

50376
1980
42

50376
1980
42

N° d'ordre : 808



THÈSE

présentée à

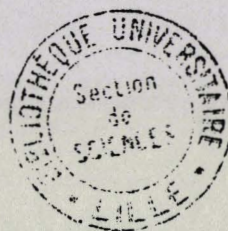
L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE
EN SPECTROCHIMIE ET METHODES D'ANALYSE**

par

Albert CASTEL



**OR ET ALLIAGES D'OR
DETERMINATION DE LA TENEUR EN OR ET DE L'EPAISSEUR
DES REVETEMENTS PAR METHODES DE RAYONS X**



Soutenue le 18 janvier 1980 devant la Commission d'Examen
Membres du Jury MM. J.M. LEROY Président
B. VANDORPE Rapporteur
A. LEBRUN Examineurs
J. FOCT

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur le Professeur VANDORPE. Je le remercie de m'avoir accueilli au Laboratoire de Chimie Minérale et Méthodologie Analytique, de m'avoir conseillé et soutenu dans mon travail pendant ces années de recherches.

Je lui manifeste ma sincère reconnaissance et mon plus profond respect.

Que Messieurs les Professeurs LEBRUN, LEROY, et FOCT, qui ont bien voulu juger ce travail, trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur BOURNIZEAU et à la Direction du Service des Laboratoires du Ministère du Budget pour la compréhension qu'ils ont manifesté à mon égard.

Je remercie également Messieurs LAGGARIGUE et GUERLET, du COMPTOIR-LYON-ALEMAND, et Monsieur POMIER, des Bijoux MURAT, qui nous ont fournis les échantillons nécessaires à cette étude.

Je ne saurai oublier Mesdames GORREX et DHELLEMES qui ont assuré la réalisation de ce mémoire.

S O M M A I R E

INTRODUCTION

CHAPITRE I - INFORMATIONS RELATIVES À L'OR

- I-1 - ORGANISMES CONCERNES PAR L'OR
- I-1-1- *Services de Répression des Fraudes*
- I-1-2- *Organismes de normalisation*
- I-1-3- *Banque de France et Administration des Monnaies et Médailles*
- I-1-4- *Direction Générale des impôts*
- I-1-5 *Direction Générale des Douanes*
- I-1-6 *Organismes professionnels*

- I-2 - LES ALLIAGES D'OR
- I-2-1- *Les solutions solides à base d'or*
- I-2-2- *Diagrammes de phases*.....

- I-3- METHODES D'ANALYSES.....

- I-4- UTILISATION DU RAYONNEMENT X
- 1-4-1- *Fluorescence X*
- A - *Epaisseur*
- B - *Composition*
- 1-4-2- *Diffraction X*.....

CHAPITRE II - OR ET RAYONNEMENT X

- II-1- INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR
- II-1-1- *Fluorescence*
- A - *Premier cas : sur l'or*
- B - *Deuxième cas : sur le support*
- C - *Vérification*.....

II-1-2-	<i>Diffraction</i>	
II-2-	EFFET INTERELEMENT PROPRE A L'OR	
II-3-	MESURE SIMULTANEE.....	

CHAPITRE

III - TITRE EN OR ET PARAMETRES DE CALCUL

III-1-	CALCUL DE K, EN FLUORESCENCE X	
III-1-1-	<i>Coefficients d'absorption massique</i>	
III-1-2-	<i>Epaisseurs infinies</i>	
III-2-	CALCUL DES MASSES VOLUMIQUES.....	
III-2-1-	<i>Calcul théorique</i>	
III-2-2-	<i>Vérification</i>	
III-3-	CALCUL D'ERREUR ET PRECISION DES RESULTATS.....	
III-3-1-	<i>Erreur globale</i>	
III-3-2-	<i>Erreurs sur K et ρ</i>	
III-3-3-	<i>Précision</i>	
III-4-	METHODE GENERALE DE TRAITEMENT des DONNEES.....	
III-4-1-	<i>Régression multiple et méthode des moindres carrés</i>	
III-4-2-	<i>Applications</i>	
	A - Exemple en diffraction.....	
	B - Exemple en fluorescence.....	
	C - Précision.....	

CHAPITRE IV - ECHANTILLONS ET MESURES

IV-1 -	ECHANTILLONS.....	
IV-2 -	MESURES.....	
IV-2-1-	<i>Conditions opératoires</i>	
	A - par fluorescence	
	B - par diffraction	
IV-2-2-	<i>Echantillons massifs</i>	
	A - série A : étalons d'or pur.....	
	B - série B : étalons d'or allié Au/Ag/Cu....	
	C - série C : alliages de compositions très diverses.....	
	D - série D : alliages Au/Ag/Cu - 730 ou 750‰ d'or.....	
IV-2.3-	<i>Echantillons "dorés" ou "plaqués or"</i>	

CHAPITRE V - OR MASSIF

V-1 OR "PUR".....	
V-2 ECHANTILLONS MASSIFS Au-Ag-Cu.....	
V-2-1 - <i>Fluorescence X</i>	
A - correction par le rayonnement diffusé.....	
B - correction par régression multiple	
C - Calcul des coefficients d'influence.....	
V-2-2- <i>Diffraction X</i>	
A - Technique de mesure	
B - Discussion.....	

CHAPITRE VI - DORES ET PLAQUES-OR

VI-1 DEPOTS ELECTROLYTIQUES D'OR PUR	
VI-1-1- <i>Mesures d'épaisseurs</i>	
A - Utilisation d'étalons	
B - Exploitation par calcul	
VI-1-2- <i>Détermination de la composition</i>	
A - par fluorescence.....	
B - par diffraction.....	
VI-2- DEPOTS ELECTROLYTIQUES D'ALLIAGES AU CADMIUM.....	
VI-2-1- <i>Mesures d'épaisseurs</i>	
A - Utilisation d'étalons.....	
B - Mesures absolues.....	
VI-2-2- <i>Dosage de l'or du revêtement</i>	
VI-3- REVETEMENTS PLAQUES-LAMINES Au-Ag-Cu.....	
VI-3-1- <i>Mesures d'épaisseurs</i>	
A - Utilisation d'étalons.....	
B - Mesures absolues.....	
VI-3-2- <i>Composition du revêtement</i>	
VI-4 - CONCLUSIONS.....	

CHAPITRE VII - DIFFUSION DANS L'OR

VII-1- PHENOMENES DE DIFFUSION.....	
VII-1-1- <i>loi de Fick</i>	
VII-1-2- <i>cas de l'or</i>	

VII-2- ANALYSE A LA MICROSONDE ELECTRONIQUE.....
VII-2-1- *Dépôt électrolytiques d'or pur sur métaux purs.*
VII-2-1- *Dépôts électrolytiques d'alliages sur alliages.*
VII-2-3- *Dépôts laminés d'alliages sur alliages.....*
VII-3- SIGNIFICATION DE L'ERREUR MESUREE.....
VII-4- CAUSES D'ERREURS SUR LA COMPOSITION.....
VII-4-1- *Or massif.....*
VII-4-2- *Revêtements d'or.....*
VII-4-3- *Conclusions.....*

CONCLUSIONS.....

SYMBOLES

N_1, N_2, N_3	: nombre d'atomes
a_1, a_2, a_3	: paramètres de maille
x_1, x_2, x_3	: concentrations atomiques
C_1, C_2, C_3	: concentrations massiques
M_1, M_2, M_3	: masses atomiques
I_A	: intensité du faisceau de rayons X incident
I_C	: intensité du faisceau de rayons X secondaire, pour l'or
I_M	: intensité du faisceau de rayons X secondaire, pour le support
X	: épaisseur du revêtement d'or
θ et φ	: angles formés par les faisceaux de rayons X avec la surface
ρ	: masse volumique
μ_A	: coefficient d'absorption massique, pour le rayonnement incident
μ_F	: coefficient d'absorption massique, pour le rayonnement de fluorescence.
F et G	: rendements de fluorescence
I_0	: intensité d'un élément du support pour $x = 0$
I_∞	: intensité d'un élément du revêtement pour $x = \infty$
K	: coefficient d'extinction
θ_M et θ_C	: angles de diffraction sur le revêtement d'or et le support
R_M et R_C	: pouvoirs réflecteurs sur l'or et le support
ρ_M et ρ_C	: masses volumiques de l'or et de l'alliage de base

K_M et K_C	: coefficients d'extinction, en diffraction, pour l'or et le support.
X_∞	: épaisseur infinie
α_{ij}	: coefficients d'influence
Y	: rapports d'intensités de fluorescence
k_0, k_1, k_2, k_3	: coefficients numériques de régression
m_0, m_1, m_2, m_3	: - id -
b, a_0, a_1, a_2, a_3	: - id -
S	: quantité d'or par unité de surface
x_0	: épaisseur d'or pur sur une feuille de mylar
K_0	: coefficient d'extinction pour l'or pur
ρ_0	: masse volumique de l'or pur
N_p	: comptage sur le pic
N_f	: comptage sur le fond continu
J	: quantité de substance diffusant par unité de temps
D	: coefficient de diffusion
t	: temps
s	: quantité de substance diffusant par unité de surface
D_0	: coefficient d'autodiffusion
Q	: énergie d'activation pour la diffusion
T	: température absolue

AFNOR	: Association Française de Normalisation
I S O	: International Organization for standardization
D G I	: Direction Générale des Impôts
D G D	: Direction Générale des Douanes et Droits Indirects
CETEHOR	: Centre Technique de l'Industrie Horlogère
H C	: Hexagonal Compact

C.F.C. : Cubique à faces centrées
C.P.S. : Coups par seconde
 μm : micromètre (micron)

-oOo-

INTRODUCTION

L'or massif et les revêtements d'or sont utilisés dans deux domaines industriels distincts, l'un décoratif, l'autre technique. Dans le domaine décoratif, la valeur et l'inaltérabilité de l'or justifient son emploi en orfèvrerie, joaillerie, bijouterie pour la protection d'une multitude d'objets de grande consommation (briquets, stylos...). Dans le domaine technique, l'inertie chimique, la bonne conductibilité électrique ou thermique, la conservation dans le temps des caractéristiques physiques (fiabilité), entre autres critères, conduisent à choisir l'or pour la protection des contacts (fixes ou mobiles) des circuits imprimés, des composants de toutes sortes (transistors, circuits intégrés).

Etant donné les multiples usages de l'or (alliages dentaires, monétaires ou de bijouterie, alliages pour l'industrie électrique ou électronique, revêtements à des fins industrielles ou décoratives), les matériaux se présentent sous des formes très diverses. Il est préférable cependant, dans le cadre de notre travail, de ne pas entrer dans les détails et de ne définir les objets que par la teneur en or et l'épaisseur d'or, qui peut être infinie.

L'analyse de l'or sous forme métallique présente deux aspects différents selon qu'il s'agit d'or massif ou de dépôts d'or appliqué sur un autre métal.

Dans le premier cas, il est nécessaire de pouvoir exprimer un titre en or avec trois chiffres significatifs exacts, c'est à dire qu'en dosant l'or, l'erreur ne doit porter que sur le quatrième chiffre. Par exemple, pour qu'un alliage du commerce à 751 millièmes possède effectivement ce titre, il faut que sa teneur nominale soit proche de 751,0 millièmes et qu'elle soit vérifiée à la fabrication par des dosages dont l'écart-type est de 0,1 millièmes. On exige ainsi une précision absolue de 0,3 millièmes, ou 0,04% en valeur relative.

Dans le second cas, ne pouvant connaître avec autant de précision la quantité d'or par unité de surface, c'est plutôt l'aspect qualitatif qui retient l'attention. Il suffit de pouvoir apprécier l'ordre de grandeur en considérant que l'erreur relative doit être de 1% sur les dosages d'or et de 10% sur les mesures d'épaisseurs.

Pour notre part, nous avons cherché à développer l'utilisation de la spectrométrie de rayons X et à étendre le domaine de ses applications, en tant que méthode d'analyse de l'or. L'un des principaux intérêts est le caractère non destructif des analyses. La technique, déjà explorée dans nos premiers travaux (1) relatifs à l'analyse des objets de bijouterie, devrait pouvoir être mise à profit et (2) dans d'autres domaines. Nous devrions pouvoir notamment contrôler les matériels électronique et ses constituants, tels que des embases en molybdène doré, des contacts en argent doré, ou différents objets à usage industriels...

Comme la fluorescence X permet d'atteindre des résultats très précis, et que l'on obtient le plus souvent avec l'or des alliages très homogènes (3), nous avons cherché à réduire la surface d'irradiation afin que le petit matériel puisse être directement analysé. Il faudrait que, dans tout ce qui comporte un peu d'or métallique (circuits, bijouterie fantaisie, articles de décoration...), l'analyse puisse être possible.

Un autre objectif accessible en principe à la fluorescence X consiste à procéder simultanément à la mesure d'épaisseur, et au dosage d'or, sans devoir faire appel à d'autres techniques d'examen, la plupart destructives.

Le sujet est bien sûr trop vaste pour que l'on puisse prétendre traiter tous les cas. Quelques cas types, seulement choisis parmi les plus représentatifs, ont été étudiés et devraient pouvoir servir de référence ultérieurement pour résoudre d'autres problèmes.

En ce qui concerne l'or massif, nous avons limité notre étude aux alliages ternaires Au-Ag-Cu, pour les revêtements, nous avons choisi les dépôts d'or pur et d'alliages ternaires à 75% d'or sur laiton et mallechort.

Nous avons réservé pour partie le chapitre I à l'or et ses alliages, à propos desquels nous donnons diverses informations d'ordre général, notamment un aperçu sur les aspects de la réglementation. La fin du chapitre est consacrée aux méthodes d'analyse et nous y avons rassemblé les données bibliographiques relatives aux travaux utilisant les méthodes de rayonnement X.

Au chapitre II, nous étudions sous son aspect théorique l'influence de l'épaisseur sur les résultats de l'analyse. Une vérification expérimentale est proposée tant pour les mesures par fluorescence que par diffraction, ainsi qu'une illustration de l'effet de matrice (effet inter-éléments).

Nous montrons, au chapitre suivant, que les paramètres intervenant dans le calcul d'épaisseur peuvent s'exprimer à partir des seules concentrations, ce qui nous permet d'effectuer un calcul d'erreur et d'apprécier la précision attendue pour les mesures. Nous n'utilisons qu'un seul programme de calcul pour résoudre nos divers problèmes, tant en diffraction qu'en fluorescence, et nous en indiquons le principe.

Au chapitre IV, nous présentons les conditions des analyses et les résultats des mesures effectuées sur les échantillons témoins.

