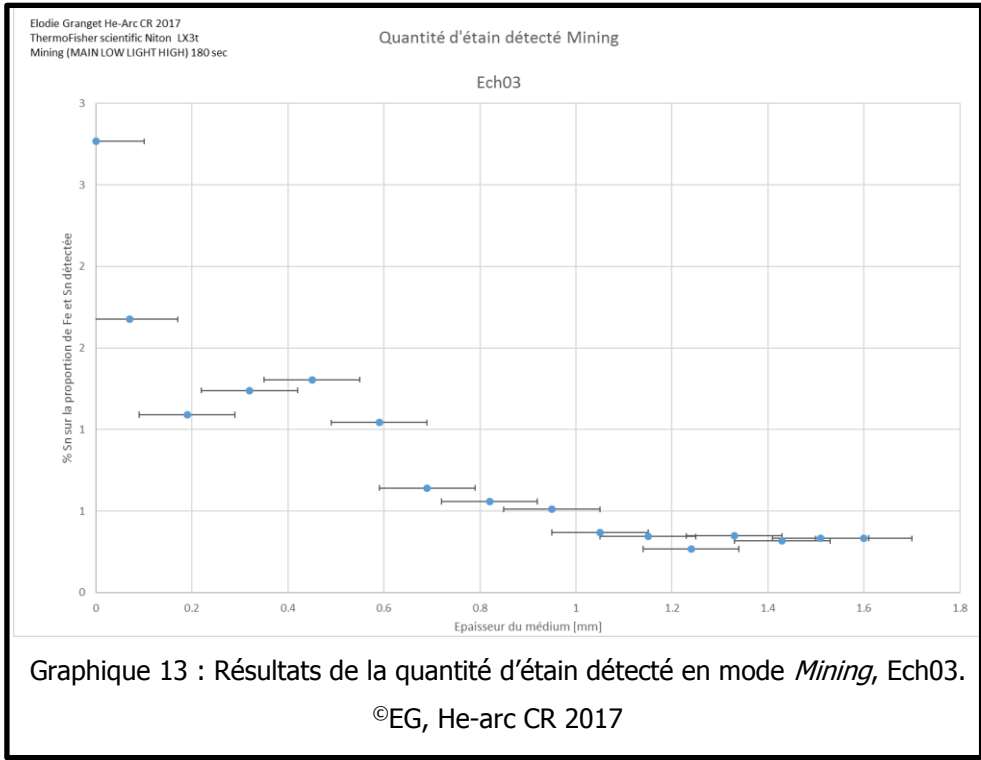
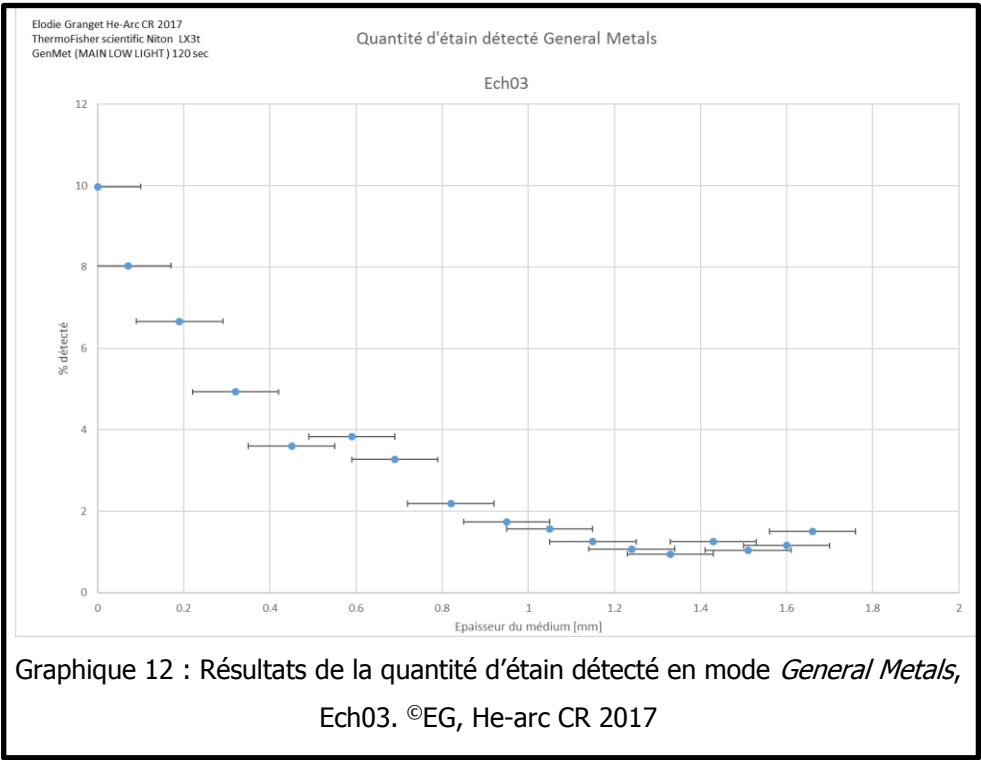
<b>Etape</b>	<b>Matériel</b>
Concept d'échantillon	---
Matériel	Etain à souder (99Sn/1Cu) Plaque d'acier
Fraisage	Fraiseuse Mesures de contrôle au micromètre
Étamage (Partie v : Annexes 20.2 Figure 33)	Préparation à étamage Poste à souder Plot à étaler et aplanir
Compression des oxydes (Partie V : Annexes 20.2. Figure 34)	Poudre de goethite pressée à sec Spatule Presse à plan parallèle Papier Mylar®

#### Valeurs théoriques :

N'ayant pas mesuré la densité de la poudre compressée, il a été impossible de réaliser des projections.

#### Valeurs expérimentales :

Nous avons négligé la taille du champ mesuré sous la fenêtre de la XRF. En effet, celui-ci est plus large, ~1,5cm. Nous n'avons donc pas obtenu de courbes nettes puisque nous mesurons toujours les bords de la languette qui, rappelons-le, est en acier contenant des traces d'étain. On peut néanmoins distinguer une courbe se dessinant et tendant vers un pourcentage relativement fixe d'étain détecté. Cette languette a permis d'améliorer le modèle en agrandissant la largeur du bassin.





## 17.4. Ech06 : Protocole de réalisation

### Modèle d'échantillon :

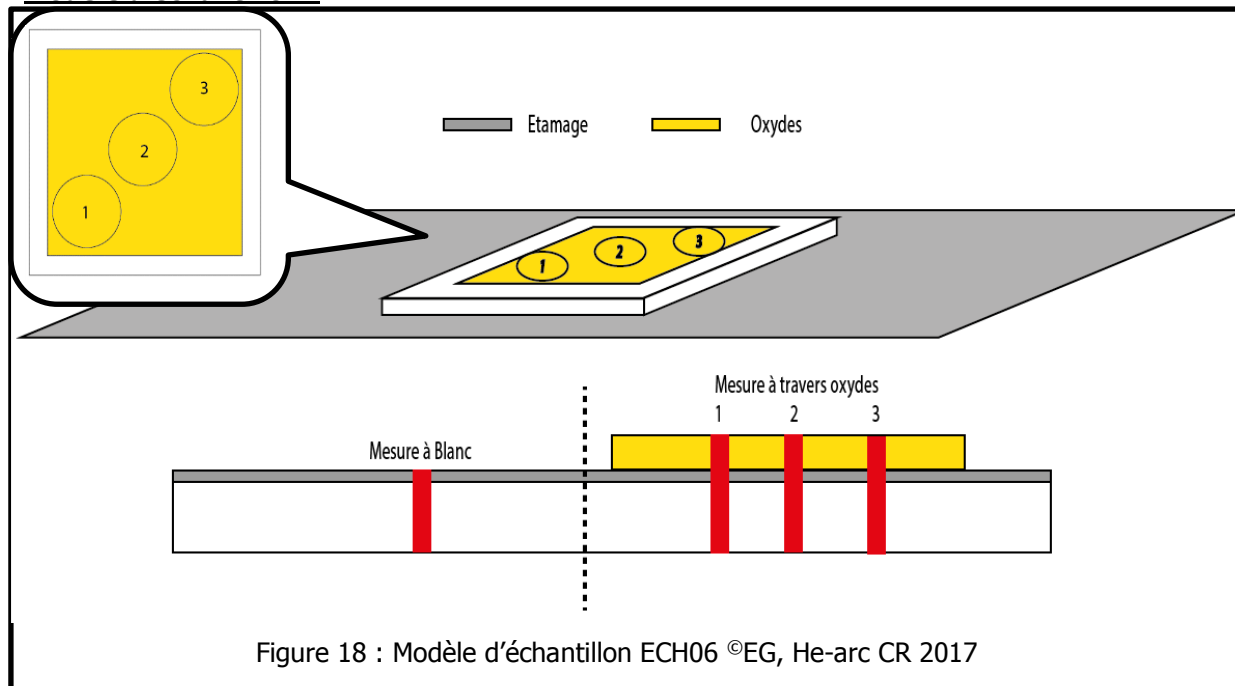


Figure 18 : Modèle d'échantillon ECH06 ©EG, He-arc CR 2017

### Matériel :

- Plaques d'acier étamées par électrolyse
- Oxydes de goethite KREMER® [Kremer Pigmente GmbH & Co. KG] jaune d'oxyde de fer 920, medium (Réf :48000)
- Tiges plates de laiton, 3mm d'épaisseur
- Film Mylar® [DuPont™ Teijin Films U.S]
- Eau distillée
- Ethanol
- Scie à métaux
- Poste de soudure
- Balance
- Presse à plan parallèle
- Serre-joints

### Méthode :

Tableau 13 : Protocole de réalisation d'un set d'échantillons à épaisseurs d'étain variables

<b><i>Etape</i></b>	<b><i>Description</i></b>
<b><i>Préparation des plaques avant étamage</i></b>	Nous avons découpé plusieurs plaques d'acier à faire étamer par électrolyse à la scie à ruban. Chaque plaque a été perforée dans un bord pour faciliter l'immersion dans le bain. Aucun traitement de surface n'a été effectué.
<b><i>Etamage des plaques</i></b>	Nous avons été étamer les plaques par électrolyse à différentes épaisseurs <sup>66</sup> . Nous avons sélectionné 1, 5 et 10 microns pour avoir une

<sup>66</sup> Chez Wegmüller et fils SA

	<p>épaisseur inférieure à ce que l'on peut observer sur les objets étamés (simuler un étamage très dégradé), une seconde correspondant aux épaisseurs minimales que l'on peut trouver sur des boîtes de conserves par exemple et une dernière représentant les plus grandes épaisseurs d'étain. (voir chapitre 4.1, p.19)</p> <p>Les différentes étapes de l'étamage de ces pièces sont illustrées dans cette Partie V : Annexes 20.1.</p>
<b>Préparation des cadres pour les oxydes</b>	Deux cadres de 3mm d'épaisseur ont été créés en brasant 4 tiges de laiton plates. Le but était de créer un contenant pour les oxydes n'ayant aucune obstruction métallique en dessus ni en dessous, à l'image d'un emporte-pièce.
<b>Compression des oxydes</b>	Nous avons compressé les oxydes de deux manières. La première est un mélange d'eau et d'oxydes, les mesures ont été prises lorsque l'eau était encore présente dans l'échantillon pour simuler un objet encore humide ou qui a été immergé. La seconde est un mélange d'éthanol (2/5 de masse Etoh) et oxydes que l'on laisse évaporer avant mesures. Nous avons utilisé cette technique pour observer si l'on obtenait une masse volumique différente que lors d'une compression à sec.
<b>Calcul de la masse volumique des oxydes compressés</b>	Le volume de chaque cadre a été calculé mathématiquement et confirmé par pesée du cadre contenant de l'eau. Pour ce faire, le cadre est placé dans un cristalliseur et est les bords sont étanchéifiés à la vaseline. On remplit ensuite le cadre d'eau jusqu'en haut et on en déduit le volume en fonction de la masse d'eau qui peut y être contenu. On pèsera par la suite les oxydes compressés pour connaître leur densité. (Partie V : Annexes 20.2. Figure 37)
<b>Protection de l'échantillon</b>	Les cadres sont doublés d'un film Mylar® et scellés pour conserver au mieux l'humidité avant de pouvoir faire la mesure. Nous recommandons de réaliser les mesures rapidement.

