

NUMISMATIQUE

ET CHANGE

**Retraite de Russie :
la perte du trésor impérial**

**Microscopie Raman :
une technique
au service
des monnaies**

**Restauration :
le retour
des écus
couronnés**

**BOJARSKI,
le « Cézanne »
de la fausse monnaie**



**ET TOUTE
L'ACTUALITÉ
NUMISMATIQUE**

Le mensuel français des collectionneurs de monnaies et papier-monnaie
N° 299 - Novembre 1999 - 28^e année - 23 F - 165 FB

M 2218 - 299 - 23,00 F



Cet article cherche plutôt à guider les lecteurs, numismates amateurs et avertis, en leur donnant un aperçu du vaste et complexe domaine de la « caractérisation, sauvegarde et restauration » des monnaies.

Il existe en effet de très nombreuses méthodes physico-chimiques qui permettent de déterminer la composition métallique d'une pièce de monnaie. De toutes ces méthodes d'analyse, une semble particulièrement bien adaptée au problème de la corrosion en tant que telle : il s'agit de la Microscopie Raman (MSR), méthode relativement récente, basée sur la réponse des liaisons entre les atomes à une excitation lumineuse. Cette réponse, traduite sous forme d'un spectre (Fig.1), est ensuite comparée à une banque de données de produits de référence, permettant de la sorte d'identifier l'élément analysé.

S'il est vrai qu'il existe de plus en plus de méthodes « non-destructives », — c'est-à-dire, ne nécessitant aucune préparation telles que le polissage, le pastillage ou le montage — peu d'entre elles peuvent revendiquer d'autres qualités telles que la capacité à cibler et à déterminer un élément de quelques microns de taille (par exemple un seul et unique cristal), ou la possibilité d'analyser aussi bien des matériaux cristallisés que des matériaux non cristallisés (ex : les verres, les liquides, les gaz...).

Penchons-nous maintenant sur le problème de la corrosion, et plus précisément sur la définition de ce phénomène. Sans trop rentrer dans les détails physico-chimiques et thermodynamiques, il faut signaler qu'il existe plusieurs types de corrosion que l'on peut classer pour simplifier en deux grandes familles : la corrosion interne et la corrosion externe. La corrosion externe « homogène » consiste en la formation, à la surface du métal, d'un « film d'oxyde », dont l'épaisseur

La Microscopie RAMAN

Une technique au service des monnaies

Il serait fort prétentieux de vouloir traiter ici de tout ce qui concerne les métaux ; de l'atome au minéral, de l'extraction minière à la mise en forme, les sciences liées de près ou de loin à cette matière pourraient faire l'objet de plusieurs ouvrages.

croît avec le temps. La couleur de ce film (le plus souvent verte ou rouge pour le cuivre, noir/gris pour l'argent ou blanc pour le zinc) est essentiellement due aux phénomènes de réfraction/réflexion des rayons lumineux à la surface du produit de corrosion.

Pour information, la corrosion « hétérogène » ou localisée correspond à des piqures ou des cratères de plusieurs microns de profondeur.

Cette première couche de corrosion n'est pas la seule qui rentre en compte. En effet, dans le cas d'une corrosion en milieu « sec » (car, pour complexifier encore le problème, il existe une corrosion en milieu humide...), il se forme d'autres couches de corrosion indépendamment des phénomènes d'interface. Il faut alors tenir compte de nombreux paramètres qui viennent alimenter le problème : la perméabilité de la première couche de corrosion à certains gaz, l'affinité relative des différents composants de l'alliage avec ces mêmes gaz corrosifs, la solubilité de ces composants dans la couche d'oxyde, ainsi que de nombreux autres paramètres thermodynamiques (température, pression partielle d'oxygène, vitesse de diffusion, etc.).

Après avoir donné ce très bref aperçu de « la corrosion » — pour les plus curieux, consulter « l'oxydation des métaux » de

J. Bernard — nous allons nous intéresser aux divers produits issus de ce phénomène. Ainsi, selon le milieu dans lequel l'objet en question aura évolué, on obtiendra des sulfures (pour un milieu riche en SO_2), des carbonates, des oxydes (pour un milieu riche en oxygène), des chlorures (pour un milieu riche en sels) ou des produits composites issus de l'action combinée de plusieurs de ces gaz.

La liste de tous les produits de corrosion relatifs aux métaux utilisés lors de la fabrication des monnaies est trop longue pour être rapportée ici. Nous ne ferons donc référence qu'aux produits que nous avons identifiés par Microscopie Raman.