Le chapitre V est réservé à l'exploitation des résultats obtenus sur les échantillons d'or massif, avec l'estimation de la précision des dosages par fluorescence X et des dosages de cuivre par diffraction X,

même en cas de réduction de la surface irradiée. Les résultats obtenus sur les échantillons dorés et plaqués-or sont discutés au chapitre VI, et nous montrons que l'épaisseur peut se déterminer aussi bien par le calcul que par étalonnages.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude de la diffusion dans l'or qui peut expliquer certaines erreurs. Les essais par microsonde électronique mettent en évidence la diffusion dans le couple or/support et l'effet Kirkendall.

A l'issue de cette étude, nous montrons qu'il est possible, dans certains cas, de déterminer à la fois la teneur en or et l'épaisseur des revêtements des alliages d'or.

- oOo -

CHAPITRE I - INFORMATIONS RELATIVES A L'OR

En raison de sa valeur élevée, l'or fait l'objet d'une comptabilité matière très stricte partout où on l'utilise. Il est non seulement pesé, mais il est aussi très soigneusement analysé là où il est élaboré. Comme c'est un métal très particulier, il obéit à des règles très spéciales qui émanent de divers organismes officiels,

I-1- ORGANISMES CONCERNES PAR L'OR

Ils sont nombreux, leurs fonctions sont distinctes. Ce sont pour la plupart des organismes d'Etat, financiers ou fiscaux : Banque de France, Administration des Monnaies et Médailles, Direction Générale des Impôts, Direction Générale des Douanes ... Les autres sont : les Services de Répression des Fraudes, l'AFNOR, les Syndicats Professionnels Les rôles interfèrent puisque, des services fiscaux sont chargés de contrôles de qualité.

On trouve des divergences et des incohérences dans les définitions, particulièrement en ce qui concerne les revêtements d'or.

I-1-1- Services de Répression des Fraudes

Il n'existe pas, parmi la réglementation relative aux contrôles de qualité, de textes mentionnant les objets en or massif. Par contre, les "fraudes" admettent qu'un objet peut être considéré comme plaqué-or s'il subsiste une "coquille d'or" après dissolution du support. Dans le cas contraire, il s'agit d'un objet doré.

I-1-2- Organismes de normalisation

Les alliages d'or massifs ne sont pas normalisés et, à notre connaissance aucun projet en ce sens n'est à l'étude.

L'AFNOR et l'ISO posent les définitions suivantes :

- Le doré électrolytique est un revêtement d'or ayant une épaisseur minimale de 0,5 μm et une teneur minimale en or d'au moins 95% en masse.
- L'alliage d'or électrolytique est un revêtement d'or déposé par des moyens électrolytiques ayant une épaisseur minimale de 0,5 μm et une teneur minimale en or d'au moins 60% en masse.

L'ISO recommande une classification indiquant le métal de base, la sous-couche éventuelle, la teneur en or du revêtement et une épaisseur (minimum). Par exemple, un revêtement sur alliage de cuivre ayant une épaisseur en or au moins égale à 75% et une épaisseur (minimale) de 0,5 μm , déposé sur un alliage de cuivre aura comme numéro de classification Cu/Au (75) 0,5.

Un autre, de teneur en or au moins égale à 90% et d'épaisseur (minimale) de 5 μm déposé sur acier, avec une sous-couche de nickel, s'écrira : Fe/Ni/Au (90) 5.

Les métaux de base peuvent évidemment varier à l'infini, mais les sous-couches sont principalement du cuivre, du nickel, de l'argent, des alliages étain-nickel, cuivre-nickel, etc...

Les sous-couches peuvent être nécessaires sur le métal de base pour : améliorer la résistance à la corrosion, améliorer l'adhérence, empêcher la diffusion, améliorer la soudabilité et la rétention de la soudure (4).

Les sous-couches sont peu utiles pour le cuivre et certains alliages de cuivre contenant moins de 15% de zinc.

Le type de dépôt peut être spécifié, mais l'important reste la teneur en or qui doit être de 50% pour les dépôts utilisés à des fins décoratives et 60% pour les autres. Les caractéristiques préférentielles sont les suivantes :

Teneur en or (% minimum)		Epaisseur (μm minimum)	
Fins industrielles	Fins décoratives	Fins industrielles	Fins décoratives
60	50	0,5	0,5
95	75	1	1
99	90	2,5	2
99,99	98	5	5
		10	10
			20
			40

- T A B L E A U 1 -

Les teintes de dépôts d'or sont normalisées. Elles sont dénommées :

- 1N, 2N, 3N pour les nuances jaunes
- 4N, 5N pour les nuances roses
- 0N pour les nuances jaune-vert
- 8N pour le blanc

Elles font l'objet de la norme NF S 80-770 et correspondent aux tein-

tes des étalons du Centre Technique de l'Industrie horlogère (CETEHOR).

I-1-3- Banque de France et Administration des Monnaies et Médailles

Les lingots et les barres doivent contenir de 99,5 à 99,99% d'or, les pièces doivent titrer 900 millièmes d'or, et les médailles 916 millièmes. Ces titres sont les plus exacts possible; il n'est pas admis de tolérance.

I-1-4- Direction Générale des Impôts

Le code général des Impôts dit que les "ouvrages" en or doivent être conformes aux titres prescrits par la loi.

Il y a trois titres légaux pour les ouvrages en or : 920, 840 et 750 millièmes. Un quatrième titre, seulement autorisé pour les boîtiers de montre d'exportation : 583 millièmes, est légal dans bien d'autres pays.

Ne sont admis à cette réglementation qu'une partie des objets en or, ceux qui répondent à la définition des ouvrages. Les services de Garantie ne contrôlent que les objets d'art, les bijoux, les articles d'horlogerie, les médailles ... En bref ce qui est destiné aux particuliers.

Se situent hors du champ d'application de la réglementation l'or façonné pour d'autres usages ou qui ne possède pas une ouvraison suffisante, c'est à dire :

- l'ensemble du matériel électrique ou électronique constitué d'or
- les matières premières non ouvrées (grenailles, paillettes, barres, planés, fils, soudures, baguettes, brouilles...)
- les matériaux pour la médecine ou l'art dentaire
- les fontes, ébauches ou apprêts (pour la bijouterie)...

mais leur commerce est étroitement surveillé, l'or monétaire également.

Les "ouvrages" en or reçoivent un poinçon attestant le paiement de la taxe de garantie et garantissant le titre en or. Ils doivent être présentés à l'état brut, les opérations de finissage ayant lieu après les formalités d'essai.

Les textes font mention des ouvrages en plaqué-or que l'on distingue des objets dorés par le critère de la "coquille" après dissolution du métal support. Il n'existe donc pas de limites, ni pour le titre en or, ni pour l'épaisseur, dans le cas du "plaqué".

I-1-5- *Direction Générale des Douanes et Droits Indirects*

L'importation et l'exportation de l'or sont soumis à l'autorisation préalable du Ministère du Budget, par délégation du Ministre du Budget, ces autorisations sont délivrées par la Banque de France. Les douanes les exigent donc pour les importations et exportations d'or en provenance de l'étranger.

Pour l'application de cette réglementation, on entend par or :

- l'or monétaire, c'est-à-dire : les monnaies d'or françaises ou étrangères, l'or en barres ou en lingots de poids et titres admis par la Banque de France ;
- l'or industriel, c'est-à-dire : l'or natif en masse, poudre et minerai, l'or en plaques étiré, plané ou doublé, à usage industriel, artistique, médical ou dentaire, l'or en anneaux, paillettes, feuilles, fils ou solution, les sels et préparations à base d'or, les déchets, débris, brouilles, cendres d'or, tout objet d'or façonné et ouvré, tout objet d'or détruit ou à détruire.

Les notes légales du Tarif des Douanes indiquent que les alliages contenant en poids 2% et plus d'or, mais, pas de platine ou moins de 2% de platine (ou de métaux de la mine du platine), sont considérés comme alliages d'or. Elles font la distinction entre les articles de bijouterie, joaillerie et orfèvrerie et puis la bijouterie fantaisie. D'un côté, l'or est massif ou plaqué, et de l'autre, l'or est sous forme de dorure.

Les objets à usages industriels et leurs pièces détachées relèvent des positions correspondant à leurs utilisations. Sont exclus du chapitre des métaux précieux, les métaux communs revêtus d'or par électrolyse, déposition à l'état de vapeur, projection ou immersion dans une solution de sels d'or, quelle que soit l'épaisseur de la couche d'or.

Les notes explicatives du Conseil de Coopération Douanières distinguent :

- les alliages or-argent, dont la caractéristique est de posséder des couleurs allant du jaune au blanc en passant par le vert, selon la proportion des constituants, utilisés en bijouterie et dans la fabrication de contacts électriques et de soudures spéciales à point de fusion élevé.

- les alliages or-cuivre employés dans la fabrication des monnaies, d'objets de bijouterie et d'orfèvrerie et de contacts électriques.

- les alliages or-argent-cuivre utilisés principalement en bijouterie, en orfèvrerie, en prothèse dentaire et comme soudure. Ces alliages, associés au zinc ou au cadmium sont également utilisés comme soudure. Les alliages utilisés pour fabriquer les prothèses dentaires contiennent, généralement, du platine ou du palladium en plus de ces métaux (mais sont considérés comme alliages de platine).

- les alliages or-cuivre-nickel, avec parfois addition de zinc et de magnésium, donnant toute la gamme de métaux (qualifiés parfois d'ors gris ou d'ors blancs selon les pays) utilisés, en remplacement du platine, dans certaines applications de ce dernier. A noter cependant qu'il existe certaines variétés d'or gris (ou blanc) qui, en raison de leur teneur en palladium égale ou supérieure à 2%, relèvent, comme les métaux de la mine du platine, de la position du platine.

- les alliages or-nickel employés dans la fabrication de contacts électriques.

Il est précisé, d'autre part, que par plaqué ou doublés, on entend

des articles comportant un support de métal et dont l'une ou plusieurs faces sont recouvertes par soudage, brasage, laminage à chaud ou autre procédé mécanique similaire, quelle que soit l'épaisseur du placage.

En conclusion, nous ne considérerons pour simplifier qu'il n'y a que trois catégories de matériaux comportant de l'or : l'or massif, le doré et les alliages électrolytiques, et le plaqué-or laminé dont les caractéristiques techniques sont différentes.

Le plus fréquemment, les matériaux dorés ont des revêtements d'or très faiblement allié au nickel ou au cobalt (qui durcissent l'or pur) ou des revêtements d'or à 75%, allié au cuivre et au cadmium, et les matériaux plaqué-or ont des revêtements d'or à 75%, allié à l'argent et au cuivre.

1-1-6- Organismes professionnels

Dans l'attente d'une harmonisation à l'échelon européen, les organismes professionnels (Syndicats professionnels, CETEHOR, Sociétés ...) se fixent des classifications et des spécifications. Certains types de matériaux ou de procédés sont brevetés. Cela concerne les teintes (2N, 3N ...) suivant la composition de l'or, ou les types de revêtements (composition des bains d'électrolyse). On distingue cinq groupes de dépôts d'or :

- Les "Flash" d'or : Ce sont des dépôts de l'ordre de 0,1 μm d'épaisseur en or à l'état pur ou très faiblement allié (à du cobalt le plus souvent) sur une sous-couche épaisse de nickel. Il s'agit là plutôt de nickel teinté que d'or !
- Les dépôts électrolytiques d'or pur à usage technique : ils sont faits d'or pur; la gamme d'épaisseur est de 1 à 10 μm . En dessous de 1 μm , le dépôt risque d'être poreux et la diffusion modifie les caractéristiques techniques du dépôt; des sous-couches de nickel sont alors parfois nécessai-

res

- Les dépôts électrolytiques d'or allié à usage technique : ils ont une même gamme d'épaisseurs, mais l'or est allié soit à l'argent (980‰) soit au nickel ou au cobalt (entre 990 et 999 ‰) de façon à ajuster les caractéristiques mécaniques ou électriques de l'or. Les mêmes remarques peuvent être faites lorsque $x < 1 \mu\text{m}$.

- Les dépôts électrolytiques d'or allié à usage décoratif : ils possèdent une épaisseur de 5 à 40 μm et un titre en or de 660 à 980‰. Les éléments d'alliage sont l'argent, le cuivre et le cadmium. Ils subissent quelquefois une "mise en teinte", c'est-à-dire qu'ils reçoivent un dépôt supplémentaire d'or d'épaisseur 0,1 μm environ, de couleur normalisée par la profession. Elle est obtenue grâce à des bains d'électrolyse renfermant différents éléments d'addition (Co, Ni, In, Sb...).

- Les plaqués-laminés à usages décoratifs: ils sont constitués d'alliages or-cuivre ou or-argent-cuivre : la gamme d'épaisseur est de 10 à 150 μm la gamme des titres en or est de 585 à 920‰. Grâce à la diffusion des métaux, l'adhérence du dépôt est parfaite. Le métal plaqué-or présente de fortes ressemblances avec l'or massif car le dépôt n'est ni poreux ni sensible à la corrosion, etc... Pour beaucoup d'objets recouverts d'or, le "plaqué-laminé" possède une bien meilleure qualité que le "doré".

Les dépôts d'or obtenus par d'autres procédés ne font pas partie de la catégorie des revêtements métalliques en raison du manque de cohésion de l'or.

I-2 - LES ALLIAGES D'OR

I-2-1- Les solutions solides à base d'or

L'or cristallise dans le système cubique à faces centrées O_h^5 , assez

courant pour les métaux. L'argent et le cuivre ayant les mêmes structures s'allient très bien à l'or et peuvent, dans certaines conditions, former des solutions solides.

Le zinc et le cadmium, cristallisant dans le système hexagonal compact, peuvent former aussi des solutions solides primaires si leurs concentrations sont inférieures aux limites de solubilité. Ces atomes se "dissolvent" suivant le schéma de la figure 1.