#### **Caractérisation des matériaux :**

Tableau 14 : Caractérisation des matériaux pour ECH06

<b>Matériau</b>	<b>General Metals</b>	<b>Mining</b>
<b>Plaque d'acier 1micron d'étain</b>	XRF 2596	XRF 2595
<b>Plaque d'acier 5microns d'étain</b>	XRF 2598	XRF 2597
<b>Plaque d'acier 10microns d'étain</b>	XRF 2600	XRF 2599
<b>ECH06 humide</b>	---	XRF 2490
<b>ECH06 sec</b>	---	XRF 2491

La masse volumique de l'ECH06 sec a été calculée par pesée et correspond à 6,2g d'oxydes dans un volume de 4.1cm<sup>3</sup>, soit **1,51 g/cm<sup>3</sup>**

Tous l'éthanol est considéré comme évaporé avant la pesée (armoire à solvant pendant 1/2 journée)

La masse volumique de l'ECH06 humide a été calculée par pesée et correspond à 9.2g du mélange dans un volume de 4.5 cm<sup>3</sup>, **soit 2,04 g/cm<sup>3</sup>**

On tente de limiter au maximum l'évaporation de l'eau en scellant les films de Mylar®, les mesures sont prises directement après compactage des oxydes.

Nous avons donc :

$$\mu_{\text{oxydes secs}} = 5.26 \times 1.51 = 7.94 \text{ cm}^{-1}$$

Et :

$$\mu_{\text{oxydes humides}} = 3.05 \times 2.04 = 6.22 \text{ cm}^{-1}$$

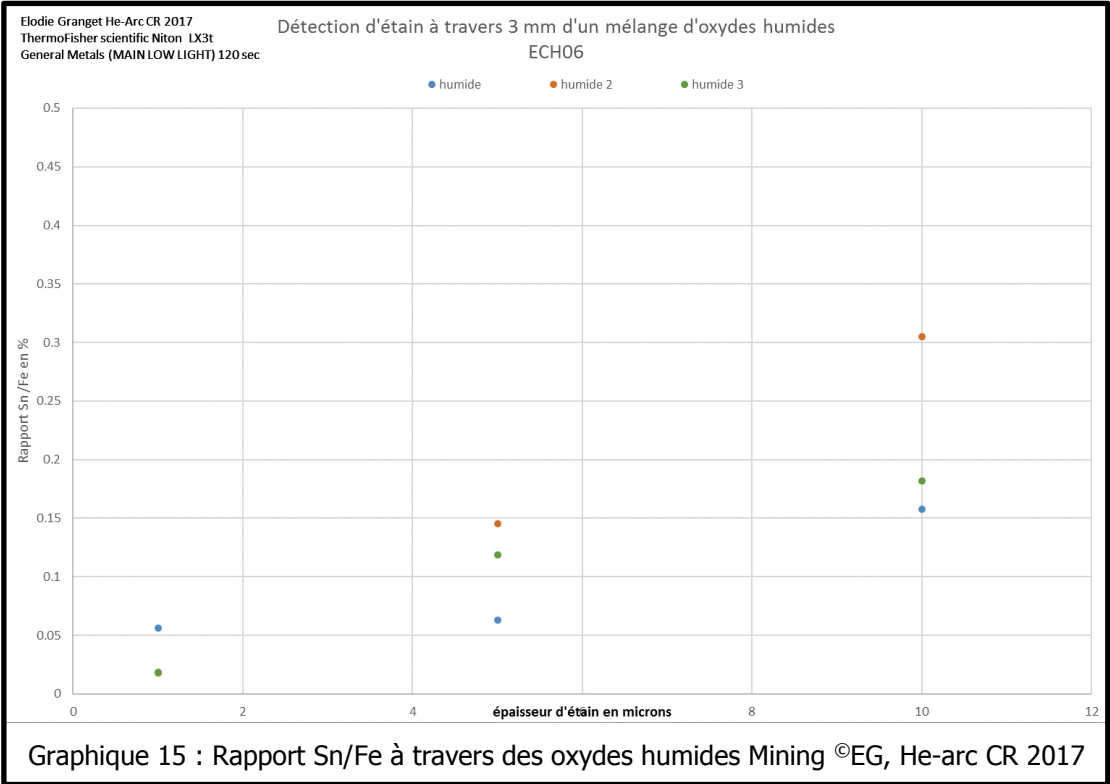
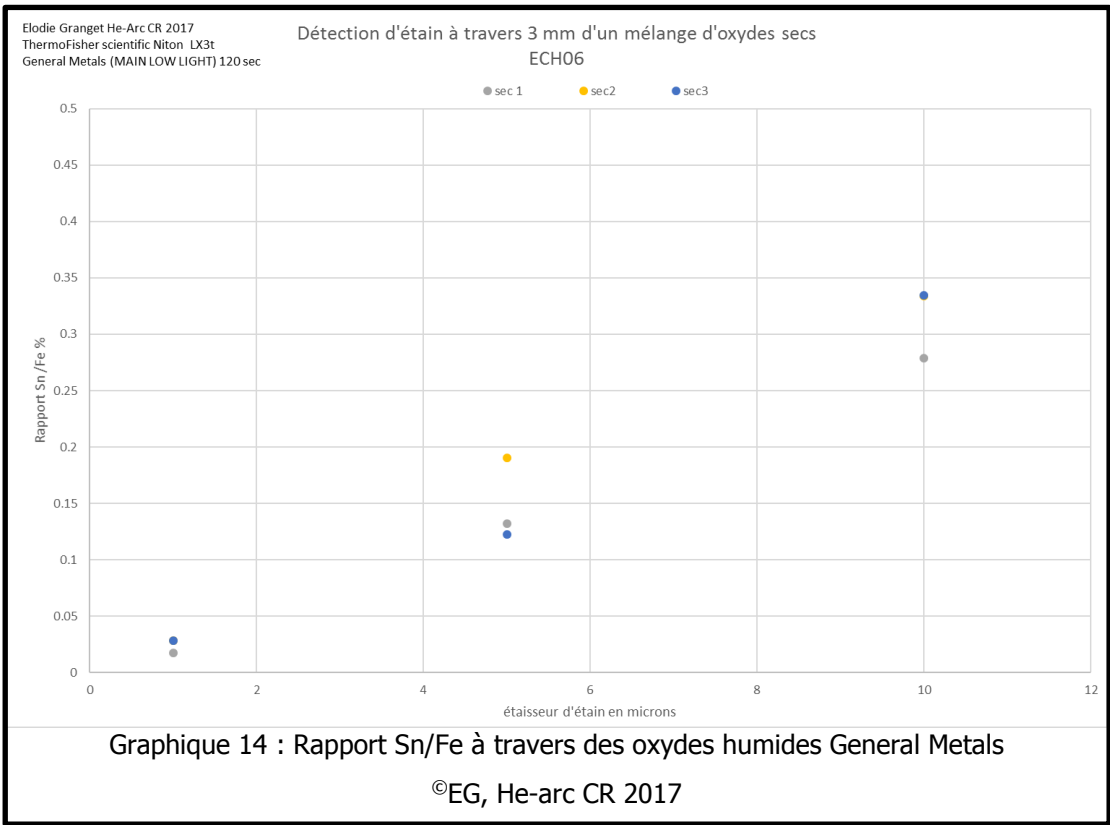
### **Mesures :**

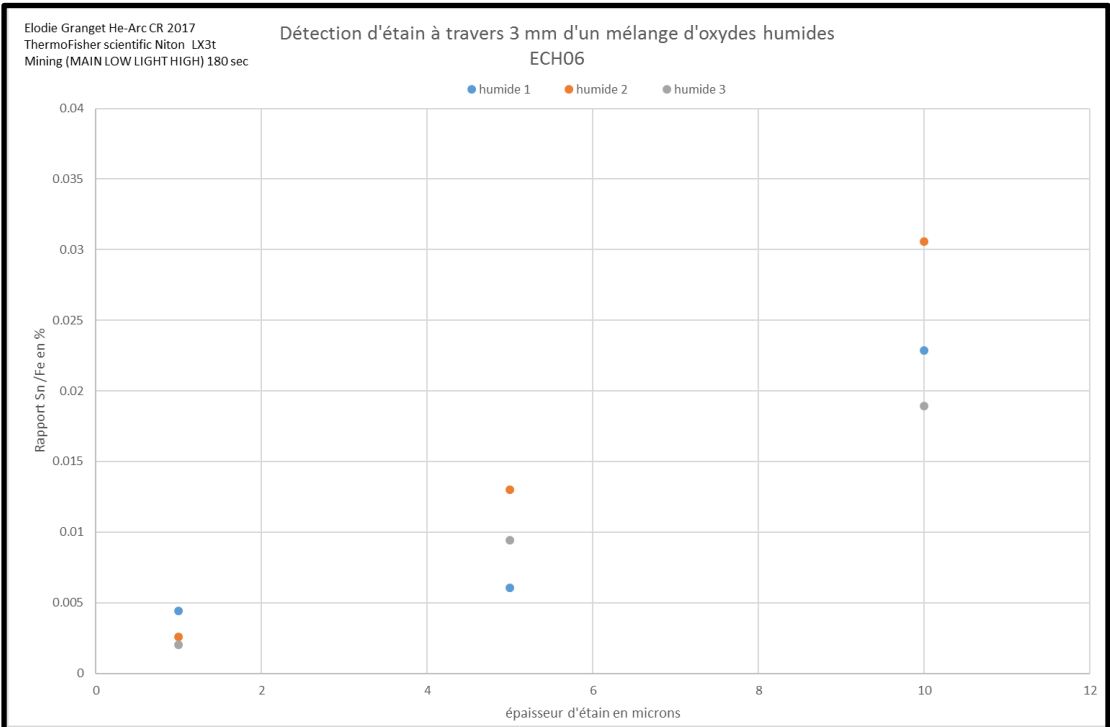
Tableau 15 : Systématique de mesure ECH06

<i><b>Points de mesure</b></i>	<i><b>Plaque 1 micron</b></i>		<i><b>Plaque 5 microns</b></i>		<i><b>Plaque 10 microns</b></i>	
<i><b>Mode</b></i>	<i><b>Gen.Met</b></i>	<i><b>Mining</b></i>	<i><b>Gen.Met</b></i>	<i><b>Mining</b></i>	<i><b>Gen.Met</b></i>	<i><b>Mining</b></i>
<i><b>Ech06 sec</b></i>	3	3	3	3	3	3
<i><b>Ech06 humide</b></i>	3	3	3	3	3	3
<i><b>Blanc</b></i>	1	1	1	1	1	1