Intéressons-nous tout d'abord à ceux qu'il convient de « neutraliser » en premier lieu si l'on veut limiter « les dégâts ». Il s'agit des chlorures ; en effet, en ce qui concerne les monnaies composées de cuivre, de fer ou d'un alliage à grande majorité d'un de ces métaux (bronze, laiton,...), l'action des chlorures est dramatique et irréversible ; ceux-ci, en

s'hydratant, changent de structure cristalline en augmentant de volume, ce qui peut entraîner une destruction rapide de la pièce. Ainsi, les pièces en fer (même si elles sont relativement rares), lorsqu'elles sont chlorurées, peuvent se fendre complètement selon des lignes de faiblesses déterminées lors de la mise en forme. Par contre, il semble que les chlorures ne soit pas dangereux ou ne provoquent pas de réaction de ce type pour les métaux tels que le plomb ou l'argent. Il est donc *essentiel* d'éliminer en priorité les chlorures dans les monnaies.

Diverses pièces de monnaie, de composition métallique différentes ont été analysées : un drachme Parthes (Drodes II, 57-38 av J.-C.), réf. Sear, 7441, argent, (photo 1), un denier d'Alexandre Sévère, argent, (photo 2), une pièce « barbare » en bronze (photo 3), une pièce romaine (Auguste ?) as de bronze fortement corrodé (photo 4), un petit bronze de Tétricus (270-273 AD), réf. Sear 3171, (photo 5), une pièce de 20 F Turin 1933, argent, 2 sols de Louis XVI



MÉTROLOGIE

(1793), réf. Gad. 25, bronze, (photo 6), une pièce de 1 F Semeuse, réf. Gad. 474, nickel, une pièce de 10 centimes (1941), réf. Gad. 290, zinc, (photo 7), une pièce de 1 F Bazor (1944), réf. Gad. 471, aluminium et enfin quelques pièces étrangères contemporaines (divers métaux)...



4



5



7



6

Les résultats, basés sur les « empreintes spectrales » caractéristiques de la composition des produits de corrosion de ces nombreuses pièces peuvent se résumer ainsi (il est utile de rappeler que cette analyse se fait

sans prélèvement, destruction, ni altération de la pièce étudiée) :

– Dans le cas de l'argent, les produits d'altération (le plus souvent des sulfures d'argent) ne sont pas très dangereux. Notons cependant que les pièces en argent comportent souvent une importante proportion de cuivre (qui peut être parfois supérieure à la proportion d'argent pour les pièces à bas titre ou pour les pièces fourrées), ceci induit une corrosion préférentielle du cuivre par rapport à l'argent. On retrouve ce problème au niveau du denier d'Alexandre Sévère (photo n° 2); celui-ci présente une excroissance verte correspondant à une migration des ions Cu^{2+} de l'alliage vers l'extérieur de la pièce; l'analyse de cette turgescence montre qu'il s'agit de **malachite**

($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$). Il est probable dans ce cas que la couche de sulfure d'argent (inoffensive) n'ait plus joué son rôle « protecteur » à un certain endroit de la pièce (choc, fissure ou nettoyage de la pièce ?) laissant ainsi au ions cuivre une échappatoire fatale : la corrosion !

– Dans le cas du zinc, on a réussi à identifier l'oxyde de zinc (ZnO) sur la pièce de 10 c (photo n° 7, fig. 4), cet oxyde de couleur blanc laiteux, ne présente pas de risques majeurs pour la pièce.

– Enfin, dans le cas des pièces en cuivre, on distingue plusieurs produits de corrosion, dont trois sont actuellement identifiés par leurs bandes Raman spécifiques : la **cuprite** (Cu_2O , de couleur rouge), Fig. 1, la **malachite** ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$, verte), Fig. 3, et l'**atacamite** ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$,

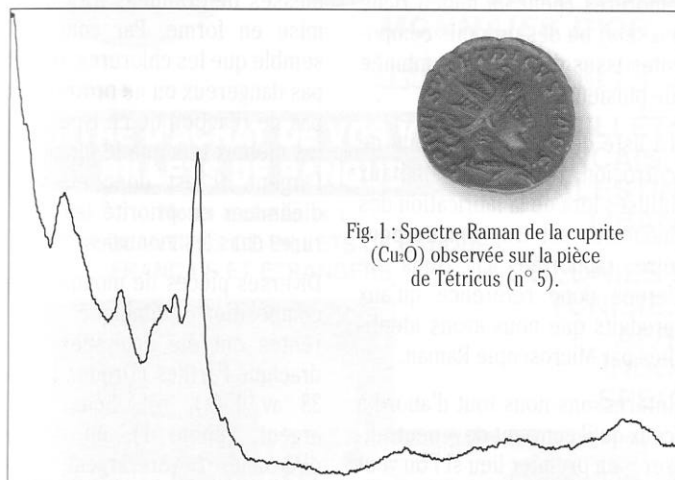


Fig. 1 : Spectre Raman de la cuprite (Cu_2O) observée sur la pièce de Tétricus (n° 5).