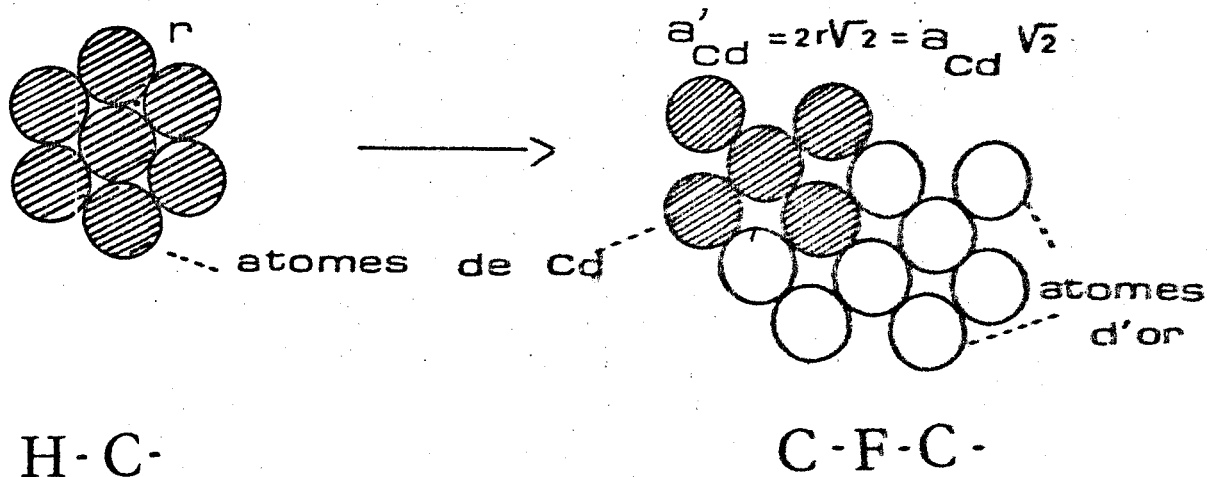


FIGURE 1 DISSOLUTION DU CADMIUM DANS L'OR

Les atomes de zinc ou de cadmium se substituent aux atomes d'or et adoptent le système cristallin cubique à faces centrées. La différence de taille des atomes crée seulement une distorsion du réseau cristallin. Il se forme des cristaux mixtes dont le paramètre de maille varie selon le nombre d'atomes substitués. Les métaux cristallisant dans le système hexagonal compact se comportent comme s'ils cristallisaient dans le système cubique à faces centrées, jusqu'à la limite de solubilité. Il se produit ensuite une démixtion et il apparaît des phases de structure hexagonale compacte.

Expérimentalement, les spectres de diffraction de rayons X de ces solutions solides ressemblent au spectre du métal de base, l'or, toutefois

les raies du spectre sont décalées en raison d'une modification du paramètre de maille.

En accord avec la loi de Vegard, développée par GUINIER (5), on peut en première approximation considérer que le volume total de la solution solide est équivalent à la somme des volumes occupés par chaque élément.

$$V = N_1 a_1^3 + N_2 a_2^3 + N_3 a_3^3$$

avec $\left\{ \begin{array}{l} N_1, N_2, N_3 \text{ nombre d'atomes} \\ a_1, a_2, a_3 \text{ paramètres de maille} \end{array} \right.$

Ce volume est équivalent à N fois un cube moyen d'arête a : $V = Na^3$

avec $\left\{ \begin{array}{l} N \text{ nombre total d'atomes} \\ a \text{ paramètre moyen de la solution solide.} \end{array} \right.$

$$Na^3 = N_1 a_1^3 + N_2 a_2^3 + N_3 a_3^3$$

en désignant par $X_1 = \frac{N_1}{N}$; $X_2 = \frac{N_2}{N}$; $X_3 = \frac{N_3}{N}$ les concentrations

atomiques de chaque élément. On peut écrire :

$$a^3 = X_1 a_1^3 + X_2 a_2^3 + X_3 a_3^3 \quad (I)$$

Dans le cas d'un élément d'alliage hexagonal compact, Zinc ou cadmium dans l'or, il faut faire intervenir un paramètre apparent a' qui se déduit géométriquement du côté de l'hexagone :

$$\left\{ \begin{array}{l} a'_{Cd} = a_{Cd} \sqrt{2} \\ a'_{Zn} = a_{Zn} \sqrt{2} \end{array} \right.$$

Avec le système Au/Cu/Cd, on obtient l'équation théorique :

$$a^3 = 67,817 - 20,576 X_{Cu} + 7,441 X_{Cd} \quad (II)$$

avec le système Au/Ag/Cu, on peut écrire :

$$a^3 = 67,817 + 0,400 X_{Ag} - 20,576 X_{Cu}$$

Une vérification expérimentale s'avère nécessaire pour confirmer l'hypothèse de départ (voir § 5-2-2)

1-2-2- Diagrammes de phase

Le diagramme de phase du système Au/Cu/Cd ne peut être représenté dans l'espace en raison de la complexité des diagrammes binaires Au/Cd et Cu/Cd. En revanche, le diagramme de phase du système Au/Ag/Cu est plus facilement représenté du fait que Ag et Cu forment seulement un eutectique et que l'argent le cuivre sont miscibles en toutes proportions avec l'or. Celui-ci est reporté sur la figure 2.

La surface courbe correspond à la démixtion de la solution solide au refroidissement. Vu en coupe à une température donnée (figure 2), on obtient un triangle séparé en deux surfaces par une ligne courbe. D'un côté, vers les fortes teneurs en or, la surface représente une solution solide, de l'autre un mélange de deux phases. Pour des teneurs assez proches en cuivre et en argent, la séparation se produit vers 55% d'or.

Ce phénomène s'observe très bien par diffraction avec des alliages à bas titre en or (figure 3). Tous les alliages témoins utilisés dans le présent travail sont constitués de solutions solides puisqu'ils renferment au moins 58,5% d'or.

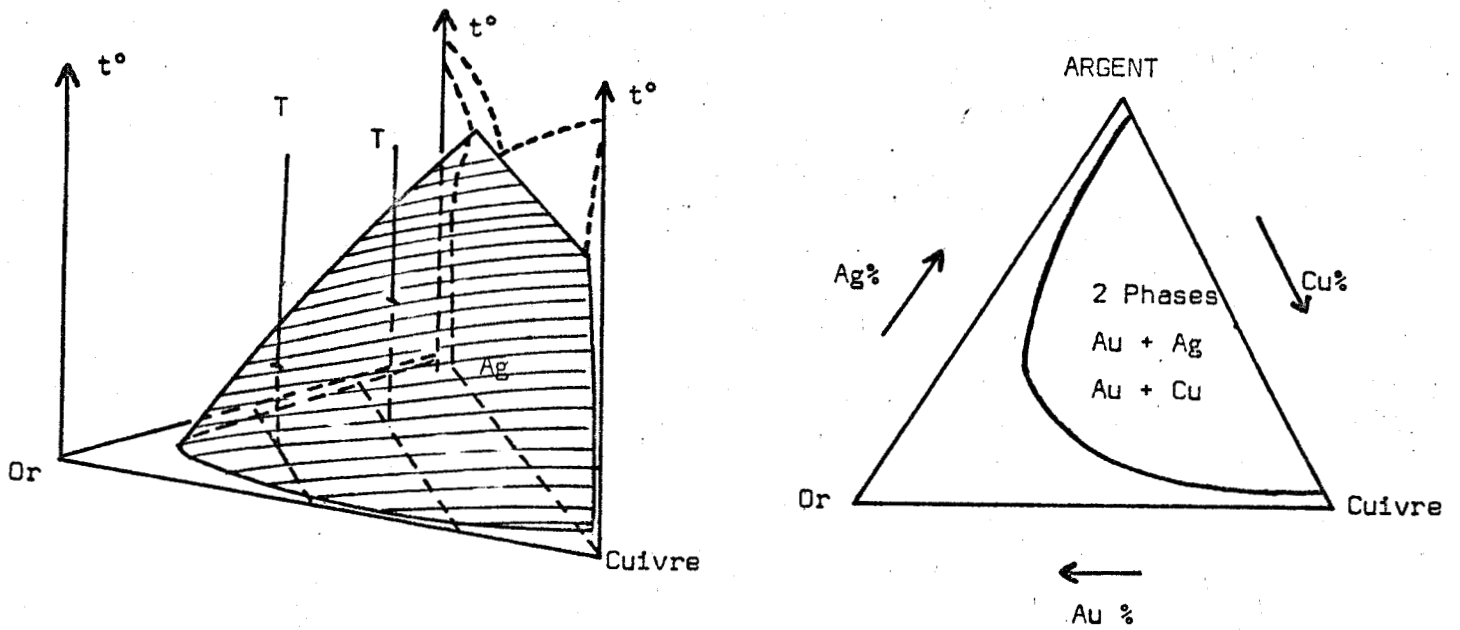


FIGURE 2 - DIAGRAMMES DE PHASE

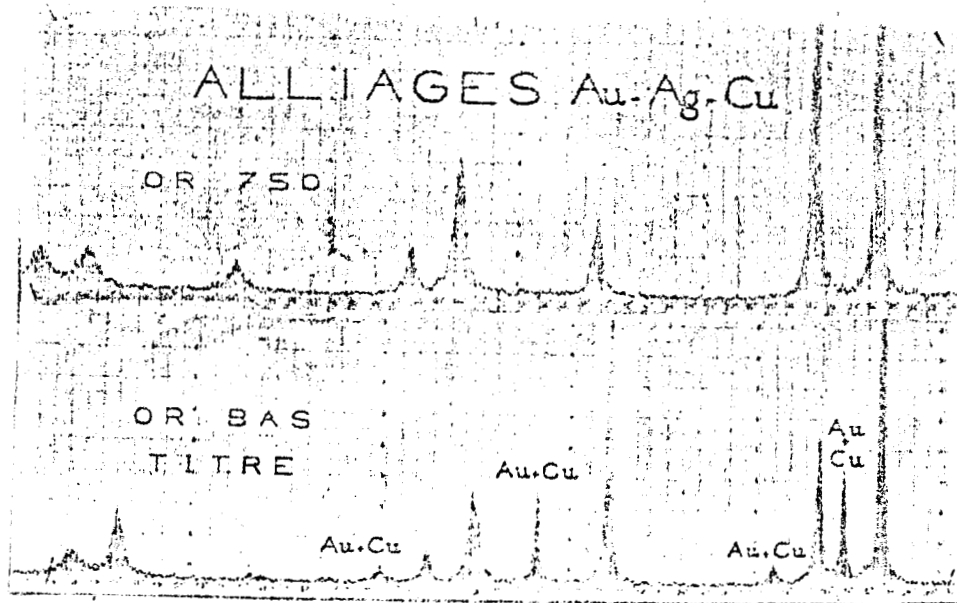


FIGURE 3 - DIAGRAMMES DE DIFFRACTION

I-3 - METHODES D'ANALYSES

Autant que possible, les méthodes employées doivent respecter les objets et s'appliquer à l'analyse de petites surfaces. Pour éviter de briser les objets, il est souvent fait appel à l'analyse à la touche et, quelquefois à la mesure de l'épaisseur du revêtement par rétrodiffusion des rayons β .

Les réactifs de la méthode à la touche conviennent si les objets sont de formes compliquées, par contre les possibilités sont limitées, car les dépôts d'or sont très minces : l'analyse par rétrodiffusion β présente l'intérêt de s'adapter aux mesures d'épaisseurs sur de très petites surfaces; en revanche elle possède le défaut de ne pas pouvoir donner la composition du revêtement.

En ce qui concerne l'analyse de l'épaisseur d'un revêtement, les organismes de normalisation conseillent 10 méthodes de mesure d'épaisseur pour l'ensemble des revêtements métalliques et 8 méthodes pour les dépôts d'or donnant toutes des précisions au moins égales à 10%. Ce sont les méthodes par coupe micrographique, dissolution du support et gravimétrie, rétrodiffusion des rayons β , spectrométrie de rayons X, dissolution du revêtement et analyse chimique; dissolution du revêtement et analyse coulométrique simultanée; dissolution locale du revêtement et profilométrie du gradin, dissolution locale du revêtement et interférométrie sur le gradin; courants de Foucault (éliminée dans le cas de l'or car ce métal recouvre généralement des alliages cuivreux de conductibilité voisine); magnétisme, méthode éliminée également dans le cas de l'or en raison de l'absence de magnétisme du support ou du revêtement).

En fait, seules les quatre premières méthodes sont applicables à l'or étant donné l'impossibilité de dissoudre sélectivement l'or du support.

Pour l'or massif, il existe une méthode officielle d'analyse qui est la

coupe de la composition c'est à dire la gravimétrie par voie sèche, très valable en raison de la précision qu'elle peut donner, mais destructive. Pour les revêtements, aucune méthode n'a été reconnue comme méthode officielle, mais on peut se référer aux normes AFNOR ou aux recommandations ISO pour savoir ce qui est conseillé.

La mesure de la composition est liée à celle de l'épaisseur puisque en réalité, un dosage n'indique qu'une quantité d'or par unité de surface. Inversement les méthodes de mesure d'épaisseur basées sur des dosages sont influencées par la composition du revêtement. Seul l'examen au microscope métallographique de la coupe du revêtement peut servir de référence, car l'épaisseur ainsi mesurée est indépendante de la nature du dépôt.

Nous avons cherché à appliquer ces méthodes à la mesure simultanée de la composition et de l'épaisseur des revêtements d'or. Nous donnons ci-dessous les informations bibliographiques recueillies à propos de la mise en œuvre de chacune des techniques, fluorescence et diffraction X.

I-4- UTILISATION DU RAYONNEMENT X

Il nous a semblé intéressant de voir dans quelle mesure l'épaisseur d'un revêtement d'or pouvait être déterminée avec suffisamment de précision, c'est à dire avec un écart inférieur à 10% relatifs, par les méthodes utilisant le rayonnement X (fluorescence et diffraction).

A notre connaissance, les techniques utilisant le rayonnement X n'ont pratiquement pas été employées à ce propos, alors que la mesure d'épaisseur du revêtement de matériaux divers a été réalisée avec succès depuis plusieurs années.

I-4-1- Fluorescence X

A - Epaisseur

Le problème des revêtements métalliques fut abordé en 1955 par RHODIN (6) puis a été repris en 1956 par LIEBASHSEY et ZEMANY (7), ainsi que par LEGRAND (8) la même année. Tous ont effectué des mesures d'épaisseurs de revêtements par fluorescence et ont travaillé sur des métaux ferreux. Les revêtements ~~étaient~~^{étaient} constitués de métaux purs, chrome, zinc, ou étain, et non d'alliages. Par la suite, en 1960, CAMERON et RHODES(9) puis COOK et MELLISH (10) ont utilisé des sources radioactives pour effectuer les analyses.

En 1967, HUMBERT (11) a tenté de résoudre le problème du dépôt avec sous-couche d'un métal différent. En 1971, COLLANGE (12) s'est intéressé à l'aspect théorique du phénomène d'absorption des photons X de fluorescence par des couches minces, à propos des dépôts de zinc sur lames de verre.

B - Composition

L'or massif peut être analysé de différentes manières. MULLIGAN (13) a effectué des dosages de tous les divers éléments alliés à l'or sans tenir compte des effets de matrice tandis que EICK et CAUL (14) ont mis en oeuvre l'expression de régression multiple établie par LUCAS-TOOTH et PRINCE (15) pour analyser des alliages d'or à cinq constituants. Enfin, WAKKER (16) s'est contenté de prendre la raie du tube comme référence, mais il ne cherchait à calculer que le seul titre en or.

Cette méthode, que nous avons déjà utilisée à propos des métaux précieux en bijouterie (1), s'apparente aux principes de correction par le rayonnement diffusé sur l'échantillon, énoncés par ANDERMAN (17) et CULLEN (18), et rappelés dernièrement par TERTIAN (19).