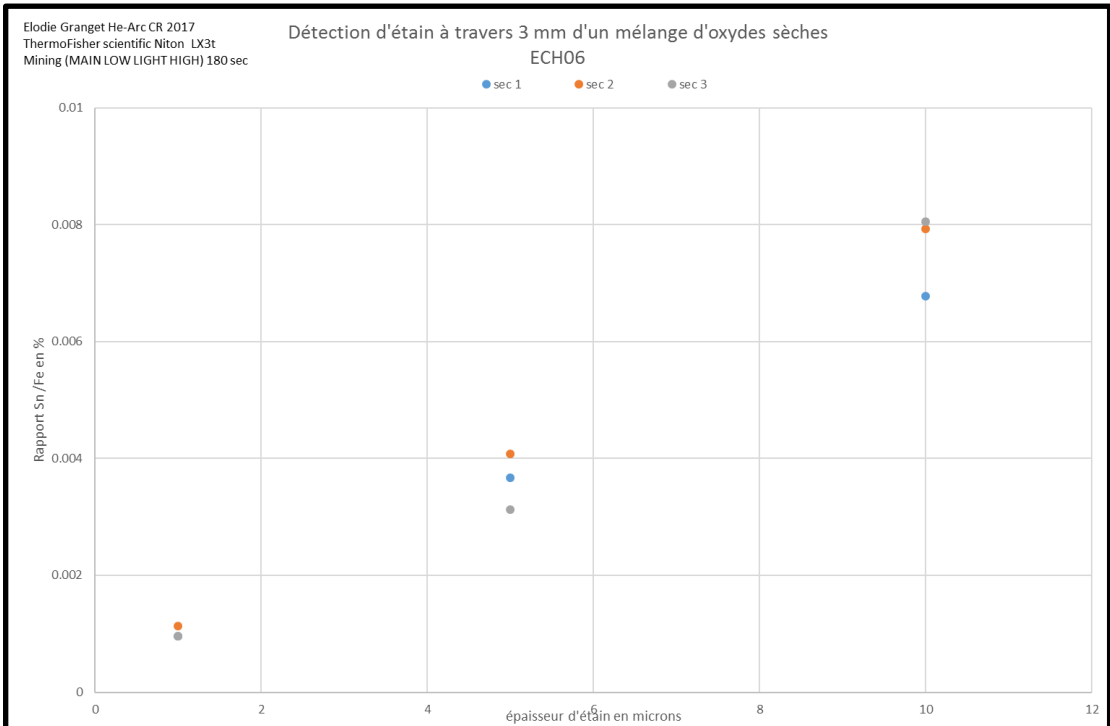
Les mesures sont effectuées sur le stand de la XRF à l'aide d'un bras support à orientation 3D (Partie V : Annexes 20.2 Figure 38) et des blocs de protections pour arrêter les rayonnements X qui s'échapperaient de l'échantillon.

Résultats :





Graphique 16 : Rapport Sn/Fe à travers des oxydes secs General Metals ©EG, He-arc CR 2017



Graphique 17 : Rapport Sn/Fe à travers des oxydes secs Mining ©EG, He-arc CR 2017

Sont présentés ici des graphiques montrant différents points de mesures pris pour une même épaisseur d'étain et présentant cependant un rapport de détection Sn/Fe différent. Ceci peut être lié à l'incertitude inhérente à l'appareil ainsi qu'aux défauts de fabrication de l'échantillon.

Cependant on remarque qu'à mesure que l'épaisseur d'étain augmente, les différents points de mesures présentent des résultats plus éloignés.

On peut alors penser que l'incertitude de la valeur détectée augmente avec l'épaisseur d'étain. C'est une piste importante à vérifier pour la suite des recherches. En effet, Si la marge d'erreur est influencée par l'épaisseur du revêtement, cela aura un impact sur l'évolution de la fonction.

Ce modèle d'échantillon possède quelques points perfectibles :

Premièrement, la qualité de compression ainsi que le contrôle que nous avons dessus étant médiocre, voire mauvais, obtenir des densités précises dans les cadres à oxydes a été impossible. Il aurait fallu créer des pelletes d'oxydes compressés mécaniquement ; nous aurions conservé la mobilité de l'échantillon en y ajoutant la précision.

Deuxièmement, Le calcul d'atténuation n'étant pas simplement restreint à un rapport d'intensités de 1/100, il a été difficile de prédire avec précision l'épaisseur limite selon des modes et les filtres utilisés pour les mesures. Ce problème aurait pu être contourné de deux manières : Soit en complexifiant l'équation pour obtenir des valeurs plus précises, soit en créant des échantillons lames qui auraient été étamés en usine aux épaisseurs souhaitées.

## 18. Table des mesures XRF par échantillon

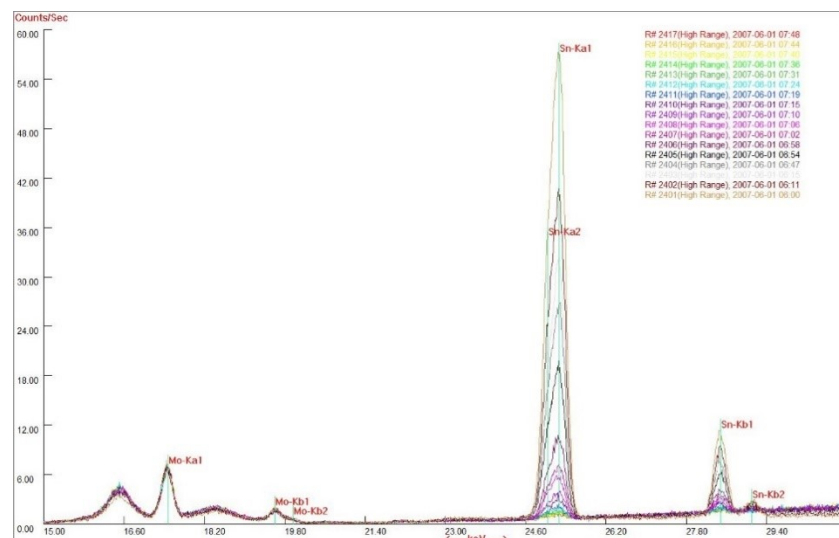
Tableau 16 : Tableau des numéros de mesures XRF par échantillons

<b>Ech02</b>	<b>Ech03</b>	<b>Ech04</b>	<b>Ech04B</b>	<b>Ech05</b>	<b>Ech06</b>
#2418	#2273	#2383	#2606	#2640	#2556
#2419	#2274	#2384	#2607	#2641	#2557
#2420	#2275	#2385	#2608	#2642	#2559
#2421	#2276	#2386	#2609	#2643	#2560
#2422	#2277	#2387	#2610	#2644	#2561
#2423	#2278	#2388	#2611	#2645	#2562
#2424	#2279	#2389	#2612	#2646	#2563
#2425	#2280	#2390	#2613	#2647	#2564
#2426	#2281	#2391	#2614	#2648	#2565
#2427	#2282	#2392	#2615	#2649	#2566
#2428	#2283	#2393	#2616	#2650	#2567
#2429	#2284	#2394	#2617	#2651	#2568
#2232	#2285	#2396	#2618	#2652	#2569
#2233	#2286	#2397	#2619	#2653	#2570
#2234	#2287	#2398	#2620	#2654	#2571
#2235	#2288	#2399	#2621	#2655	#2572
#2236	#2430	#2400	#2622	#2656	#2573
#2237	#2431	#2401	#2623	#2657	#2574
#2238	#2432	#2402	#2624	#2658	#2575
#2239	#2433	#2403	#2625	#2659	#2576
#2240	#2434	#2404	#2626	#2660	#2577
#2241	#2436	#2405	#2627	#2661	#2578
	#2437	#2406	#2628	#2662	#2579
	#2438	#2407	#2629	#2663	#2580
	#2439	#2408	#2630	#2664	#2581
	#2440	#2409	#2631	#2665	#2582
	#2441	#2410	#2632	#2666	#2583
	#2442	#2411	#2633	#2667	#2584
	#2443	#2412	#2634	#2669	#2585
	#2444	#2413	#2635	#2670	#2586
	#2445	#2414	#2636	#2672	#2587
	#2446	#2415	#2637	#2673	#2588
	#2447	#2416	#2638	#2675	#2589
		#2417	#2639	#2676	#2590
					#2589
					#2590
					#2591
					#2592
					#2593
					#2594
					#2595
					#2596
					#2597
					#2598
					#2599

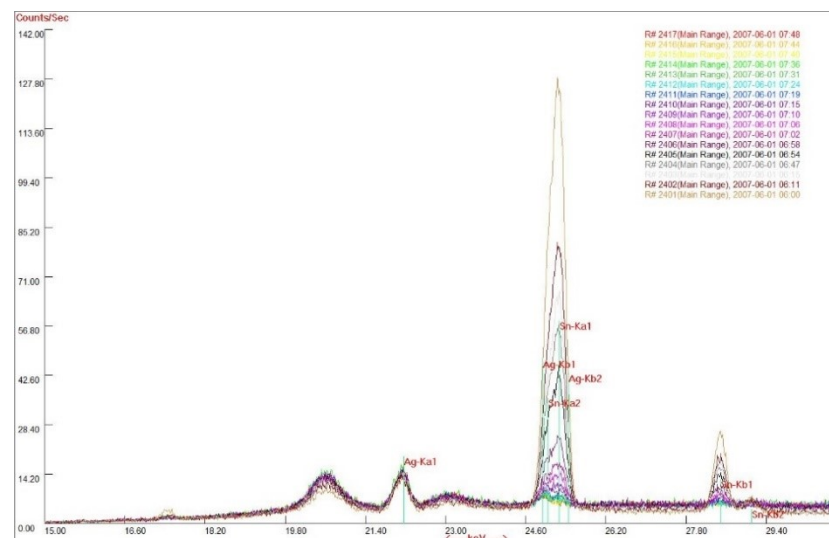
## 19. Sélections de spectres XRF

Ci-suit sont présentés une sélection de spectres d'émission XRF pour les échantillons ECH04, ECH04B et ECH05.

La qualité de résolution des images n'est pas optimale, cependant elles sont présentes pour illustrer l'analyse des résultats obtenus. Tous les spectres sont disponibles en fichier électronique NDT, permettant une meilleure interaction et navigation à travers ceux-ci.