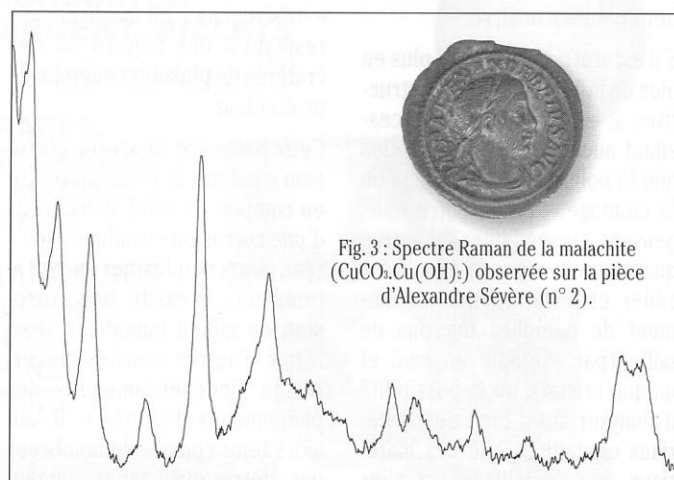


Fig. 3 : Spectre Raman de la malachite ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) observée sur la pièce d'Alexandre Sévère (n° 2).

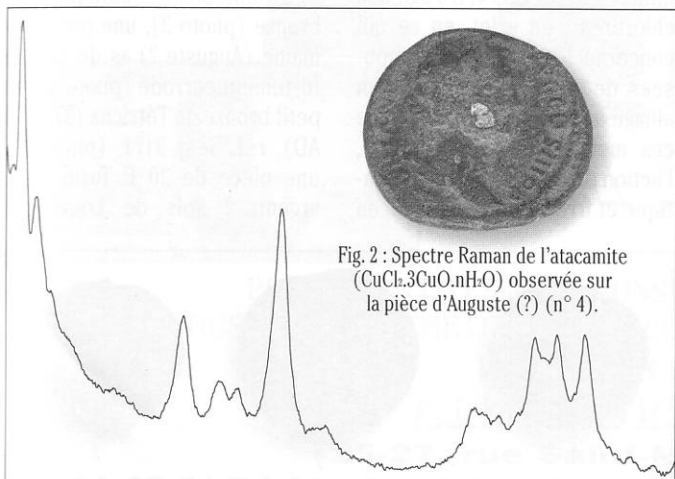


Fig. 2 : Spectre Raman de l'atacamite ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) observée sur la pièce d'Auguste (?) (n° 4).

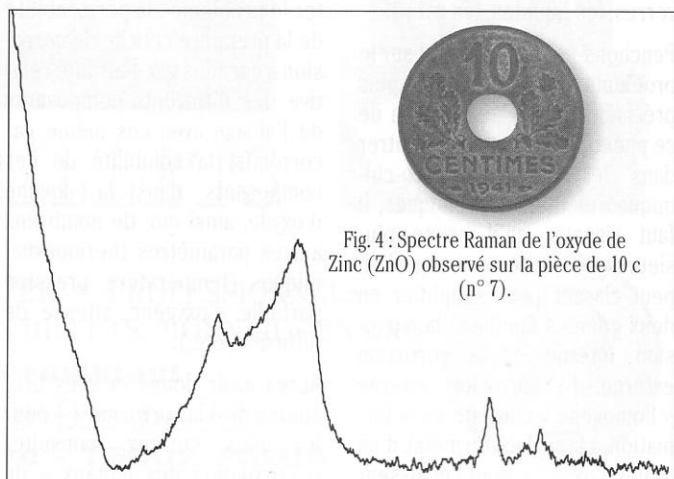


Fig. 4 : Spectre Raman de l'oxyde de Zinc (ZnO) observé sur la pièce de 10 c (n° 7).

MÉTROLOGIE

verte), Fig. 2. D'autres produits ont été observés, mais n'ont pas encore fait l'objet d'une identification.

De ces trois produits, l'atacamite est la plus néfaste à la conservation de la pièce. Ce chlorure – qui est déjà partiellement hydraté, et qui a donc partiellement causé des dommages – a été observé sur la pièce romaine d'Auguste, qui, comme le montre la photographie, présente en son centre, une zone beaucoup plus claire que la classique « patine » verte que l'on observe et que certaines personnes affectionnent particulièrement sur les monnaies antiques. En effet la « patine classique » de couleur vert foncée et de consistance cireuse est en fait de la malachite (un carbonate de cuivre qui se forme dans les conditions de température et de pression ambiantes) ; celle-ci est peu néfaste pour la pièce mais peut provoquer, si l'on se risque à l'éliminer, des désastres tels que ceux qu'on observe sur la pièce n° 4. En effet, si on s'amuse à ôter cette semi-protection, on crée un nouveau déséquilibre ionique entre le métal et le milieu environnant et on peut ainsi relancer toute la machinerie de la corrosion avec les risques que cela implique...