1-4-2- Diffraction X

Les alliages binaires or-cuivre ont été particulièrement étudiés en raison des phénomènes de sur structure et de décroissance du paramètre de maille (loi de VEGARD). Les travaux dans ce domaine ont été résumés par GUINIER. Le dosage du cuivre dans ce système binaire est possible en mesurant le paramètre de maille de la solution solide de cuivre dans l'or (5).

D'autres auteurs, R.F. MEHL et W. BETTERIDGE cités dans l'ouvrage de C.S. BARRETT (20), font remarquer que le cube du paramètre de maille varie linéairement en fonction de la concentration atomique, et non le paramètre lui-même.

Le problème de l'examen des couches minces a été abordé par JOUAN, à propos de couches de nitruration sur l'acier (21).

A notre connaissance, les dépôts d'or n'ont pas été étudiés par diffraction.

-oOo-

CHAPITRE II - OR ET RAYONNEMENT X

Qu'il s'agisse d'un alliage d'or massif à examiner, ou bien d'un métal recouvert d'or, la mesure s'effectue par comparaison avec un témoin dont la teneur en or est identique ou très voisine. Nous mesurons l'intensité des raies de fluorescence et établissons des diagrammes de diffraction, dans les mêmes conditions pour les deux échantillons. Dans le cas d'un revêtement d'or, les intensités de fluorescence et de diffraction varient selon les épaisseurs de dépôts. Dans tous les cas, les intensités de fluorescence subissent les "effets interéléments" dont il faut tenir compte si les compositions du témoin et de l'échantillon ne sont pas les mêmes. Ce phénomène, bien connu en analyse par fluorescence x, n'est pas spécifique à notre travail.

II-1- INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR

II-1-1- *Fluorescence*

L'épaisseur d'or exerce une double influence, à la fois sur l'intensité de fluorescence des éléments du revêtement et sur celle des éléments du support.

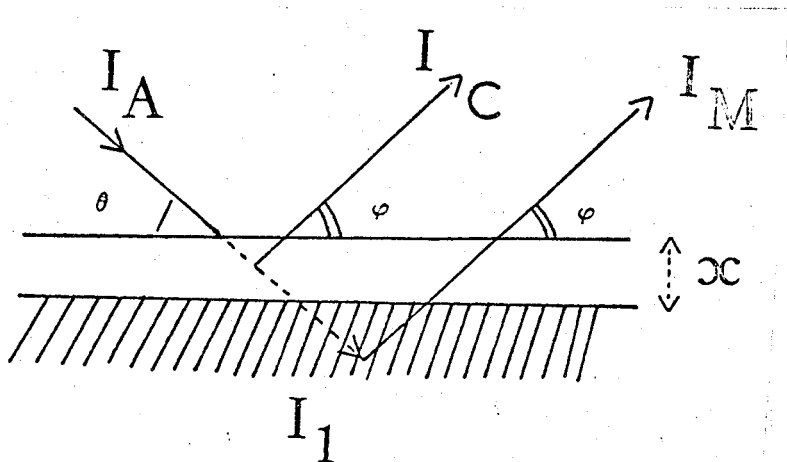


FIGURE 4 - FLUORESCENCE DE L'OR ET DU SUPPORT

a) premier cas

Si I_A est le rayonnement excitateur, I_F la rayonnement de fluorescence, ρ la masse volumique du revêtement, μ_A et μ_F les coefficients d'absorption massive respectivement pour l'excitation et la fluorescence, le rayonnement de fluorescence s'écrit ainsi :

$$dI_C = -F \frac{\mu_A \rho}{\sin \theta} I_A \exp\left(-\frac{\mu_A \rho x}{\sin \theta}\right) \exp\left(-\frac{\mu_F \rho x}{\sin \varphi}\right) dx$$

Pour une épaisseur $z = X$ de la couche d'or, il vient en intégrant l'expression précédente entre 0 et X :

$$I_C = \frac{F \mu_A \sin \varphi}{\mu_A \sin \varphi + \mu_F \sin \theta} I_A \left[1 - \exp\left(-\left(\frac{\mu_A}{\sin \theta} + \frac{\mu_F}{\sin \varphi}\right) \rho x\right) \right]$$

En intégrant à la fois entre 0 et l'infini et entre 0 et X et en posant :

$$K = \frac{\mu_A}{\sin \theta} + \frac{\mu_F}{\sin \varphi}$$

il vient :

$$I_C = I_\infty \left[1 - \exp(-k\rho x) \right]$$

(III)

puisque l'intensité sur le métal de revêtement massif devient alors

$$I_\infty = \frac{F \mu_A \sin \varphi}{\mu_A \sin \varphi + \mu_F \sin \theta}$$