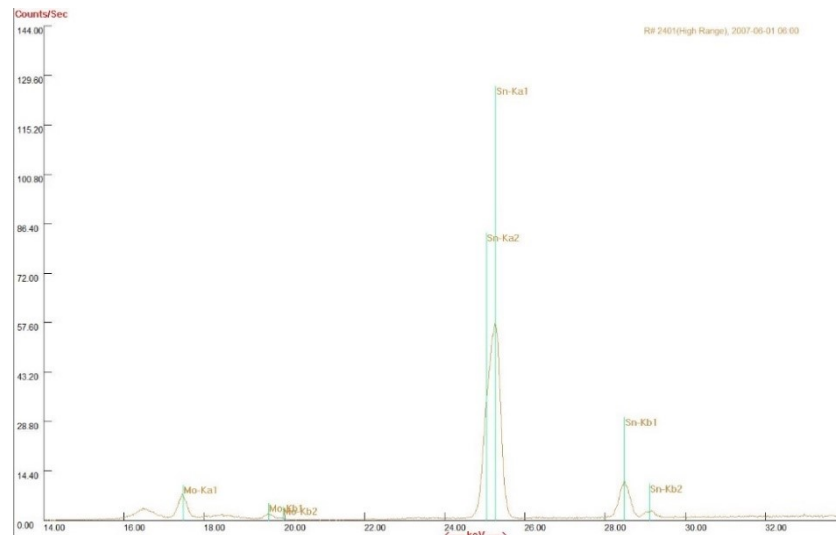


Spectre 5 : Tous les spectres d'émission de l'échantillon ECH04 en mode *mining*, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017

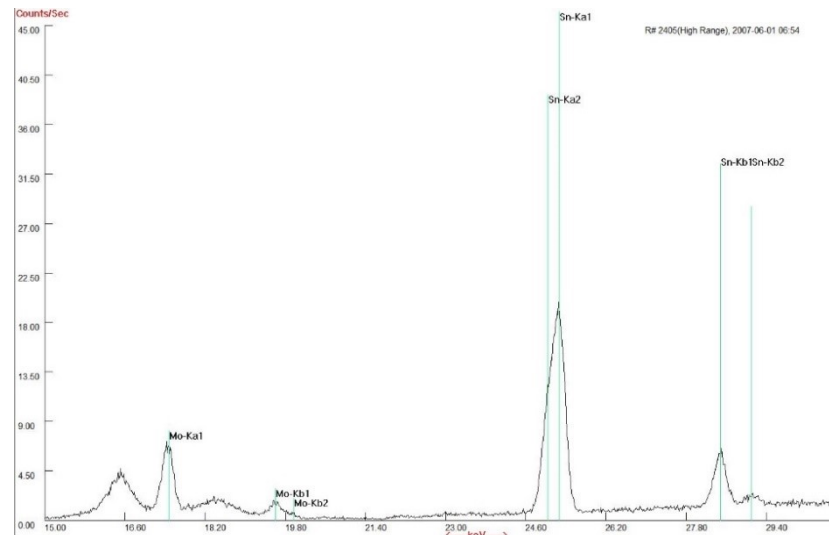


Spectre 6 : Tous les spectres d'émission de l'échantillon ECH04 en mode *mining*, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017

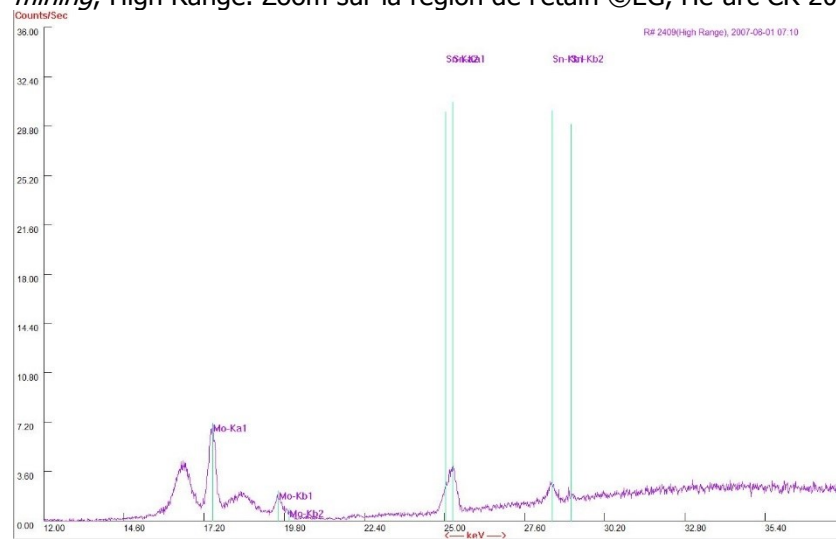




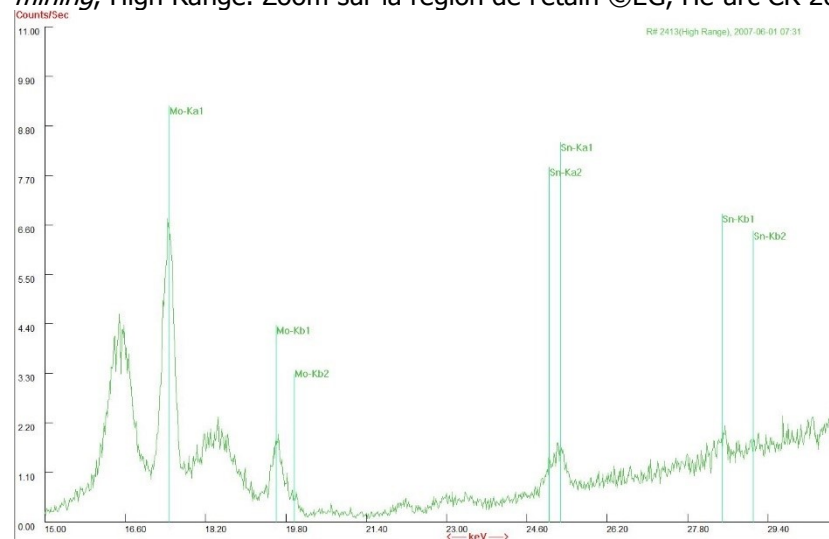
Spectre 7 : Spectre 2401 d'émission de l'échantillon ECH04 en mode *mining*, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017



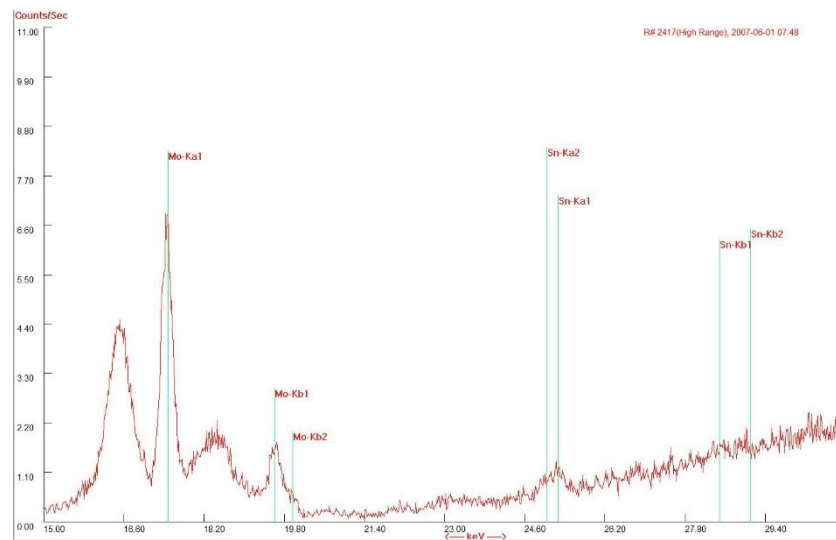
Spectre 8 : Spectre 2405 d'émission de l'échantillon ECH04 en mode *mining*, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017



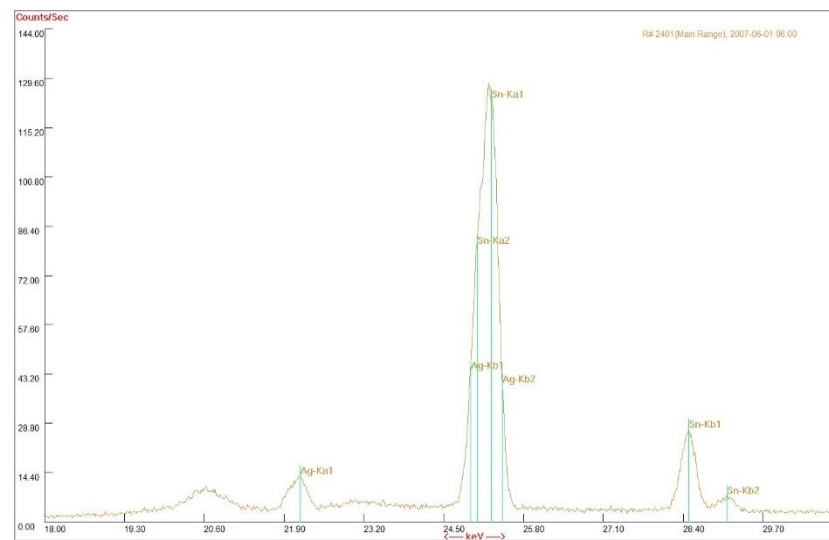
Spectre 9 : Spectre 2409 d'émission de l'échantillon ECH04 en mode *mining*, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017



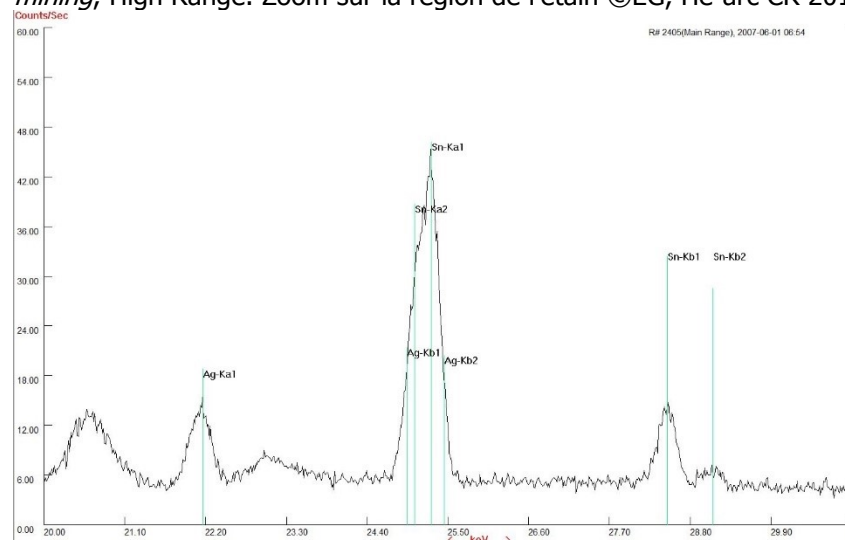
Spectre 10 : Spectre 2413 d'émission de l'échantillon ECH04 en mode *mining*, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017



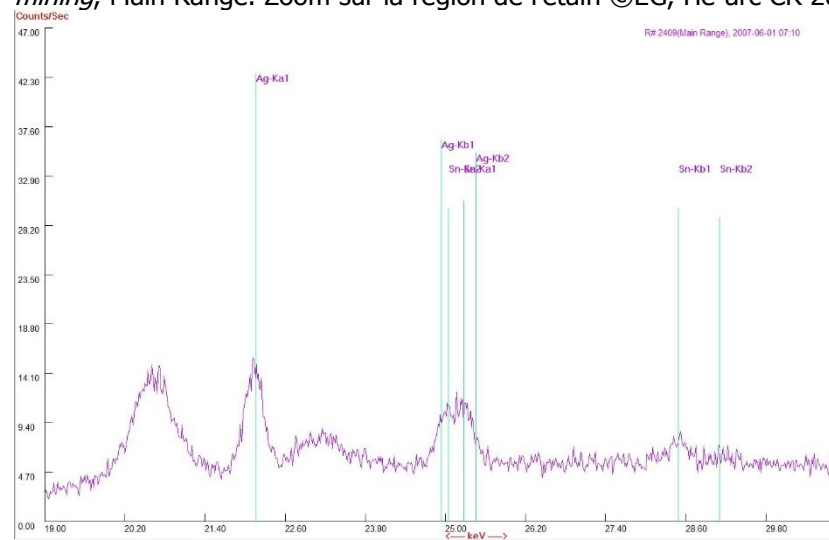
Spectre 11 : Spectre 2417 d'émission de l'échantillon ECH04 en mode *mining*, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017