Mais que faire ? Je ne vous apporterai malheureusement pas la réponse ici ! En effet, toute « potion magique » ou pseudo « eau de jouvence », destinée à rajeunir et à embellir nos belles pièces, fussent-elles réellement efficaces – et il en existe – si elles ne sont maniées par des personnes expérimentées peuvent provoquer l'effet inverse à celui que l'on attendait. Je vous conseillerai donc de vous adresser à des laboratoires de Restauration des Métaux (on en trouve par exemple un à Draguignan, L.C.R.R.A) qui sont susceptibles de restaurer vos monnaies endommagées avec les méthodes appropriées. Pour les plus

têtu, certains ouvrages comme « La Conservation en Archéologie » (M. Cl. Berduc, Masson, 1990) fournissent des recettes spécifiques à chaque type de corrosion ; mais ATTENTION, la pièce n'est pas guérie pour autant après la neutralisation de l'élément néfaste, il faut aussi la préserver contre de nouvelles attaques...

D'une manière générale, si vous voulez protéger vos pièces contre d'éventuelles attaques corrosives, plusieurs règles simples sont à respecter : il s'agit tout d'abord de conserver les pièces sous plastique (ou sous verre) pour éviter un maximum d'échange avec les gaz envi-

contre le vol, il devient la victime d'une agression non moins néfaste : l'humidité ! Il convient également de respecter une certaine luminosité (surtout pour les pièces ou médailles en étain).

Tout cela est fort intéressant, me diriez-vous, mais en quoi une telle méthode peut-elle être utile à un collectionneur ou à un conservateur de musée ? La réponse à cette question se trouve en ces quelques points :

La Microscopie Raman permet d'identifier les différents produits de corrosion sur un objet sans faire aucun prélèvement. On peut, suite à cette identification et grâce à l'analyse de très

micron (μ) et d'observer la répartition spatiale des produits de corrosion. Pour une analyse en trois dimensions, on pourra faire appel à la Microscopie électronique à balayage (MEB).

Enfin, cette méthode permet d'établir le type d'intervention nécessaire : **rapide et urgente** dans le cas des chlorures ou moins importante, voire inexistante dans le cas d'une corrosion passive (cette couche joue alors un rôle « protecteur » et isole la pièce d'éventuelles agressions extérieures).

Voici donc brièvement les prémices d'une méthode d'analyse physique récente, appliquée pour la première fois sur des monnaies. Les études actuellement menées sur des objets archéologiques en bronze et en fer, permettent d'approfondir encore plus nos connaissances dans le domaine de la corrosion. D'autre part, il est prévu d'effectuer prochainement des études de corrosion accélérée en chambre artificielle en faisant varier les différents paramètres responsables de ce phénomène (température, humidité, gaz corrosifs, facteur temps, etc.).

En conclusion, cette méthode pourra être appliquée aisément et sans aucun risque de dégradation sur toute monnaie présentant des signes précurseurs de corrosion, ou plus généralement, sur tout objet en métal issu d'un milieu susceptible de favoriser une corrosion (l'eau, le feu, le sol...). Ces objets devraient, soit, présenter un doute quant à l'identification des produits de corrosion qui lui sont associés, et ceci en vue d'établir le mode de restauration approprié ; soit, nécessiter une analyse de ces mêmes produits afin d'approfondir les données liées à l'histoire de l'objet (milieu d'enfouissement sec ? humide ? etc.). □

Michel Bouchard

Muséum National d'Histoire Naturelle.

Tous mes remerciements vont au Pr D.-C. Smith



Fig. 5 : Diverses autres pièces de monnaie analysées par MSR (Microscopie Raman).

ronnants. Le lieu de conservation doit ensuite être maintenu à un taux d'humidité constant et inférieur à 30/60 % – selon les métaux – (on peut pour cela utiliser un hygromètre ou placer des deshydrateurs ou gel de silice avec la pièce). Il est donc fortement déconseillé de placer votre trésor dans un coffre de banque, où, bien que protégé

finies couches d'oxydes, remonter dans le temps et reconstituer l'histoire de la corrosion de l'objet en question (en fonction du type de produit de corrosion, sulfure, carbonate, oxyde..., on peut déduire le type de gaz corrosif auquel la pièce a été mêlée). D'autre part la combinaison avec le microscope optique permet de travailler à l'échelle du