b - Deuxième cas
 ~~~~~

Nous considérons maintenant la fluorescence des éléments. Ils sont excités par un rayonnement que la couche d'or atténue selon la relation:

$$I_1 = I_A \exp\left(-\frac{\mu_A \rho x}{\sin \theta}\right)$$

Nous nous trouvons dans une situation semblable à celle envisagée précédemment. En effet, nous nous présentons devant le cas où le rayonnement X incident excite un élément situé dans un ensemble d'épaisseur infinie.

Si G est le rendement de fluorescence pour la raie principale d'un élément du support,  $\mu'_A$  et  $\mu'_F$  les coefficients massiques d'absorption correspondant respectivement à l'excitation et à la fluorescence, la démonstration précédente nous permet d'écrire :

$$I_\infty = \frac{G \mu'_A \sin \varphi}{\mu'_A \sin \varphi + \mu'_F \sin \theta} I_1$$



Après traversée de la couche mince d'or d'épaisseur  $x$ , l'intensité du rayonnement de fluorescence devient :

$$I_M = \frac{G \mu'_A \sin \varphi}{\mu'_A \sin \varphi + \mu'_F \sin \theta} I_A \exp(-k \rho x)$$

Par ailleurs, si  $x$  tend vers 0, il vient :

$$I_0 = \frac{G \mu'_A \sin \varphi}{\mu'_A \sin \varphi + \mu'_F \sin \theta} I_A$$

d'où

$$I_M = I_0 \exp(-k \rho x)$$

(IV)

c - vérification

Nous mesurons la fluorescence de l'or et du nickel d'un alliage de maillechort recouvert de plusieurs feuilles minces d'or. L'or étant très absorbant, on utilise plutôt des feuilles de mylar recouvertes de poudre d'or. Nous "empilons" jusqu'à 15 feuilles au total.

Dans les deux cas, pour  $Au L_{\alpha}$  et  $Ni K_{\alpha}$ , les points représentant respectivement, aux figures 5 et 6, les valeurs de  $\text{Log} \left(1 - \frac{I}{I_0}\right)$  et de  $\text{Log} \frac{I}{I_0}$  en fonction du nombre de feuilles, sont rigoureusement alignés. Nous vérifions ainsi les lois exponentielles exprimées par les formules III et IV.

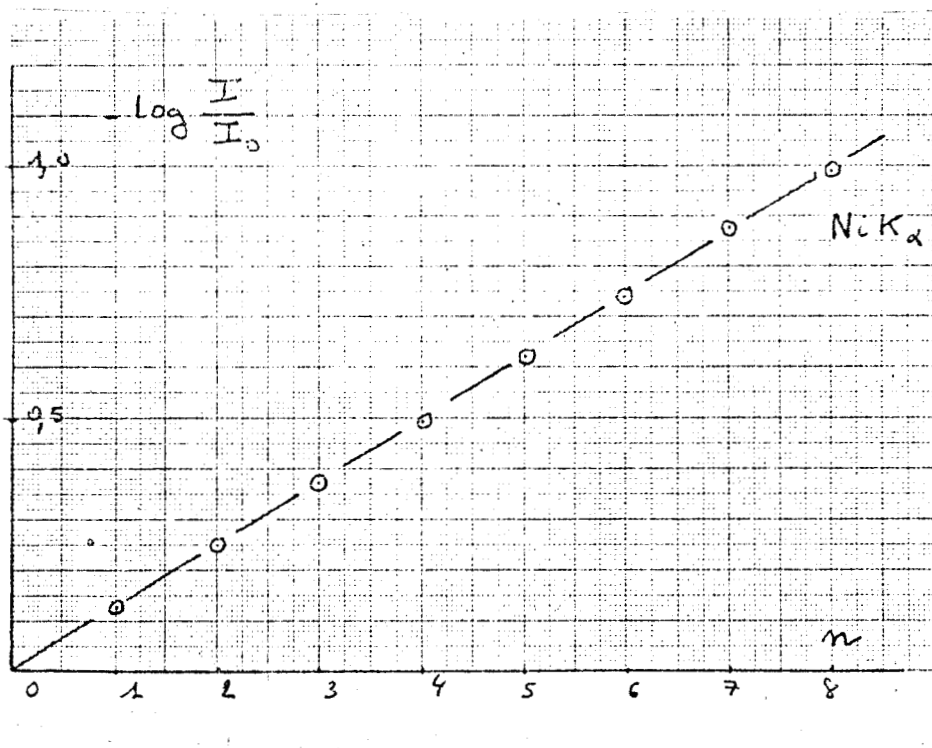


FIGURE 5 - EMPILEMENT DE FEUILLES D'OR

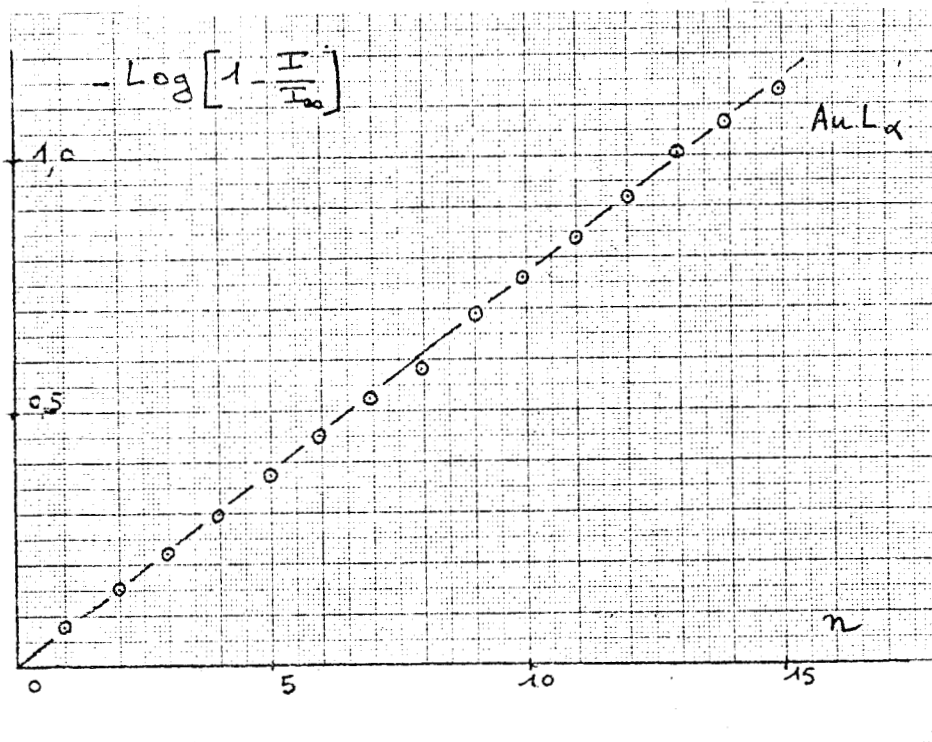


FIGURE 6 - EMPILEMENT DE FEUILLES D'OR

## II-1-2- Diffraction

Il est possible d'exprimer l'intensité théorique du rayonnement monochromatique (Cu  $K_\alpha$ :  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) diffracté sur une épaisseur finie d'or déposée sur des alliages de cuivre.

Considérons un faisceau parallèle de section unité d'intensité  $I_A$  arrivant sous un angle d'incidence  $\theta_c$  sur la couche d'or,  $\theta_c$  étant l'angle de diffraction d'une raie de cette couche. Le coefficient d'absorption massique est  $\mu_c$ .

L'intensité arrivant sur un élément de volume  $dx$ , à la profondeur  $x$  est :

$$I = I_A \exp - \frac{\mu_c \cdot \rho_c \cdot x}{\sin \theta_c}$$

L'intensité diffractée par l'élément de volume  $dv$  est proportionnelle :

- à l'intensité incidente  $I$
- au volume diffractant  $\frac{dx}{\sin \theta_c}$
- au pouvoir réflecteur  $R_c$  sur l'or

$$\text{donc : } dI = I_A \frac{R_c}{\sin \theta_c} \exp \left( - \frac{\mu_c \rho_c x}{\sin \theta_c} \right) dx$$

A - premier cas : diffraction sur l'or

L'intensité diffractée est absorbée avant d'émerger, d'où :

$$dI_c = I_A \frac{R_c}{\sin \theta_c} \exp \left( - \frac{2\mu_c \rho_c x}{\sin \theta_c} \right) dx$$

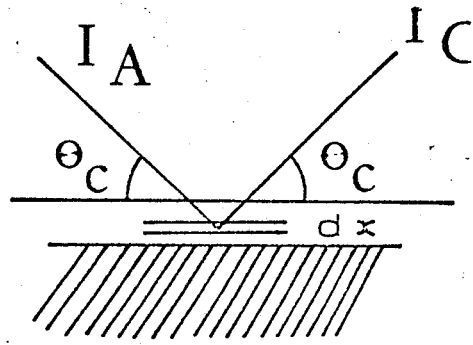


FIGURE 7 - DIFFRACTION SUR L'OR

En intégrant sur toute l'épaisseur, on obtient l'intensité émergente :

$$I_c = I_A \frac{R_c}{\sin \theta_c} \int_0^x \exp \left( - \frac{2\mu_c \rho_c}{\sin \theta_c} x \right) dx$$

il vient :

$$I_c = I_A \frac{R_c}{2\mu_c \rho_c} \left[ 1 - \exp \left( - \frac{2\mu_c \rho_c}{\sin \theta_c} x \right) \right]$$

pour une épaisseur infini du revêtement, cette expression devient :

$$I_\infty = I_A \frac{R_c}{2\mu_c \rho_c}$$

On peut alors simplifier le calcul de  $I_c$  d'autant plus que l'on pose :

$$K_c = \frac{2\mu_c \rho_c}{\sin \theta_c} \quad \text{pour obtenir une forme analogue à celle que l'on avait}$$

en fluorescence X.

$$I_c = I_\infty \left[ 1 - \exp (-K_c \rho_c x) \right] \quad (V)$$

b - deuxième cas : diffraction sur l'alliage de base

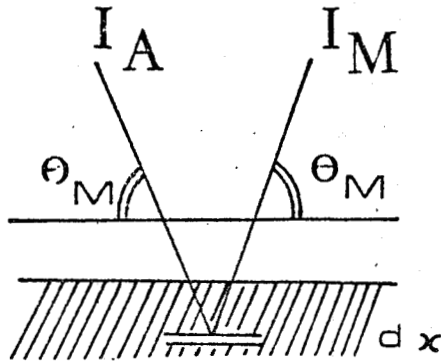


FIGURE 8 -

DIFFRACTION SUR LE SUPPORT

Si  $\theta_M$  est l'angle d'incidence,  $\mu_M$  le coefficient massique d'absorption,  $R_M$  le pouvoir réflecteur sur l'alliage de base, l'intensité diffractée par un élément de volume d'épaisseur  $dy$  à la profondeur  $y$  est :

$$d I_M = I_A \frac{R_M}{\sin \theta_M} \exp \left( - \frac{2\mu_c \rho_c}{\sin \theta_M} x \right) \exp \left( - \frac{2\mu_M \rho_M}{\sin \theta_M} y \right) dy$$

$$d'où : I_M = I_A \frac{R_M}{\sin \theta_M} \exp \left( - \frac{2\mu_c \rho_c}{\sin \theta_M} x \right) \int_0^x \exp \left( - \frac{2\mu_M \rho_M}{\sin \theta_M} y \right) dy$$

$$\text{ce qui fait : } I_M = I_A \frac{R_M}{2\mu_M \rho_M} \exp \left( - \frac{2\mu_c \rho_c}{\sin \theta_M} x \right)$$

Lorsque le métal est nu, nous pouvons écrire :

$$I_0 = I_A \frac{R_M}{2\mu_M \rho_M}$$

On pose aussi  $K_M = \frac{2\mu_c \rho_c}{\sin \theta_M}$  de manière à obtenir une forme analogue à

celle que l'on avait par fluorescence x :

$$I_M = I_0 \exp(-K_M \rho_C x)$$

VI

Pour les dépôts d'or pur, avec les valeurs numériques suivantes

$$\begin{aligned} 20^\circ < \theta < 25^\circ \\ \rho_C &= 19,32 \text{ g/cm}^3 \\ \mu_C &= 215 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} \end{aligned}$$

L'épaisseur infinie absorbant 99,9% du rayonnement, vaut 0.00035 cm c'est à dire

$$X_\infty = 3,5 \mu\text{m}$$

Le rayonnement X diffracté par le support est totalement absorbé lorsque l'épaisseur d'or pur atteint cet ordre de grandeur. A la figure 9, dans le cas d'un revêtement de 2  $\mu\text{m}$  d'or pur, on voit que les deux diagrammes se superposent mais que celui de l'alliage de cuivre a une faible intensité vis à vis de l'autre.

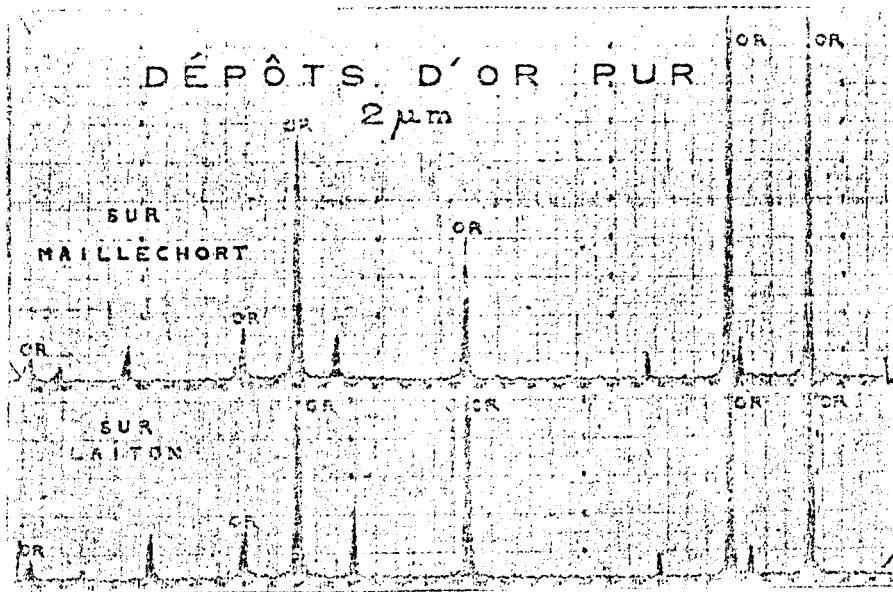


FIGURE 9 - DIFFRACTOGRAMMES DE METAUX DORES

En ce qui concerne les mesures d'épaisseurs, les examens par fluorescence sont quantitatifs, tandis que ceux par diffraction sont plutôt qualitatifs ou semi-quantitatifs. Quant à la teneur en or, les analyses sont possibles mais il faut tenir compte de l'effet interélément.

## II:2 - EFFET INTERELEMENT PROPRE A L'OR

Le cas du système Au-Ag-Cu est intéressant puisque les trois raies Au  $L_{\alpha}$ , Ag et Cu  $K_{\alpha}$  sont bien séparées et permet d'illustrer l'effet interéléments que nous rencontrons avec l'or. Comme les teneurs en Ag et Cu sont assez fortes et que les coefficients d'absorption massiques  $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$  sont les suivants :

|        | Ag $K_{\alpha}$ | Au $L_{\alpha}$ | Cu $K_{\alpha}$ |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|
| argent | 15              | 132             | 220             |
| or     | 60              | 124             | 208             |
| cuivre | 26              | 226             | 53              |

L'effet de matrice sera loin d'être négligeable. En effet au cours de l'étude nous avons pu calculer les coefficients d'influence de l'effet interélément utilisés dans l'équation de correction

$$I_{\text{mes.}} = I_i \text{ théor. } (1 + \sum \alpha_{ij} C_j) \quad (\text{VII})$$

Nous avons obtenu les valeurs numériques suivantes (sans unités) :

|        | Ag $K_{\alpha}$ | Au $L_{\alpha}$ | Cu $K_{\alpha}$ |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|
| argent | - 1,30          | 0,89            | - 8,56          |
| or     | - 1,34          | 1,76            | - 4,78          |
| cuivre | - 1,55          | 0,45            | - 5,39          |

Ces chiffres ne concordent pas avec les coefficients d'absorption massique en raison des effets d'exaltation de l'argent sur l'or et le cuivre, et de l'or sur le cuivre (figure 10). Autrement dit, il n'y a pas de corrélation entre ces valeurs du fait d'un effet interélément, et pas seulement d'un effet de matrice. Le cuivre a une influence prépondérante vis à vis des autres éléments.

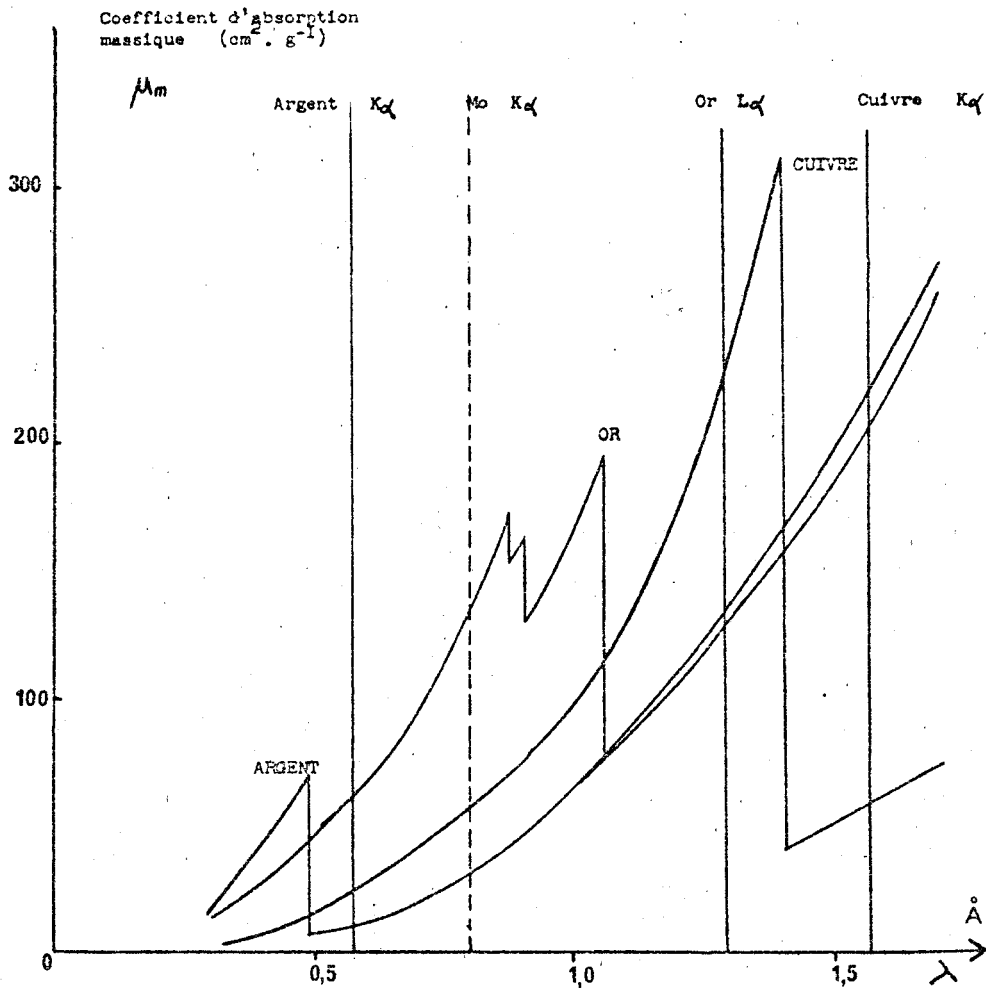


FIGURE 10 : EFFET DE MATRICE



### II.3. MESURE SIMULTANEE

Dans le cas d'un revêtement d'or, on pourrait faire une coupe, mesurer l'épaisseur au microscope et calculer l'épaisseur infinie au moyen des relations des paragraphes précédents. On dose l'or par l'intermédiaire de  $I_{\infty}$  exactement comme si le métal était massif.

Il est plus commode, pour ne pas détruire le métal, de calculer l'épaisseur au moyen des rayons X, de calculer  $I_{\infty}$  et de doser l'or. Il faut dans ces conditions faire des mesures sur les longueurs d'onde des éléments autres que l'or et utiliser les renseignements apportés par la diffraction. Les expressions III et IV se mettent sous la forme :

$$\text{Log } Y = - K \rho x$$

(VIII)

où  $y$  représente soit  $\frac{I}{I_0}$ , soit  $1 - \frac{I}{I_{\infty}}$  suivant qu'il s'agit du support ou bien du revêtement.

Les paramètres à étudier sont  $K$  et  $\rho$ ; pour appliquer les procédures définies ci-dessus, il faut tenir compte des effets interéléments.

-o0o-

## CHAPITRE III - TITRE EN OR ET PARAMETRES DE CALCUL

+ Les paramètres K et  $\rho$  varient en fonction des concentrations des trois éléments constituant le revêtement d'or. Nous pouvons les calculer, et exprimer les erreurs commises dessus en fonction des erreurs portant sur les concentrations.

### III-1- CALCUL DE K EN FLUORESCENCE X

#### III-1-1- Coefficients d'absorption massique

Le coefficient d'absorption défini par

$$K = \frac{\mu_A}{\sin \theta} + \frac{\mu_f}{\sin \varphi}$$

dépend des valeurs de coefficients d'absorption massique, lesquelles s'expriment à partir de coefficients pour chaque élément aux différentes longueurs d'onde :

$$\mu = \mu_1 C_1 + \mu_2 C_2 + \mu_3 C_3$$

- dans le cas de  $\mu_f$  : il suffit de lire les valeurs numériques dans les ta-

bles dans le cas de  $\mu_A$  les valeurs correspondant à la raie K molybdène (tube Mo.) ne conviennent pas car le rayonnement primaire est constitué en plus d'un spectre continu. Nous avons alors déterminé la longueur d'onde équivalente dont l'énergie du photon correspond à l'énergie moyenne du rayonnement excitateur. D'après l'aspect du rayonnement "blanc" du tube, la longueur d'onde de  $0,30 \text{ \AA}$  conviendrait bien, dans le cas d'une excitation par le molybdène.

Ceci est contrôlé par des mesures sur des empilements de feuilles d'étain (plus transparentes que l'or), dont les épaisseurs sont mesurées au palmer et par pesées de surfaces de  $1 \text{ dm}^2$  exactement découpées.

L'épaisseur ainsi déterminée est de 40 micromètres. Par fluorescence X, avec la longueur d'onde équivalente, l'épaisseur obtenue est de 39,5 micromètres.

Les autres valeurs numériques entrant dans l'expression de K dépendent de la géométrie de l'appareil :

$$\sin \theta = 0,80$$

$$\sin \varphi = 0,707$$

### III-1-2- Epaisseurs infinies

Les profondeurs maximum de pénétration des photons s'obtiennent à partir des valeurs de K. L'épaisseur infinie étant atteinte lorsque l'intensité transmise est réduite à 1‰ de l'intensité initiale, elle se déduit de :

$$\exp -(K \rho x_{\infty}) = 10^{-3}$$

Les valeurs théoriques de  $x_{\infty}$ , aux différentes longueurs d'onde de fluorescence sont indiquées dans le tableau 2.

|                                    | RAIES<br>ETUDIEES | $\mu_A$<br>$\text{cm}^{-1} \text{g}^{-1}$ | $\mu_F$<br>$\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ | K<br>$\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ | $x_\infty$<br>$\mu\text{m}$ |
|------------------------------------|-------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| OR PUR                             | Or $L_\alpha$     | 11,5                                      | 140                                    | 212                              | 17                          |
|                                    | Zn $K_\alpha$     | 11,5                                      | 185                                    | 276                              | 13                          |
|                                    | Cu $K_\alpha$     | 11,5                                      | 215                                    | 319                              | 11                          |
|                                    | Ni $K_\alpha$     | 11,5                                      | 260                                    | 382                              | 9                           |
| ALLIAGE<br>Au Ag Cu<br>751/125/124 | Ag $K_\alpha$     | 11,3                                      | 55                                     | 93                               | 48                          |
|                                    | Au $L_\alpha$     | 11,3                                      | 152                                    | 229                              | 20                          |
|                                    | Zn $K_\alpha$     | 11,3                                      | 167                                    | 250                              | 18                          |
|                                    | Cu $K_\alpha$     | 11,3                                      | 195                                    | 290                              | 15                          |
|                                    | Ni $K_\alpha$     | 11,3                                      | 236                                    | 348                              | 13                          |