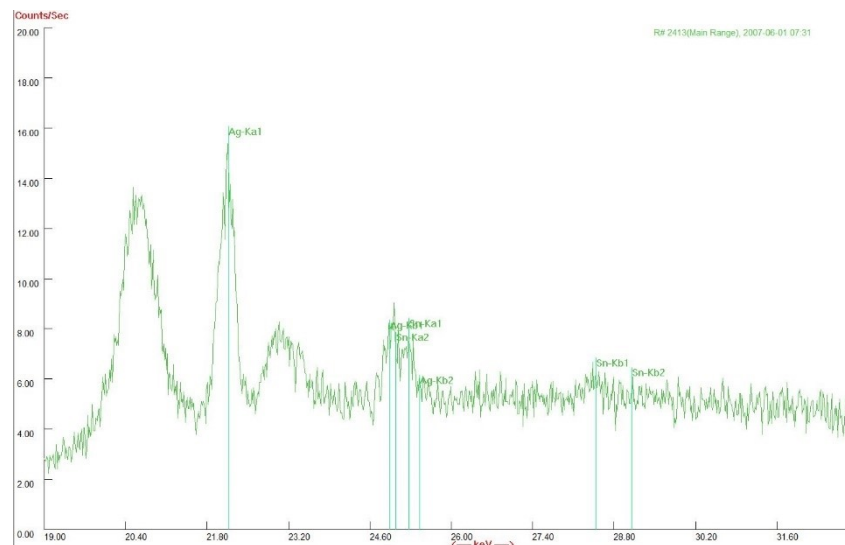
Spectre 12 : Spectre 2401 d'émission de l'échantillon ECH04 en mode *mining*, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017



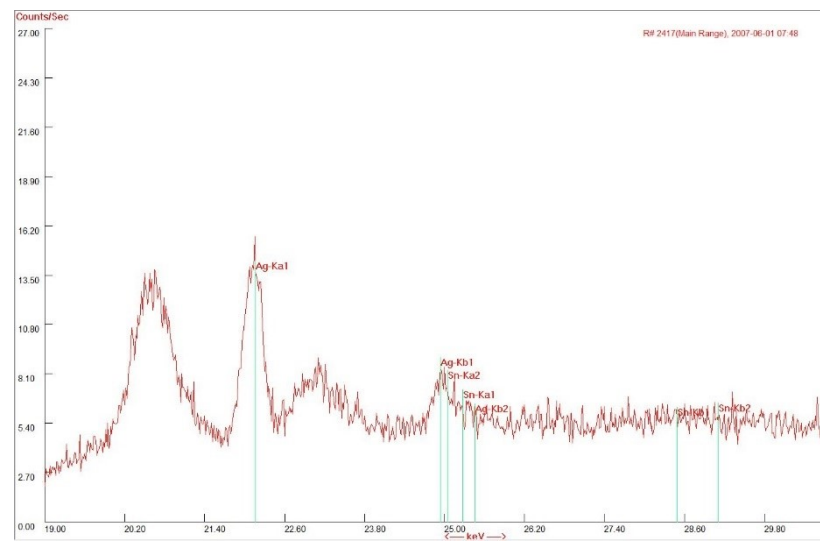
Spectre 13 : Spectre 2405 d'émission de l'échantillon ECH04 en mode *mining*, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017



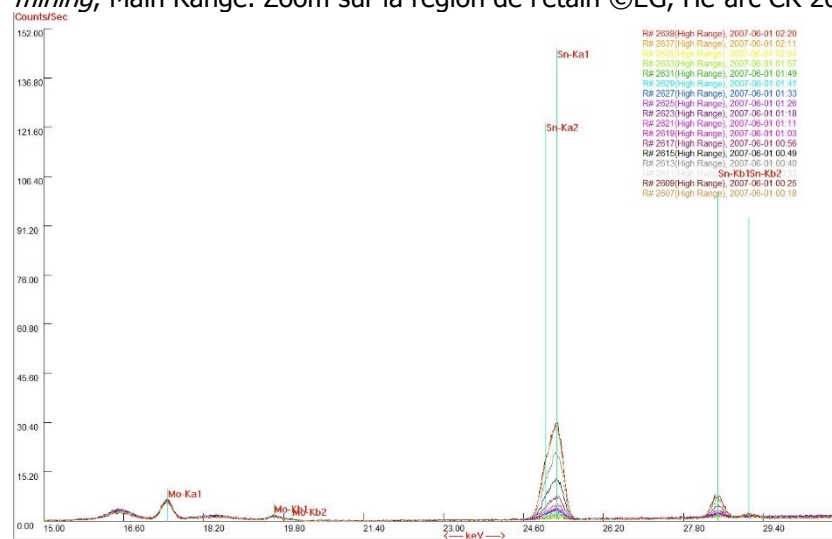
Spectre 14 : Spectre 2409 d'émission de l'échantillon ECH04 en mode *mining*, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017



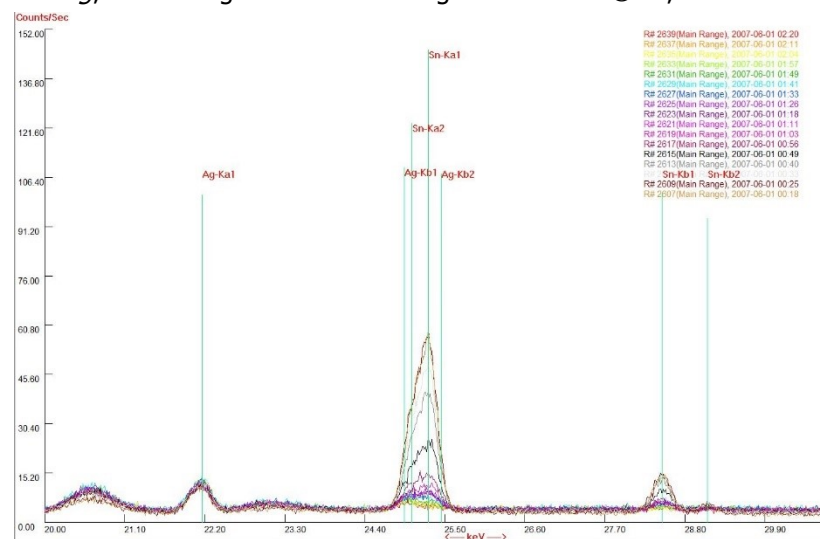
Spectre 15 : Spectre 2413 d'émission de l'échantillon ECH04 en mode *mining*, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017



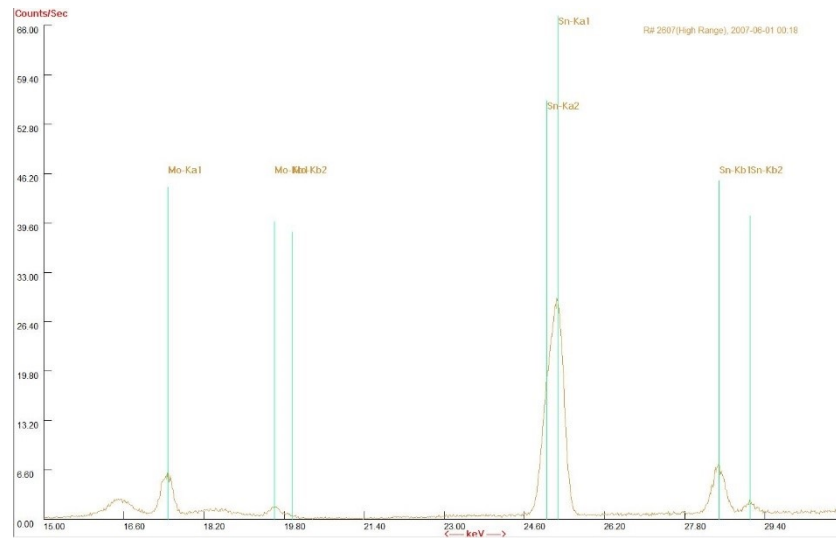
Spectre 16 : Spectre 2417 d'émission de l'échantillon ECH04 en mode *mining*, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017



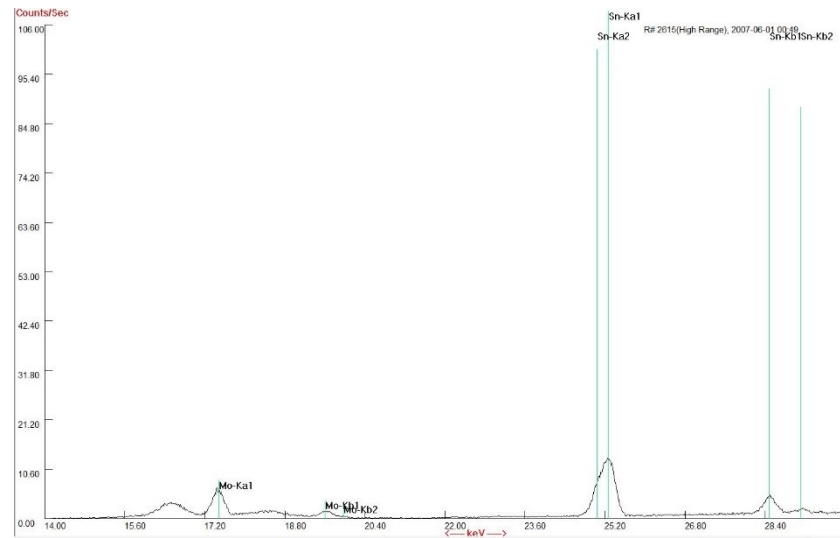
Spectre 17 : Tous les spectres de l'échantillon ECH04B en mode *mining*, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017



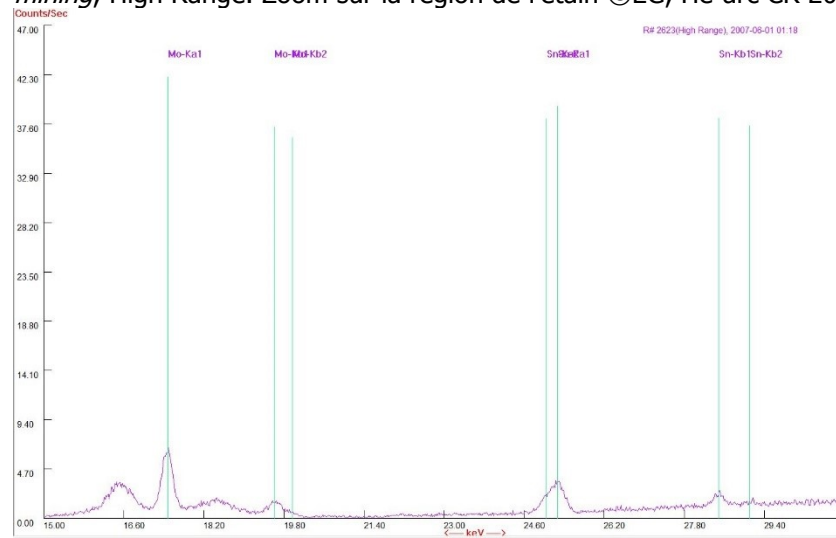
Spectre 18 : Tous les spectres de l'échantillon ECH04B en mode *mining*, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017



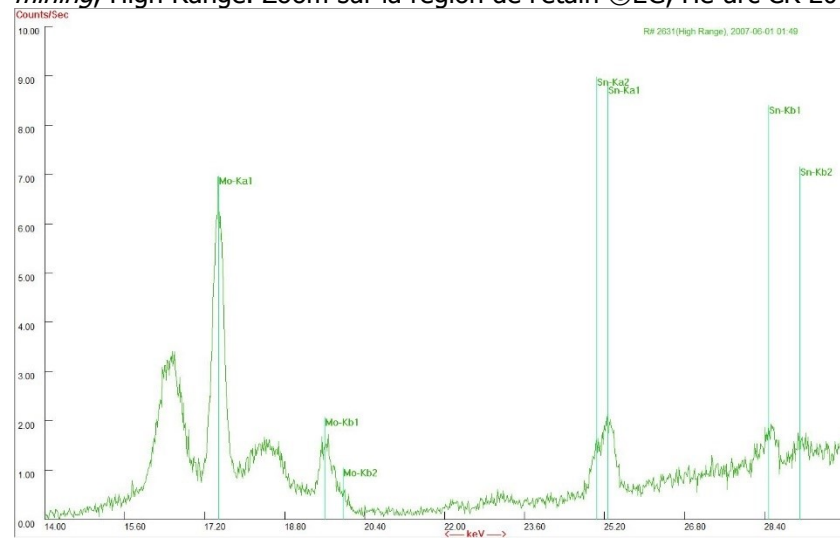
Spectre 19 : Spectre 2607 d'émission de l'échantillon ECH04B en mode *mining*, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017