| ALLIAGE<br>Au Cu Cd<br>750/180/70  | Cd $K_\alpha$     | 10,6                                      | 41                                     | 71                               | 67                          |
|                                    | Au $L_\alpha$     | 10,6                                      | 162                                    | 242                              | 20                          |
|                                    | Zn $K_\alpha$     | 10,6                                      | 160                                    | 239                              | 20                          |
|                                    | Cu $K_\alpha$     | 10,6                                      | 187                                    | 278                              | 17                          |
|                                    | Ni $K_\alpha$     | 10,6                                      | 226                                    | 333                              | 14                          |

TABLEAU 2 - EPAISSEURS INFINIES

### III-2- CALCUL DES MASSES VOLUMIQUES

#### III-2.1. Calcul théorique

L'hypothèse précédente (§1,2,1) relative à la maille de la solution solide permet d'écrire que l'inverse de la masse volumique est une fonction linéaire des concentrations. En effet,

$$\text{l'expression } \rho = \frac{4}{N} \cdot \frac{X_1 M_1 + X_2 M_2 + X_3 M_3}{a^3}$$

se transforme en  $\rho = \frac{4}{N} \cdot \frac{1}{\frac{C_1 a_1^3}{M_1} + \frac{C_2 a_2^3}{M_2} + \frac{C_3 a_3^3}{M_3}}$

avec N : nombre d'avogadro  
M : masse atomique

ce qui fait

$$\frac{1}{\rho} = K_1 C_1 + K_2 C_2 + K_3 C_3$$

IX

en posant  $K = \frac{N}{4} \cdot \frac{a^3}{M}$

### III-2-2- Verification

Le tableau correspondant à des mesures de densité par immersion d'alliages d'or dans l'eau distillée, indique que la relation est vérifiée, malgré un léger décalage qui s'accroît lorsque la teneur en cuivre augmente.

| OR<br>°/°° | ARGENT<br>°/°° | CUIVRE<br>°/°° | THEORIQUE<br>g/cm <sup>3</sup> | EXPERIMENTAL<br>g/cm <sup>3</sup> |
|------------|----------------|----------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| 1000       | 0              | 0              | 19,29                          | 19,30                             |
| 920        | 40             | 40             | 17,86                          | 17,85                             |
| 840        | 75             | 85             | 16,50                          | 16,50                             |
| 751        | 249            | 0              | 15,96                          | 16,06                             |
| 751        | 160            | 89             | 15,59                          | 15,50                             |
| 751        | 125            | 124            | 15,50                          | 15,35                             |
| 753        | 125            | 122            | 15,48                          | 15,40                             |
| 751        | 60             | 189            | 15,20                          | 15,10                             |
| 751        | 20             | 229            | 15,04                          | 14,87                             |
| 587        | 265            | 148            | 13,84                          | 13,81                             |

TABEAU 3 - DENSITES

Pour savoir si le décalage est normal, nous avons relevé les valeurs de densité des alliages linéaires or-argent et or-cuivre déterminées par AUMAS (22) suivant la même méthode et nous les représentons graphiquement (figures 11 et 12). Les points représentant les masses volumiques par rapport aux concentrations forment des courbes, tandis que ceux représentant  $\frac{1}{\rho} = f(c)$  sont alignés. C'est ce que nous avons prévu précédemment: l'inverse de la masse volumique s'exprime de cette manière :

$$\frac{1}{\rho} = \frac{N}{4} \left[ \frac{C_1}{M_1} a_1^3 + \frac{C_2}{M_2} a_2^3 \right]$$

puisque  $C_1 = 1 - C_2$ , on peut écrire :

$$\frac{1}{\rho} = \frac{N a_1^3}{4 M_1} + \frac{N}{4} \left( \frac{a_2^3}{M_2} - \frac{a_1^3}{M_1} \right) C_2$$

ce qui équivaut à une droite d'équation :

$$\frac{1}{\rho} = K_0 + K_1 C_2 \quad \text{avec } K_1 = \frac{N}{4} \left( \frac{a_2^3}{M_2} - \frac{a_1^3}{M_1} \right)$$

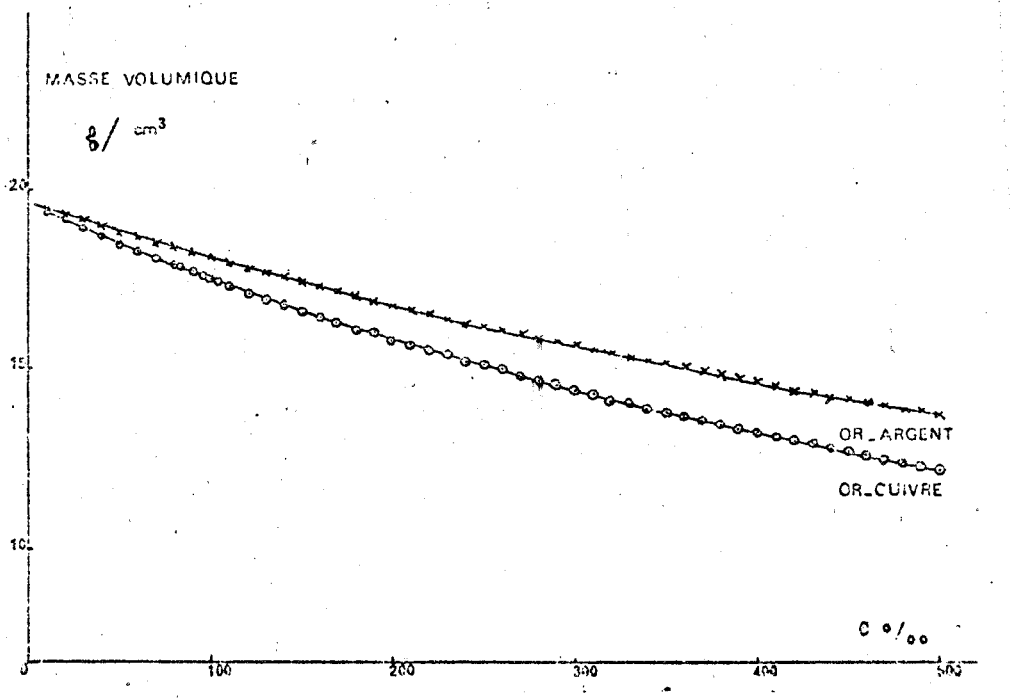


FIGURE 11 - ALLIAGES BINAIRES  $\rho = f ( C_1, C_2 )$

Si l'on compare les valeurs théoriques déduites ci-dessus avec les valeurs tirées des graphiques, on remarque que, dans le cas des alliages or-argent, les deux valeurs s'accordent parfaitement.

$$\left\{ \begin{array}{l} K \text{ théorique} = 0,0434 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} \\ K \text{ expérimental} = 0,0435 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} \end{array} \right.$$

En revanche, dans le cas des alliages or-cuivre, il apparaît une différence de plus de 2% entre les valeurs de deux pentes

$$\left\{ \begin{array}{l} K \text{ théorique} = 0,0601 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} \\ K \text{ expérimental} = 0,0615 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} \end{array} \right.$$

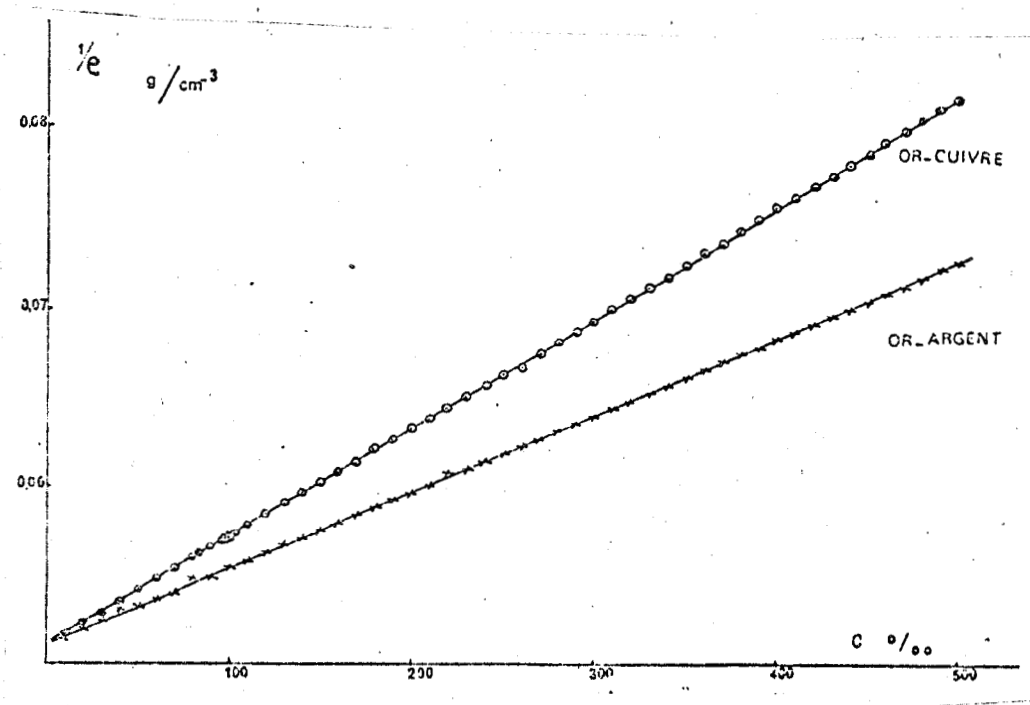


FIGURE 12

L'écart est dû à la distorsion que subit le réseau de la solution solide Au-Cu dont les atomes sont de taille légèrement différentes :

$$\begin{array}{l} a_{\text{Au}} = 4,077 \text{ \AA} \\ a_{\text{Ag}} = 4,086 \text{ \AA} \\ a_{\text{Cu}} = 3,615 \text{ \AA} \end{array}$$

Ceci explique que, dans les alliages ternaires Au/Ag/Cu, il y ait un décalage entre les valeurs théoriques et expérimentales de  $\rho$ , s'accroissant lorsque la teneur en cuivre s'accroît.

### III-3- CALCUL D'ERREUR ET PRECISION DES RESULTATS

Nous appliquons l'équation aux dérivées partielles, générale pour tous les calculs d'erreurs, à l'équation donnant  $x$

#### III-3.1. Erreur globale

$$x = - \frac{1}{K\rho} \text{Log } y$$

$$\Delta x^2 = \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)^2 \Delta y^2 + \left( \frac{\partial x}{\partial K} \right)^2 \Delta K^2 + \left( \frac{\partial x}{\partial \rho} \right)^2 \Delta \rho^2 \quad \text{X}$$

on a

$$\frac{\partial x}{\partial y} = - \frac{1}{K \rho y}$$

$$\frac{\partial x}{\partial K} = - \frac{1}{K^2 \rho} \text{Log } y$$

$$\frac{\partial x}{\partial \rho} = - \frac{1}{K \rho^2} \text{Log } y$$

et il vient

$$\left( \frac{\Delta x}{x} \right)^2 = \frac{1}{\text{Log}^2 y} \left( \frac{\Delta y}{y} \right)^2 + \left( \frac{\Delta K}{K} \right)^2 + \left( \frac{\Delta \rho}{\rho} \right)^2 \quad \text{XI}$$

Il faut calculer individuellement les erreurs sur les paramètres  $K$ ,  $\rho$  et  $y$  pour aboutir ensuite à  $\frac{\Delta x}{x}$



### III-3.2. Erreurs sur $K$ et $\rho$

Les erreurs sur ces deux paramètres peuvent être facilement calculées puisque, on l'a vu,  $K$  et  $\rho$  s'expriment en fonction des concentrations. On applique à nouveau le calcul d'erreur faisant intervenir les dérivées partielles .

On obtient :

$$\Delta\mu^2 = \mu_1 \Delta C_1^2 + \mu_2 \Delta C_2^2 + \mu_3 \Delta C_3^2$$

et

$$\left(\frac{\Delta K}{K}\right)^2 = \frac{\Delta\mu_A^2}{K^2 \sin^2\theta} + \frac{\Delta\mu_f^2}{K^2 \sin^2\varphi}$$

XII

De même

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)^2 = k_1 \Delta C_1^2 + k_2 \Delta C_2^2 + k_3 \Delta C_3^2$$

XIII

Une variation de concentration de 1% entraîne de très faibles variations de  $K$  et de  $\rho$  on aboutit, en posant  $\frac{\Delta C}{C} = 10^{-2}$  pour chaque élément d'un alliage Au/Cu/Cd aux erreurs suivantes :

$$\frac{\Delta K}{K} = 1,5 \cdot 10^{-3} \quad \text{et} \quad \frac{\Delta\rho}{\rho} = 0,8 \cdot 10^{-3}$$

### III-3.3. Précisions

Les erreurs sur  $K$  et  $\rho$  sont négligeables vis à vis des erreurs sur  $y$  puisque les variations de concentration de 1% entraînent des erreurs du même ordre sur les comptages .

L'erreur sur  $x$  se simplifie donc en :

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{1}{\text{Log } y} \frac{\Delta y}{y}$$

Dans le cas d'une mesure sur un élément du revêtement, la précision sur la mesure d'épaisseur diminue lorsque I tend vers  $I_{\infty}$ , mais celle du dosage augmente puisqu'elle est fonction de l'erreur sur  $I_{\infty}$ .

$$\frac{\Delta I_{\infty}}{I_{\infty}} = \frac{\Delta x}{x} \cdot \frac{I_{\infty} - I}{I} \text{Log } y$$

XIV

Comme  $\frac{\Delta I_{\infty}}{I_{\infty}} \rightarrow \frac{\Delta x}{x}$  si  $y \rightarrow 1$  (épaisseur nulle)

On voit que l'erreur sur l'intensité infinie est toujours inférieure à l'erreur sur l'épaisseur.

Dans le cas d'un dosage d'or sur un revêtement d'or, où il faut calculer  $I_{\infty}$  d'après l'épaisseur, on sait que la précision relative du dosage est inférieure à  $\frac{\Delta x}{x}$ .

#### III-4- METHODE GENERALE DE TRAITEMENT DES DONNEES

Aussi bien en ce qui concerne la fluorescence que la diffraction, tous les calculs numériques se ramènent à une même détermination, celle des coefficients de polynômes (limité à 3 variables).

$$y = k_0 + k_1 x_1 + k_2 x_2 + k_3 x_3$$

à partir d'un grand nombre d'expériences donnant  $y_i$  et  $x_{ij}$

##### III-4.1. Régression multiple et méthode des moindres carrés

Avec une seule variable, le calcul est une régression simple tandis

qu'avec plusieurs il s'agit d'une régression multiple. On peut utiliser la méthode des moindres carrés, comme dans le cas du calcul des paramètres d'une droite de régression mais le calcul est plus long.

Les valeurs observées les plus proches des valeurs réelles sont celles du polynôme :

$$y' = m_0 + m_1 x_1 + m_2 x_2 + m_3 x_3$$

XV

ou  $m_j$  (avec  $j = 0, 1, 2, 3$ ) sont les valeurs estimées des coefficients  $k_j$  en considérant que, dans le cas de nos observations, la somme des carrés des écarts :

$$S = \sum_{i=1}^n (y'_i - y_i)^2$$

entre les valeurs observées et réelles doit être la plus faible possible (moindres carrés). Cette somme peut s'écrire aussi

$$S = \sum_{i=1}^n \left( y'_i - \sum_{j=0}^3 k_j x_{ij} \right)^2$$

XVI

S passe par minimum lorsque :

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial S}{\partial m_j} = \sum_{i=1}^n x_{ij} \left( y'_i - \sum_{j=0}^3 m_j x_{ij} \right) = 0$$

où  $\frac{\partial S}{\partial m_j}$  désigne la valeur prise par la dérivée partielle  $\frac{\partial S}{\partial k_j}$  lorsque l'on

y remplace  $k_j$  par son estimation  $m_j$

Le système d'équations obtenu en annulant la dérivée de S s'exprime de la

manière suivante, où  $(x_{ij})_t$  est la matrice transposée de  $(x_{ij})$  :

$$(x_{ij})_t \cdot (y'_i) - (x_{ij})_t (x_{ij}) (m_j) = 0$$

En développant, on obtient un système d'équations appelé équations normales qui comporte  $h = 3$  équations et  $l = 3$  termes :

$$\begin{aligned} \beta_{11} m_1 + \beta_{12} m_2 + \beta_{13} m_3 &= B_1 \\ \beta_{21} m_1 + \beta_{22} m_2 + \beta_{23} m_3 &= B_2 \\ \beta_{31} m_1 + \beta_{32} m_2 + \beta_{33} m_3 &= B_3 \end{aligned}$$

Les valeurs numériques de  $\beta$  et  $B$  dérivent des données  $x_i, x_j$  et  $y$  :

$$\begin{aligned} \beta_{hh} = \beta_{11} &= n \sum x_j^2 - \sum x_j^2 \\ \beta_{1h} = \beta_{h1} &= n \sum x_i x_j - \sum x_i \sum x_j \\ B_h &= n \sum x_j y - \sum x_j \sum y \end{aligned}$$

(avec  $i = 1, 2, 3, \dots, n$  observations; et  $j = 0, 1, 2, 3$  facteurs)

En résolvant les équations normales on obtient des valeurs numériques  $(e_{h1})$  telles que

$$\begin{aligned} e_{11} m_1 + e_{12} m_2 + e_{13} m_3 &= 1 \\ e_{21} m_1 + e_{22} m_2 + e_{23} m_3 &= 0 \\ e_{31} m_1 + e_{32} m_2 + e_{33} m_3 &= 0 \end{aligned} \quad \text{sous réserve que } \Delta \neq 0$$

et permettant d'aboutir aux coefficients  $m_1$

$$m_1 = \sum_h B_h e_{h1}$$

Le terme  $m_0$  est calculé ensuite à partir des valeurs de  $m_1$  de la même manière que pour la régression simple.

### III-4-2- Applications

Pour pouvoir utiliser le programme de résolution par la méthode des moindres carrés en régression multiple, nous effectuons quelques changements de variable. Le calcul est général et peut être utilisé aussi bien en diffraction qu'en fluorescence : il permet d'indiquer la précision.

#### A - Exemple en diffraction

Ayant à résoudre l'équation :  $y = k_0 + k_1 a + k_2 a^2 + k_3 a^3$  où  $a$  est un paramètre de maille

il suffit d'écrire

$$\begin{cases} a = x_1 \\ a^2 = x_2 \\ a^3 = x_3 \end{cases}$$

et le programme peut être mis en oeuvre pour obtenir les coefficients  $k$

Il s'agit du calcul de la teneur en cuivre exprimée en fonction du paramètre de maille indiqué au paragraphe 5.2.2.

#### B - Exemple en fluorescence

Nous devons résoudre une autre équation

$$C_1 = b + a_0 I_1 (1 + a_2 I_1 + a_2 I_2 + a_3 I_3)$$

où  $C_1$  est la concentration en or et  $I_1$ ,  $I_2$  et  $I_3$  sont les intensités de fluorescence des trois éléments de l'alliage.

On peut transformer la relation en calculant  $b$ . Dans le cas de l'or pur ou  $c_1 = 1$ , il vient :

$$1 = b + a_0 I (1 + a_1 I_2)$$

On porte b dans l'équation initiale :

$$C_1 = 1 - a_0 \cdot I (1 + a_1 I) + a_0 I_1 (1 + a_1 I_2 + a_2 I_2 + a_3 I_3) \text{ ou}$$

$$C_1 = 1 + a_0 (I_1 - I) + a_1 (I_1^2 - I^2) + a_2 I_1 I_2 + a_3 I_1 I_3$$

Ceci peut se mettre aussi sous la forme :

$$\frac{C_1 - 1}{I_1 - I} = a_0 + a_0 a_1 (I_1 - I) + a_0 a_2 \frac{I_2 I_1}{I_1 - I} + a_0 a_3 \frac{I_3 I_1}{I_1 - I}$$

On pose alors comme changements de variables :

$$Y_1 = \frac{C_1 - 1}{I_1 - I} \quad \left\{ \begin{array}{l} X_1 = I_1 - I \\ X_2 = \frac{I_2 I_1}{I_1 - I} \\ X_3 = \frac{I_3 I_1}{I_1 - I} \end{array} \right.$$

on obtient le polynôme habituel :

$$Y_1 = K_0 + K_1 X_1 + K_2 X_2 + K_3 X_3$$

$$\text{avec } K_0 = a_0, K_1 = a_0 a_1, K_2 = a_0 a_2, K_3 = a_0 a_3$$

et le programme de régression multiple est ainsi directement utilisable.

### C - Précision

Afin d'estimer la précision des mesures nous adoptons le principe du calcul des moyennes quadratiques des écarts résiduels qui est un procédé assez courant. A l'issue du traitement des données, on recalcule la fonction au moyen des coefficients, ce qui donne la valeur observée  $y'$ .

$$\text{L'erreur est estimée par : } \epsilon = \sqrt{\frac{\sum_i (y'_i - y_i)^2}{n}}$$

Dans un souci d'harmoniser les résultats entre eux, cette façon d'exprimer la précision utilisant les moyennes quadratiques des écarts, sera généralisée à toutes les mesures :

$$\epsilon = \sqrt{\frac{\sum (X_{\text{observé}} - X_{\text{réel}})^2}{n}}$$

XVII

-o0o-

## CHAPITRE IV - ECHANTILLONS ET MESURES

### IV-1- ECHANTILLONS

Les échantillons utilisés proviennent soit des fabrications habituelles de deux sociétés, soit d'une élaboration spéciale effectuée à notre demande. Les teneurs en or, et les épaisseurs de revêtements, ont alors été définies en fonction des besoins de l'étude. Les échantillons étalons proviennent d'un lot élaboré par un fondeur d'or étranger.

Les échantillons massifs ont été refondus et polis en diamant. Nous avons ainsi éliminé l'hétérogénéité de surface que l'on peut remarquer, le cas échéant, à la couleur des alliages du commerce.

Les dépôts d'or pur obtenus par électrolyse sont généralement mats, un traitement spécial a été effectué spécialement pour l'étude, assurant une brillance comparable à celle des autres échantillons et évitant l'ajout de traces d'éléments étrangers. Les dépôts d'or allié sont naturellement brillants et n'ont nécessité aucun traitement de surface. Les dépôts obtenus par laminage sont brillants puisque les plaques sont laminées à froid et recuites sous atmosphère réductrice.

Tous les échantillons présentent une surface plane et brillante d'au moins  $1 \text{ cm}^2$ . Nous avons ainsi la possibilité de délimiter avec le porte-échantillon une surface circulaire de 8 mm de diamètre. Les rayons X, dont



le point d'impact est repéré sur des disques imprégnés de AgCl irradiant une surface inférieure à  $0,5 \text{ cm}^2$ .

#### IV-2- MESURES

##### IV-2.1. Conditions opératoires

###### A - par fluorescence X

Les mesures sont effectuées aux mêmes conditions opératoires, choisies de manière à pouvoir constamment examiner de petites surfaces. La puissance du tube est quasi maximum :

Tension : 55 Kv , débit 44 mA, soit une puissance de 2420 watts pour un tube de 2800 watts. Les fentes de Soller sont ouvertes au maximum :  $0,40^\circ$  assurant le minimum de pertes par absorption lors de leur traversée. La surface irradiée est minimum : ouverture du porte-échantillon 8 mm  $\varnothing$  , diaphragme 3 mm  $\varnothing$  . Le taux de comptage atteint quant même une valeur élevée : 38700 coups par seconde pour l'or pur, soit les  $3/4$  de la saturation de l'électronique.

Les temps de comptages sont relativement courts : 100 secondes mais sont suffisants pour obtenir une bonne précision sur les comptages. Avec 3 870 000 coups pour l'or pur, nous avons un écart type de 1960 coups et un coefficient de variation de 0,05%.

Le cristal analyseur est celui que l'on utilise pour les éléments lourds LiF.

En travaillant sous vide on évite l'absorption de l'air ambiant, faible dans le cas de l'or mais variable selon le degré d'hygrométrie.

###### B - par diffraction X

La puissance du tube de cuivre est également poussée près du maximum, mais cela revêt une importance moindre que par fluorescence.

Tension : 50 Kv, débit 10 mA, soit une puissance de 500 watts pour un maximum de 600 watts.

La longueur d'ordre  $K_{\alpha}$  de cuivre est sélectionnée par un monochromateur.  
 La vitesse de rotation du compteur, est lente :  
 1° par minute, ce qui assure une bonne précision sur la détermination  
 des angles  $\theta$ .

#### IV-2-2- Echantillons massifs

Nous donnons à la fois la composition des échantillons, les intensités  
 des signaux et les paramètres de maille dans les tableaux qui suivent :

- série A

Ce sont 8 échantillons d'or "pur" renfermant des traces d'éléments très  
 divers (tableau 4).

| n° | Ag  | Bi | Cu | Fe | Ir  | Pd | Pt | Rh | Sn | OR %   | $I_{\infty}$ (cps) |
|----|-----|----|----|----|-----|----|----|----|----|--------|--------------------|
| 1  | 40  | 1  | 6  | 3  | 4   | 9  | 12 | -  | 2  | 99,992 | 38447              |
| 2  | 46  | 1  | 8  | 2  | 52  | 27 | 24 | 19 | 3  | 99,983 | 38542              |
| 3  | 34  | 2  | 10 | 5  | 103 | 52 | 58 | 60 | 7  | 99,967 | 38550              |
| 4  | 39  | 16 | 10 | 2  | -   | 6  | 2  | -  | 12 | 99,991 | 38507              |
| 5  | 29  | 33 | 6  | 2  | -   | 5  | 6  | -  | 32 | 99,989 | 38623              |
| 6  | 26  | 55 | 7  | 1  | -   | 5  | 2  | -  | 73 | 99,983 | 38555              |
| 7  | 116 | 1  | 10 | 4  | -   | 12 | 5  | -  | 1  | 99,985 | 38576              |
| 8  | <10 | -  | -  | -  | -   | -  | -  | -  | -  | 99,999 | 38689              |

TABLEAU 4 - Série A - OR PUR-IMPURETES EN PPM

- Série B

Les quinze échantillons nous servent d'étalons puisque les divers éléments sont connus avec une précision de 0,01 absolue. Les constituants varient assez peu d'un alliage à un autre, soit :

or : de 71,0 à 79,0 pour cent

argent : de 10,0 à 14,0 pour cent

cuivre : de 11,0 à 15,0 pour cent

Les compositions sont indiquées au tableau n°5 qui présente les résultats de comptages effectués sur les trois raies  $AuL_{\alpha}$ ,  $AgK_{\alpha}$  et  $CuK_{\alpha}$  en réduisant l'impact (ouverture 8 mmØ diaphragme 3 mm Ø).

| CONCENTRATIONS<br>(en fractions massiques) |        |        | INTENSITES<br>(en coups par seconde) |        |        |
|--------------------------------------------|--------|--------|--------------------------------------|--------|--------|
| OR                                         | ARGENT | CUIVRE | OR                                   | ARGENT | CUIVRE |
| 0,7103                                     | 0,1390 | 0,1506 | 27451                                | 7935   | 13260  |
| 0,7205                                     | 0,1342 | 0,1453 | 27975                                | 7609   | 12814  |
| 0,7302                                     | 0,1295 | 0,1403 | 28227                                | 7304   | 12388  |
| 0,7400                                     | 0,1248 | 0,1352 | 28765                                | 6975   | 12084  |
| 0,7472                                     | 0,1213 | 0,1314 | 29118                                | 6718   | 11578  |
| 0,7480                                     | 0,1210 | 0,1310 | 29016                                | 6764   | 11629  |
| 0,7487                                     | 0,1206 | 0,1307 | 28870                                | 6698   | 11429  |
| 0,7494                                     | 0,1202 | 0,1303 | 29139                                | 6710   | 11551  |
| 0,7512                                     | 0,1194 | 0,1294 | 28938                                | 6663   | 11254  |
| 0,7521                                     | 0,1190 | 0,1289 | 28844                                | 6616   | 11187  |
| 0,7529                                     | 0,1186 | 0,1285 | 29293                                | 6647   | 11343  |
| 0,7603                                     | 0,1150 | 0,1246 | 29430                                | 6447   | 10850  |
| 0,7701                                     | 0,1103 | 0,1195 | 29890                                | 6168   | 10497  |
| 0,7799                                     | 0,1056 | 0,1145 | 30260                                | 5808   | 10123  |
| 0,7900                                     | 0,1008 | 0,1092 | 3 0518                               | 5557   | 9642   |

TABLEAU 5 série B

- Série C

Ces quinze échantillons permettant de couvrir une gamme plus importante puisque les teneurs en Au, Ag et Cu varient dans des proportions beaucoup plus élevées. La précision sur les teneurs est de 0,1% absolus. On se reportera au tableau de mesures n° 6 portant sur les analyses par fluorescence.

| CONCENTRATIONS<br>(en fractions massiques) |        |        | INTENSITES<br>(en coups par seconde) |         |        |
|--------------------------------------------|--------|--------|--------------------------------------|---------|--------|
| OR                                         | ARGENT | CUIVRE | OR                                   | ARGENT  | CUIVRE |
| 0,925                                      | 0,050  | 0,025  | 35713                                | 2858,9  | 2411,8 |
| 0,920                                      | 0,040  | 0,040  | 34904                                | 2190,5  | 4147,8 |
| 0,900                                      | 0,052  | 0,048  | 34586                                | 2 790,5 | 4332,4 |
| 0,900                                      | 0,075  | 0,025  | 35101                                | 3 949,8 | 2321,5 |
| 0,840                                      | 0,075  | 0,085  | 31806                                | 4090,7  | 7889,5 |
| 0,800                                      | 0,175  | 0,025  | 32299                                | 9315,7  | 2400,0 |
| 0,758                                      | 0,079  | 0,163  | 28264                                | 4567,6  | 14416  |
| 0,751                                      | 0,249  | 0      | 31577                                | 13306   | 953,2  |
| 0,751                                      | 0,160  | 0,081  | 30208                                | 9053,2  | 6657,0 |
| 0,751                                      | 0,125  | 0,124  | 29213                                | 6973,3  | 10814  |
| 0,751                                      | 0,060  | 0,189  | 28054                                | 3551,0  | 16957  |
| 0,751                                      | 0,020  | 0,229  | 27537                                | 1259,2  | 20437  |
| 0,712                                      | 0,058  | 0,229  | 25904                                | 3545,8  | 19940  |
| 0,700                                      | 0,275  | 0,025  | 29786                                | 15122   | 2090,1 |
| 0,587                                      | 0,265  | 0,148  | 20202                                | 15607   | 1257,5 |

TABLEAU 6 - série C

Or de 58,5% à 92,5%  
 argent de 2,0% à 27,5%  
 cuivre de 0 % à 22,9%

Cinq de ces alliages possèdent le même titre en or de 751 millièmes, leurs teneurs en argent varient de 20 à 249 millièmes et leurs teneurs en cuivre de 0 à 229 millièmes.

Les teneurs de ces échantillons ont été choisies de manière à illustrer l'effet de matrice sur l'analyse de l'or.

Les comptages effectués sur la raie de fluorescence Au  $L_{\alpha}$  pour ces cinq alliages de même titre varient de 27500 à 31600 coups par seconde, soit 15% d'écart entre les extrêmes.

La très mauvaise corrélation des points représentant les intensités en fonction des concentrations pour l'ensemble des alliages de cette série est due à l'effet inter-élément dont nous avons parlé au chapitre I. Elle interdit l'utilisation du signal brut pour les exploitations analytiques et montre à l'évidence la nécessité des corrections.

- Série D.

Pour ces 18 échantillons, les titres en or varient peu contrairement aux teneurs en argent et en cuivre. La précision des concentrations est de 0,1%.

|        |                |
|--------|----------------|
| or     | 73,0% ou 75,0% |
| argent | 6,0% à 19,0%   |
| cuivre | 6,0% à 19,0%   |

Parallèlement à la composition des différents échantillons, les résultats des analyses par diffraction sont reportés au tableau N° 7 et les résultats figurent au chapitre suivant.

| CONCENTRATIONS MASSIQUES |          |          | CONCENTRATIONS ATOMIQUES |          |          | PARAMETRES<br>DE MAILLE<br>MESURES |
|--------------------------|----------|----------|--------------------------|----------|----------|------------------------------------|
| $C_{Au}$                 | $C_{Ag}$ | $C_{Cu}$ | $X_{Au}$                 | $X_{Ag}$ | $X_{Cu}$ | $a$ (Å)                            |
| 0,925                    | 0,050    | 0,025    | 0,845                    | 0,083    | 0,071    | 4,058                              |
| 0,900                    | 0,052    | 0,048    | 0,785                    | 0,083    | 0,132    | 4,035                              |
| 0,800                    | 0,175    | 0,025    | 0,668                    | 0,287    | 0,065    | 4,051                              |
| 0,900                    | 0,075    | 0,025    | 0,807                    | 0,123    | 0,069    | 4,052                              |
| 0,700                    | 0,275    | 0,025    | 0,547                    | 0,392    | 0,080    | 4,058                              |
| 0,840                    | 0,075    | 0,084    | 0,677                    | 0,110    | 0,212    | 4,005                              |
| 0,587                    | 0,265    | 0,148    | 0,384                    | 0,316    | 0,300    | 3,983                              |

| CONCENTRATIONS MASSIQUES |          |          | CONCENTRATIONS ATOMIQUES |          |          | PARAMETRES<br>DE MAILLE<br>MESURES |
|--------------------------|----------|----------|--------------------------|----------|----------|------------------------------------|
| $C_{Au}$                 | $C_{Ag}$ | $C_{Cu}$ | $X_{Au}$                 | $X_{Ag}$ | $X_{Cu}$ | $a$ (Å)                            |