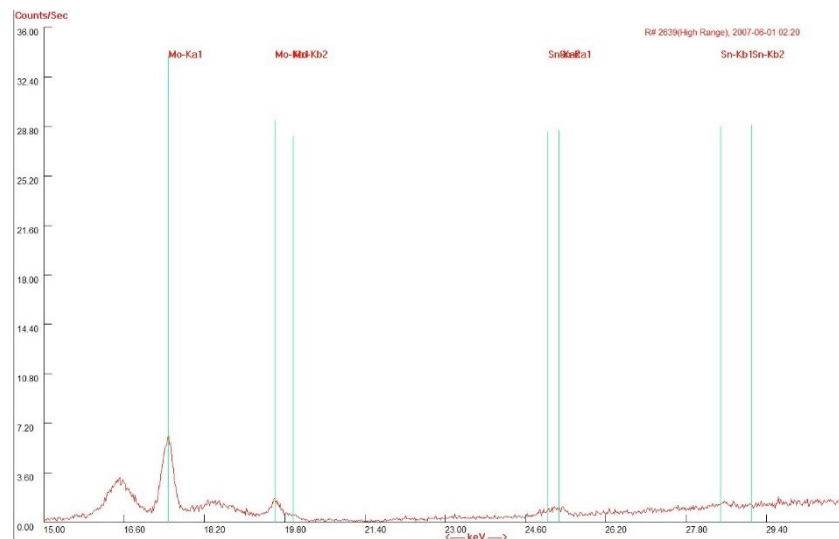
Spectre 20 : Spectre 2615 d'émission de l'échantillon ECH04B en mode *mining*, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017



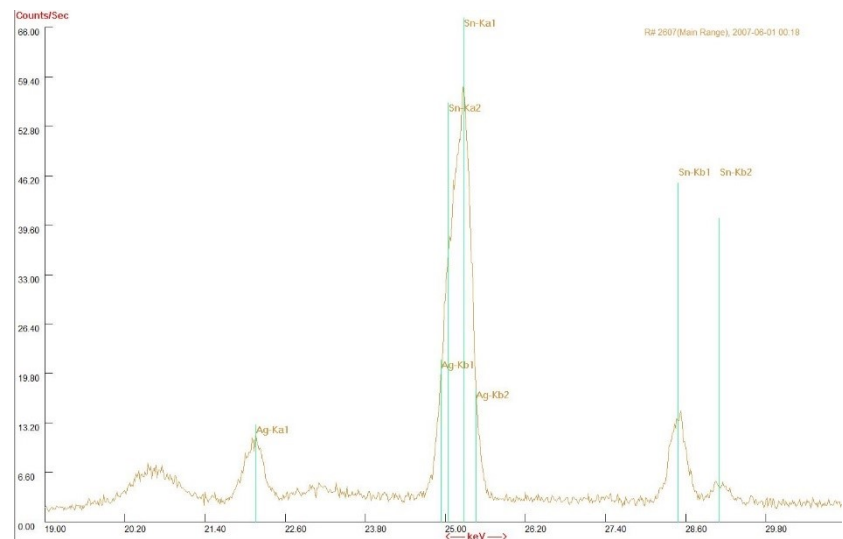
Spectre 21 : Spectre 2623 d'émission de l'échantillon ECH04B en mode *mining*, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017



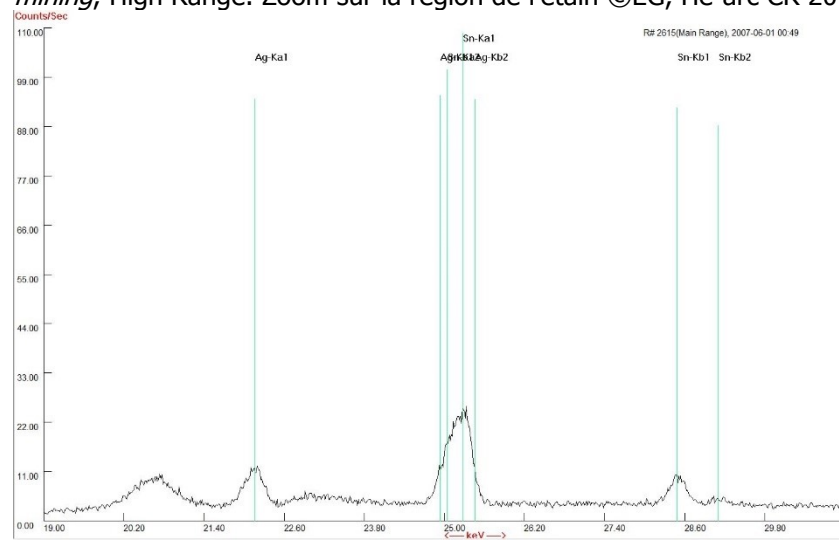
Spectre 22 : Spectre 2631 d'émission de l'échantillon ECH04B en mode *mining*, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017



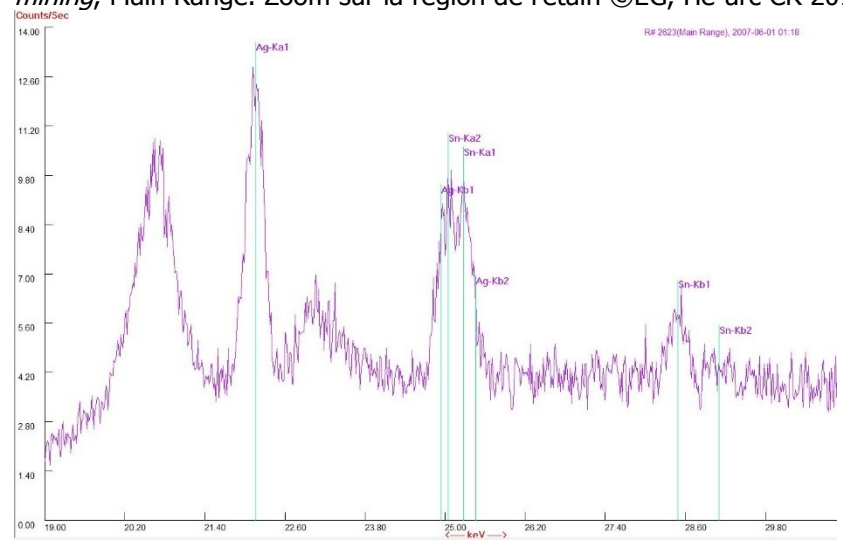
Spectre 23 : Spectre 2639 d'émission de l'échantillon ECH04B en mode *mining*, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017



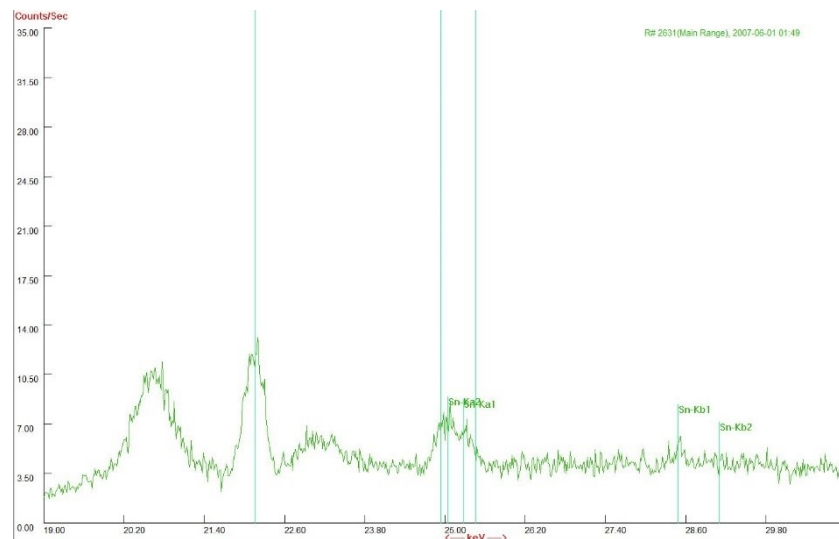
Spectre 24 : Spectre 2607 d'émission de l'échantillon ECH04B en mode *mining*, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017



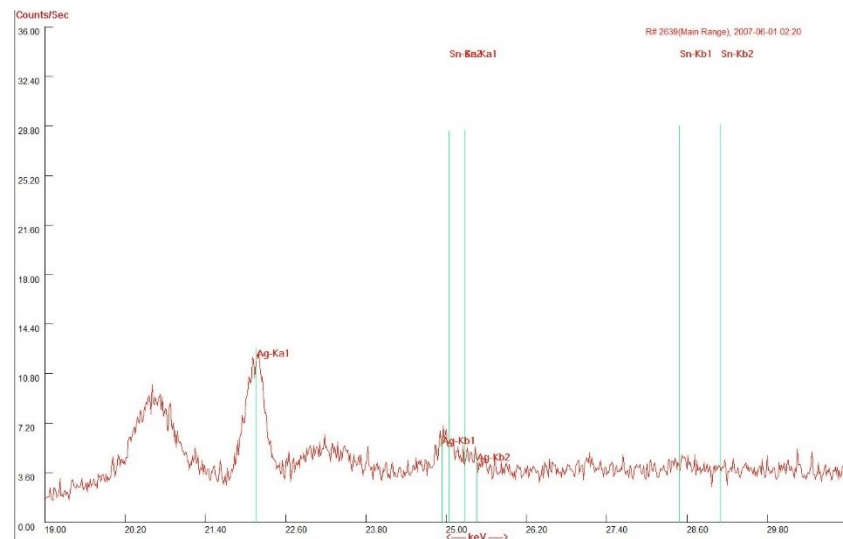
Spectre 25 : Spectre 2615 d'émission de l'échantillon ECH04B en mode *mining*, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017



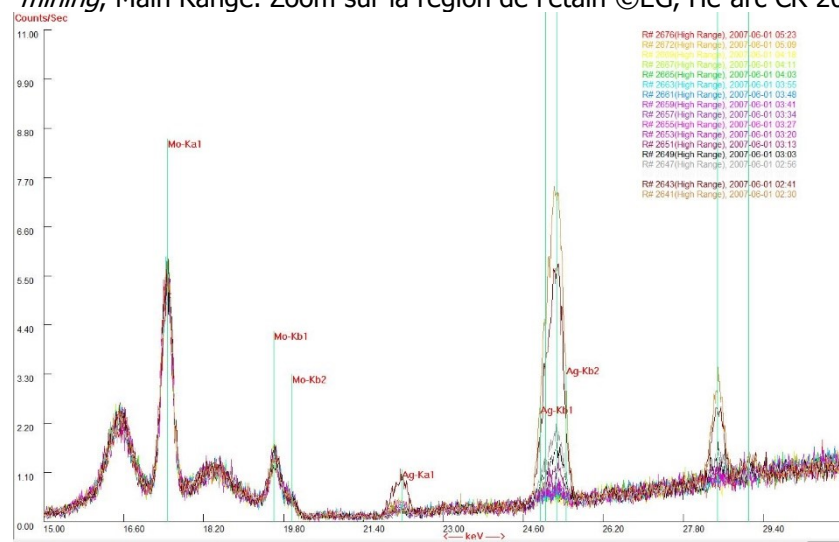
Spectre 26 : Spectre 2623 d'émission de l'échantillon ECH04B en mode *mining*, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017



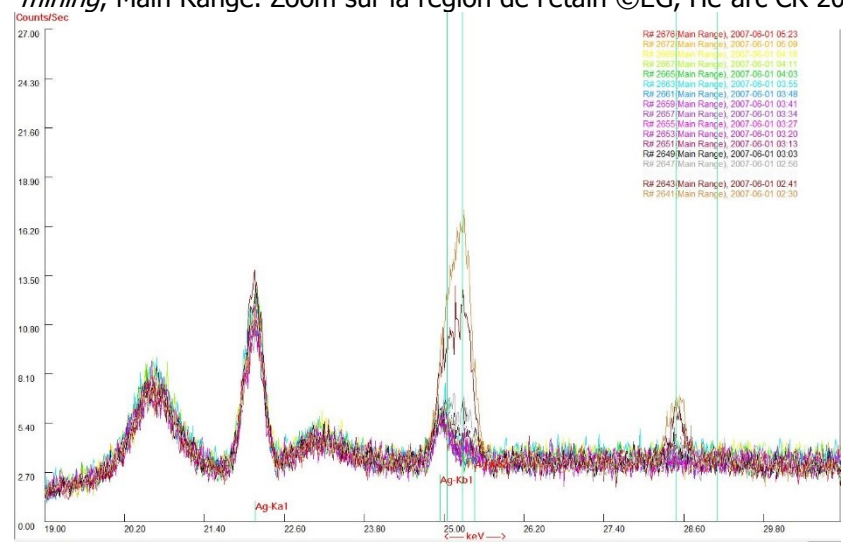
Spectre 27 : Spectre 2631 d'émission de l'échantillon ECH04B en mode *mining*, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017



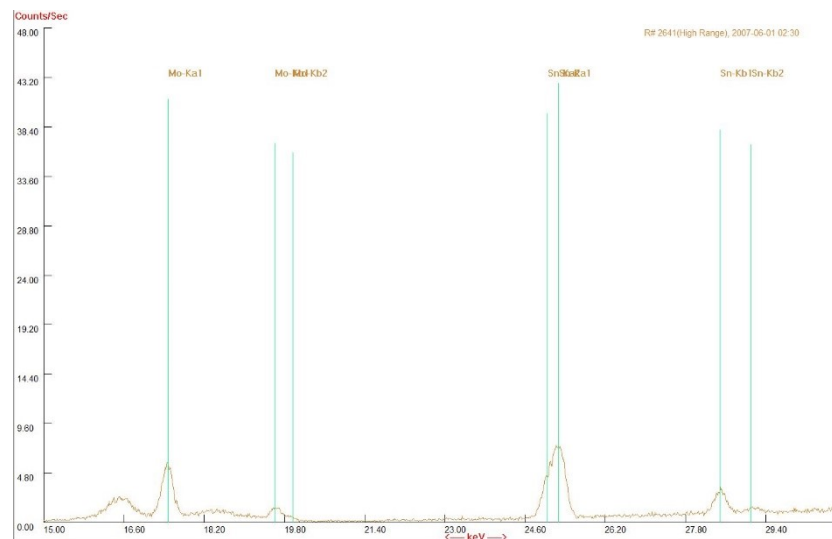
Spectre 28 : Spectre 2639 d'émission de l'échantillon ECH04B en mode *mining*, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017



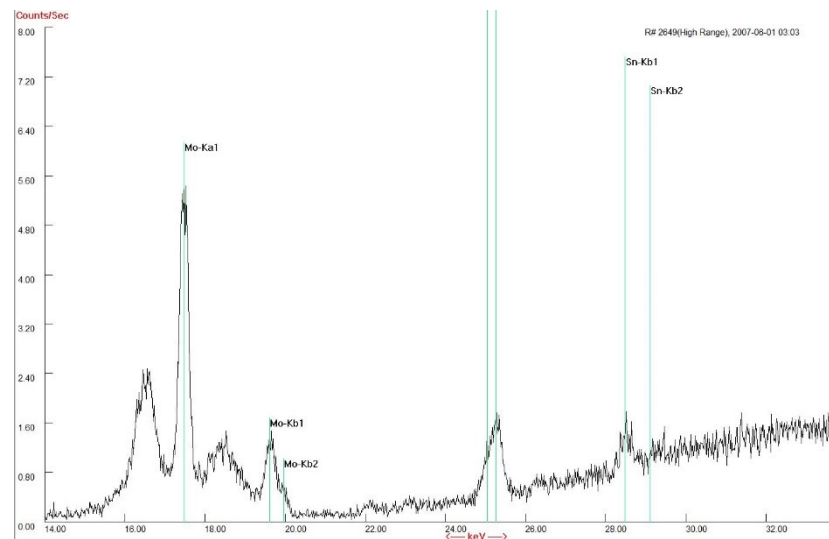
Spectre 29 : Tous les spectres de l'échantillon ECH05 en mode *mining*, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017



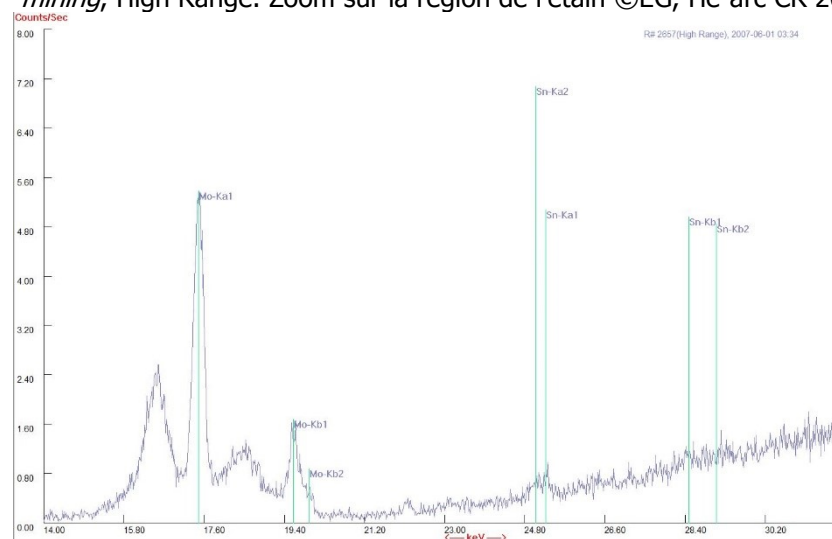
Spectre 30 : Tous les spectres de l'échantillon ECH05 en mode *mining*, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017



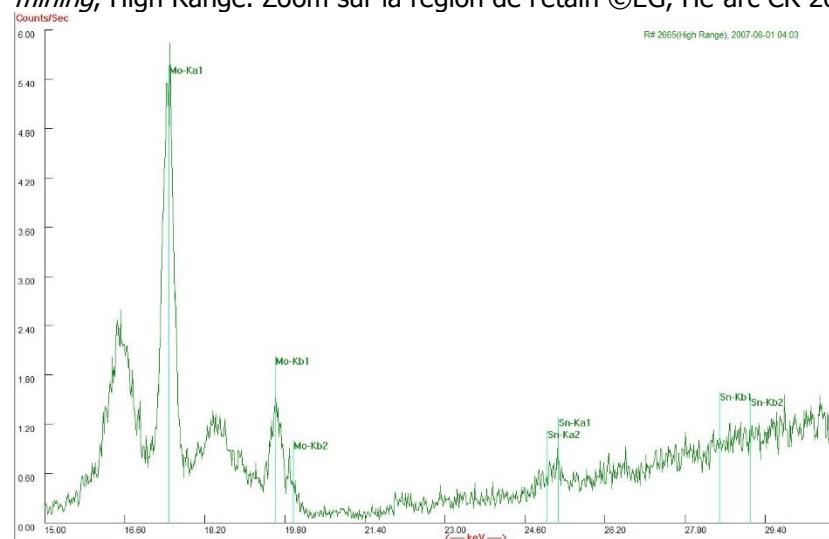
Spectre 31 : Spectre 2641 d'émission de l'échantillon ECH05 en mode *mining*, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017



Spectre 32 : Spectre 2649 d'émission de l'échantillon ECH05 en mode *mining*, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017

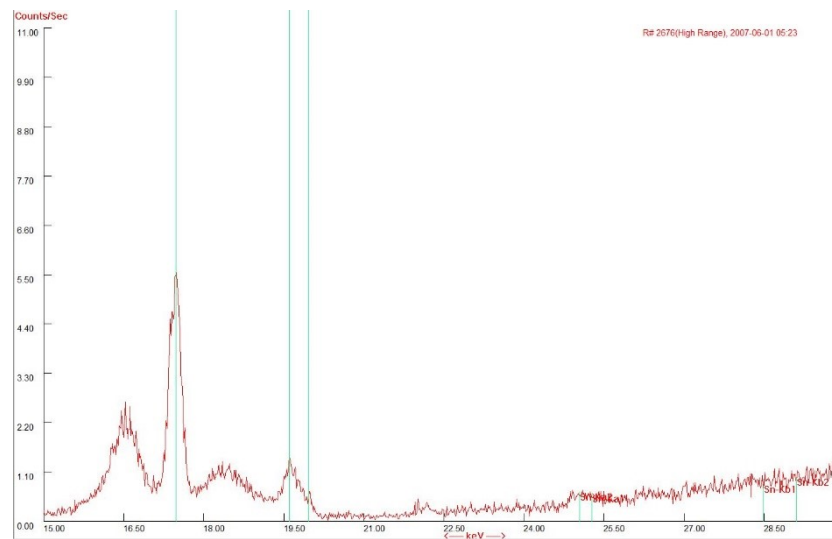


Spectre 33 : Spectre 2657 d'émission de l'échantillon ECH05 en mode *mining*, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017

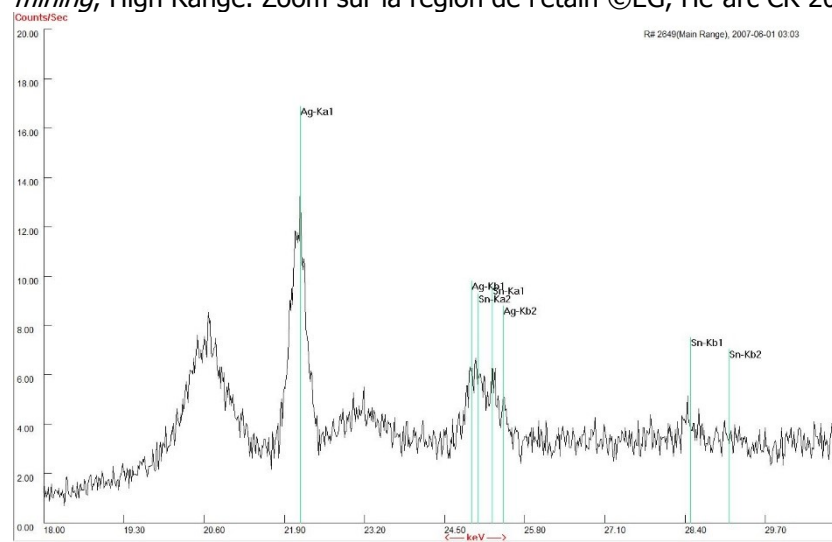


Spectre 34 : Spectre 2665 d'émission de l'échantillon ECH05 en mode *mining*, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017

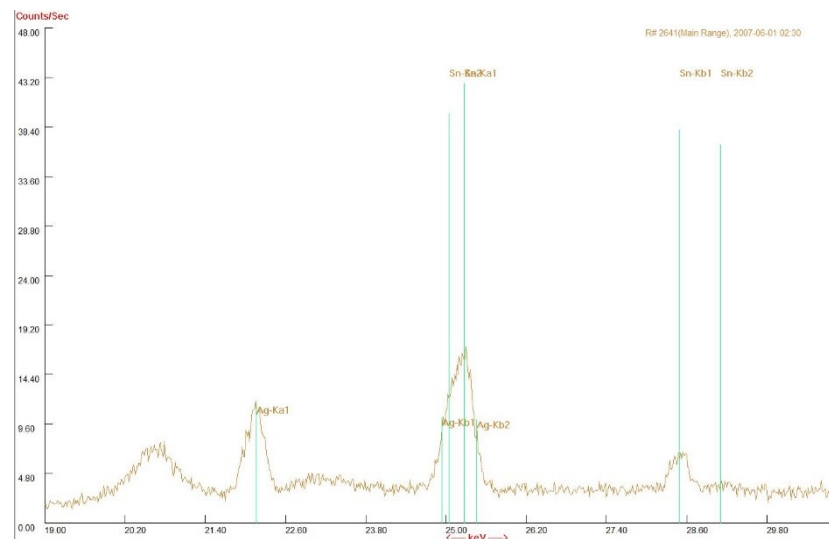




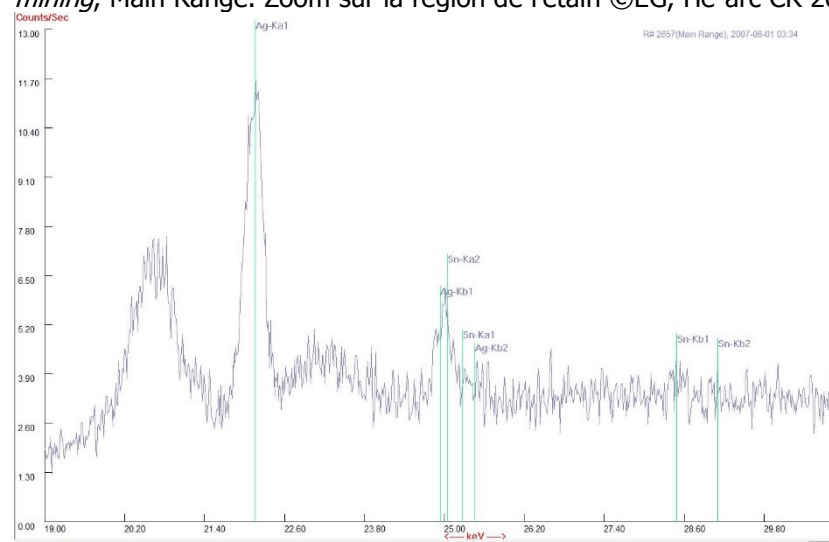
Spectre 35 : Spectre 2676 d'émission de l'échantillon ECH05 en mode *mining*, High Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017



Spectre 37 : Spectre 2649 d'émission de l'échantillon ECH05 en mode *mining*, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017

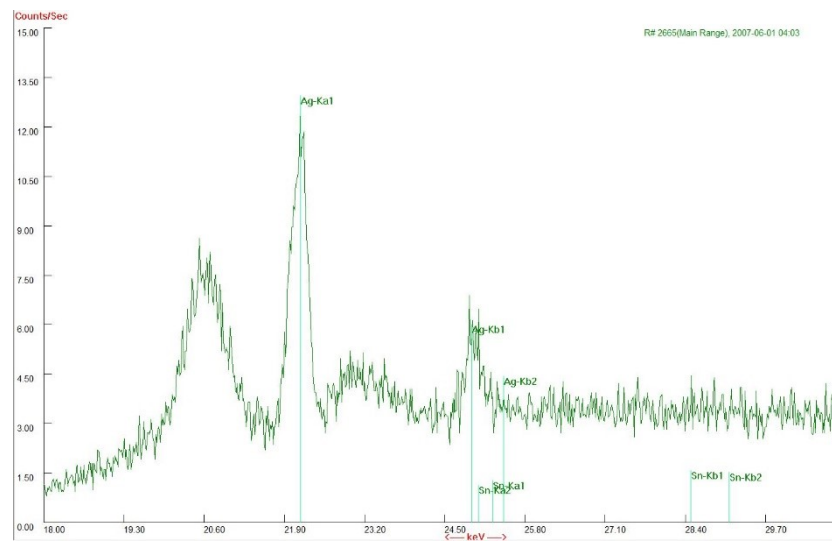


Spectre 36 : Spectre 2641 d'émission de l'échantillon ECH05 en mode *mining*, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017

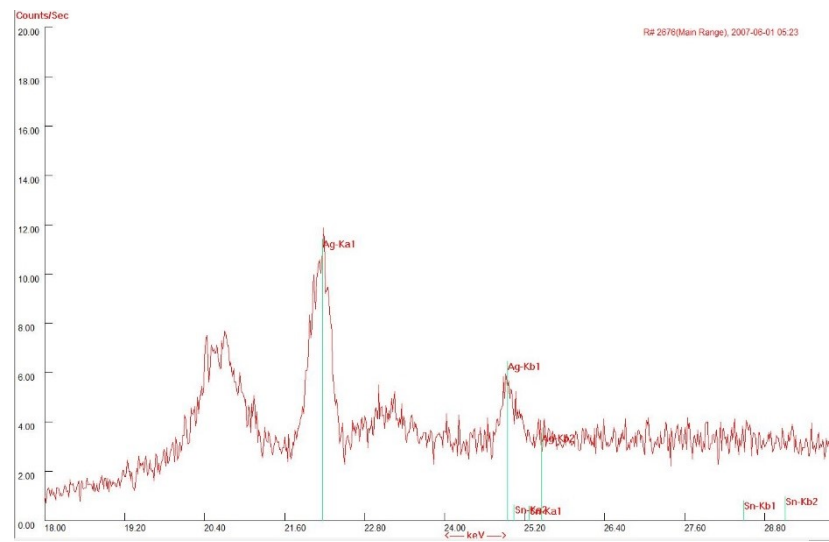


Spectre 38 : Spectre 2657 d'émission de l'échantillon ECH05 en mode *mining*, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017





Spectre 39 : Spectre 2665 d'émission de l'échantillon ECH05 en mode *mining*, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017



Spectre 40 : Spectre 2676 d'émission de l'échantillon ECH05 en mode *mining*, Main Range. Zoom sur la région de l'étain ©EG, He-arc CR 2017

## 20. Annexes photographiques

### 20.1. Etamage par bain électrolytique



Figure 19 : Calibration de l'électroaimant pour évaluer l'épaisseur d'étain ©EG, He-arc CR 2017



Figure 20 : Dégraissage des plaques ©EG, He-arc CR 2017



Figure 21 : dégraissage chimique et neutralisation de la surface. ©EG, He-arc CR 2017



Figure 22 : Mise en place de l'anode dans le bain électrolytique ©EG, He-arc CR 2017



Figure 23 : Bain électrolytique ©EG, He-arc CR 2017





Figure 24 : Sortie de la plaque après le temps de dépose. ©EG, He-arc CR 2017



Figure 25 : Rinçage de la plaque. ©EG, He-arc CR 2017



Figure 26 : Vérification de l'épaisseur par plusieurs points de mesures. ©EG, He-arc CR 2017



Figure 27 : Séchage de la pièce après un dernier rinçage dans l'eau chaude. ©EG, He-arc CR 2017



Figure 28 : Vérification de l'épaisseur avec un deuxième appareil calibré. ©EG, He-arc CR 2017



## 20.2. Expérimentations

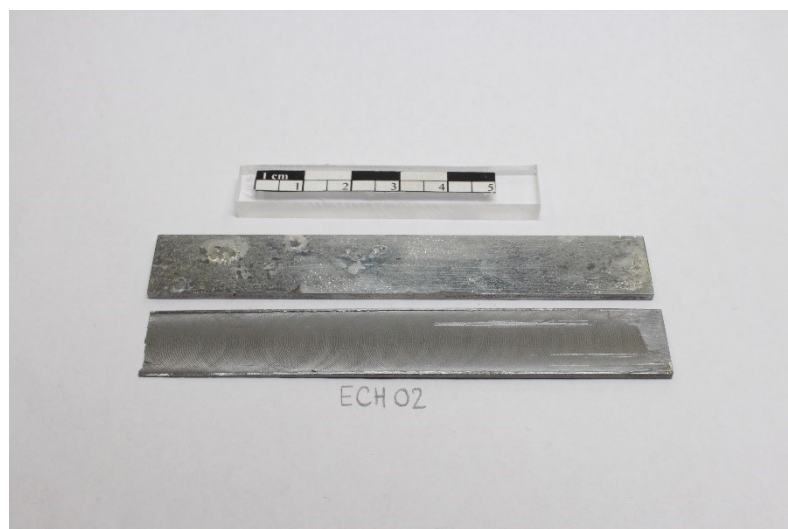


Figure 29 :ECH02 ©EG, He-arc CR 2017



Figure 30 :ECH03 vide ©EG, He-arc CR 2017



Figure 31 : ECH03 avec oxydes ©EG, He-arc CR 2017



Figure 32 : ECH04, ECH04B et ECH05 vide ©EG, He-arc CR 2017



Figure 33 :ECH04, ECH04B et ECH05 avec oxydes ©EG, He-arc CR 2017



Figure 34 : Oxydes naturels prélevés sur une cuisinière ©EG, He-arc CR 2017



Figure 35 : Réduction des oxydes en poudre ©EG, He-arc CR 2017



Figure 36 : Dispositif de mesure pour les Echantillons lames. Le stand (au fond) avec les deux ordinateurs de travail. ©EG, He-arc CR 2017



Figure 37 : ECH06, 3 plaques et 2 cadres d'oxydes ©EG, He-arc CR 2017



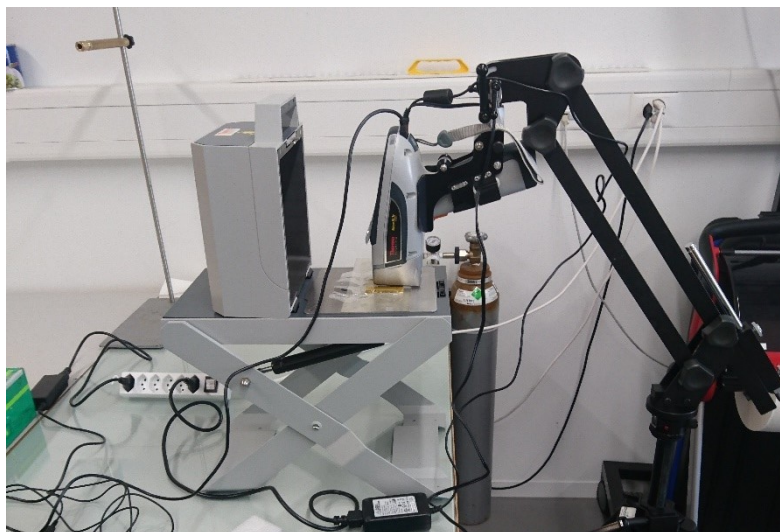


Figure 38 : Installation pour la prise de mesures de ECH06. ©EG, He-arc CR 2017