| 0,730                    | 0,173    | 0,097    | 0,542                    | 0,234    | 0,223    | 3,987                              |
| 0,730                    | 0,065    | 0,205    | 0,492                    | 0,080    | 0,428    | 4,919                              |
| 0,700                    | 0,080    | 0,240    | 0,450                    | 0,070    | 0,479    | 3,892                              |
| 0,750                    | 0,080    | 0,190    | 0,537                    | 0,078    | 0,354    | 3,913                              |
| 0,750                    | 0,125    | 0,125    | 0,549                    | 0,167    | 0,284    | 3,977                              |
| 0,730                    | 0,097    | 0,173    | 0,506                    | 0,123    | 0,371    | 3,941                              |
| 0,730                    | 0,135    | 0,134    | 0,523                    | 0,177    | 0,300    | 3,973                              |
| 0,750                    | 0,090    | 0,160    | 0,532                    | 0,116    | 0,352    | 3,942                              |
| 0,750                    | 0,160    | 0,090    | 0,568                    | 0,221    | 0,211    | 4,010                              |
| 0,750                    | 0,080    | 0,170    | 0,527                    | 0,103    | 0,370    | 3,942                              |
| 0,750                    | 0,140    | 0,110    | 0,557                    | 0,190    | 0,253    | 3,993                              |
| 0,730                    | 0,060    | 0,210    | 0,490                    | 0,073    | 0,437    | 3,915                              |
| 0,730                    | 0,080    | 0,190    | 0,498                    | 0,100    | 0,402    | 3,922                              |
| 0,730                    | 0,090    | 0,180    | 0,502                    | 0,113    | 0,384    | 3,939                              |
| 0,730                    | 0,160    | 0,110    | 0,536                    | 0,214    | 0,250    | 3,991                              |
| 0,730                    | 0,120    | 0,150    | 0,516                    | 0,155    | 0,329    | 3,958                              |
| 0,750                    | 0,120    | 0,130    | 0,546                    | 0,160    | 0,295    | 3,971                              |
| 0,730                    | 0,140    | 0,130    | 0,526                    | 0,184    | 0,290    | 3,971                              |

TABLEAU N° 7

ALLIAGES C et D

#### 4.2.3. Echantillons "dorés ou plaqués or"

##### - Série E

Il s'agit de revêtements d'or pur sur cuivre pur obtenus par dépôt électrolytique. Le dépôt est brillant.

##### - Série F -

Ce sont des revêtements d'alliage d'or cadmié recouvrant du laiton ou du mail dont les compositions sont les suivantes :

|       |         |     |         |        |     |    |        |     |
|-------|---------|-----|---------|--------|-----|----|--------|-----|
| dépôt | Or      | 75% | Support | Cuivre | 89% | et | Cuivre | 60% |
|       | Cuivre  | 18% |         | Zinc   | 8%  |    | Nickel | 32% |
|       | Cadmium | 7%  |         | Etain  | 3%  |    | Zinc   | 8%  |

L'or est déposé par électrolyse

##### - Série G -

Ceux-ci sont obtenus en pressant à chaud un lingot d'or sur un lingot de laiton puis, après trempe, en faisant subir à l'assemblage des deux métaux plusieurs passes de laminage à froid suivies de recuits.

Pour ces échantillons, l'épaisseur de référence a été définie :

- soit d'après les temps d'électrolyse (dépôts électrolytiques)

- soit d'après l'allongement du métal (dépôts laminés)

et après contrôle par coupe micrographique. Ces épaisseurs sont indiquées au tableau n°8.

Pour faciliter la discussion, les résultats des mesures ont été reportés dans les tableaux du chapitre VI. Les conditions opératoires sont les mêmes que celle adoptées pour l'or massif.

Pratiquement et heureusement, il n'y a pas de différence, à l'analyse par rayons X, entre les échantillons dorés ou plaqués-or d'épaisseurs infinies et les échantillons d'or massif.

| E <sub>1</sub><br><u>Or pur</u><br>cuivre<br>x (µm) | E <sub>2</sub><br><u>Or pur</u><br>Nickel<br>x (µm) | F <sub>1</sub><br><u>Au/Cu/Cd</u><br>Cu/Zn/Sn<br>x (µm) | F <sub>2</sub><br><u>Au/Cu/Cd</u><br>Cu/Ni/Zn<br>x (µm) | G <sub>1</sub><br><u>Au/Ag/Cu</u><br>Cu/Zn/Sn<br>x (µm) | G <sub>2</sub><br><u>Au/Ag/Cu</u><br>Cu/Ni/Zn<br>x (µm) |
|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 1,6                                                 | 2,8                                                 | 1,6                                                     | 1,6                                                     | 4,0                                                     | 9,0                                                     |
| 2,2                                                 | 4,2                                                 | 3,2                                                     | 3,2                                                     | 6,0                                                     |                                                         |
| 5,9                                                 | 6,0                                                 | 4,8                                                     | 4,8                                                     | 8,0                                                     |                                                         |
| 7,8                                                 | 9,9                                                 | 6,4                                                     | 6,4                                                     | 10,0                                                    |                                                         |
| 9,7                                                 |                                                     | 8,0                                                     | 8,0                                                     | 12,0                                                    |                                                         |
| 11,9                                                |                                                     | 9,6                                                     | 9,6                                                     | 14,0                                                    |                                                         |
| <u>Or pur</u><br>Cu/Zn/Sn<br>2,0                    | <u>Or pur</u><br>Cu/Ni/Zn<br>2,0                    | 11,2                                                    | 11,2                                                    | 16,0                                                    |                                                         |
|                                                     |                                                     | 12,8                                                    | 12,8                                                    |                                                         |                                                         |
|                                                     |                                                     | 14,4                                                    | 14,4                                                    |                                                         |                                                         |

TABLEAU N° 8 : EPAISSEURS NOMINALES

-o0o-



## CHAPITRE V - OR MASSIF

### V-1 OR "PUR"

Il est possible, aussi bien par fluorescence X qu'en diffraction, de mettre en évidence sur des échantillons de diverses puretés des différences à la fois sur les intensités de fluorescence de la raie sur  $L_{\alpha}$  et sur les paramètres de maille (dans les tables :  $a_{Au} = 4,077 \text{ \AA}$  TABLEAU N° 9

| Titre en or | Comptage sur Np     | Paramètre de maille |
|-------------|---------------------|---------------------|
| (p. cent)   | (coups par seconde) | (Angström)          |
| 99,999      | 38690 $\pm$ 40      | 4,077 $\pm$ 0,001   |
| 99,991      | 38500 $\pm$ 40      | 4,075 $\pm$ 0,001   |
| 99,983      | 38540 $\pm$ 40      | 4,075 $\pm$ 0,001   |
| 99,967      | 38550 $\pm$ 40      | 4,074 $\pm$ 0,001   |

On peut donc faire la distinction entre deux qualité d'or pur, celui de haute pureté et les autres puisque les écarts dépassent les erreurs que l'on peut commettre sur les intensités de fluorescence et les paramètres de maille.

### V-2 ECHANTILLONS MASSIFS Au-Ag-Cu

#### V-2-1- Fluorescence X

Afin de vérifier que la dispersion des points (Fig 14) est bien due à un effet de matrice et non à un effet d'hétérogénéité de l'or, nous changeons les conditions opératoires. On retrouve la même dispersion et la même disposition des points à forte ouverture et faible puissance. Les écarts sont donc dûs à l'influence des éléments d'alliage seulement.

|              | Tension | Débit | $\emptyset$ ouverture | $\emptyset$ diaphragme |
|--------------|---------|-------|-----------------------|------------------------|
| Conditions 1 | 45 KV   | 10 mA | 34 mm                 | 20 mm                  |
| Conditions 2 | 55 KV   | 44 mA | 8 mm                  | 3 mm                   |

Ceci montre par ailleurs qu'il n'est pas nécessaire d'irradier l'échantillon sur une grande surface puisque le résultat est identique.

Trois types de correction ont été mis en oeuvre pour déterminer des courbes d'étalonnage.

A - correction par le rayonnement diffusé.

Cette procédure a été établie dans un travail précédent (I). Nous avons estimé l'écart-type des dosages d'or par cette méthode à 5 millièmes. Nous confirmons cet écart-type de 5 millièmes en travaillant avec les échantillons étalons de la série B (Tableau 10)

| TITRE<br>EN OR | 1 OUVERTURE 34 mm Ø<br>DIAPHRAGME 20 mm Ø |                   |                   | 2 OUVERTURE 8 mm Ø<br>DIAPHRAGME 3 mm Ø |                   |                   |
|----------------|-------------------------------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------------------|-------------------|-------------------|
|                | %                                         | Au L <sub>α</sub> | Mo K <sub>α</sub> | $\frac{Au L_{\alpha}}{Mo K_{\alpha}}$   | Au L <sub>α</sub> | Mo K <sub>α</sub> |
| 71,03          | 185027                                    | 11820             | 15,65             | 27451                                   | 1761              | 15,59             |
| 72,05          | 187461                                    | 11807             | 15,88             | 27975                                   | 1767              | 15,83             |
| 73,02          | 188961                                    | 11773             | 16,05             | 28227                                   | 1774              | 15,91             |
| 74,00          | 190923                                    | 11767             | 16,22             | 28765                                   | 1761              | 16,33             |
| 74,72          | 192137                                    | 11790             | 16,29             | 29118                                   | 1771              | 16,44             |
| 74,80          | 192554                                    | 11804             | 16,31             | 29016                                   | 1761              | 16,48             |
| 74,87          | 192378                                    | 11786             | 16,33             | 28870                                   | 1749              | 16,50             |
| 74,94          | 192810                                    | 11804             | 16,33             | 29139                                   | 1758              | 16,56             |
| 75,12          | 192685                                    | 11779             | 16,36             | 28938                                   | 1752              | 16,52             |
| 75,21          | 193347                                    | 11823             | 16,34             | 28844                                   | 1744              | 16,54             |
| 75,28          | 193259                                    | 11793             | 16,39             | 29293                                   | 1773              | 16,52             |
| 76,03          | 195017                                    | 11747             | 16,61             | 29403                                   | 1749              | 16,82             |
| 77,01          | 193310                                    | 11756             | 16,44             | 29890                                   | 1763              | 16,95             |
| 77,99          | 198477                                    | 11784             | 16,84             | 30160                                   | 1748              | 17,25             |
| 79,00          | 199982                                    | 11744             | 17,03             | 30618                                   | 1757              | 17,43             |

TABLEAU 10 - SERIE B

Nous n'avons pas amélioré la précision en irradiant les échantillons sur une plus grande surface . La corrélation des points représentant

$$\frac{\text{Au } L_{\alpha}}{\text{Mo } K_{\alpha}} = f ( C_{\text{Au}} )$$

est la même aux deux conditions opératoires (1) et (2) . ( Fig. 13 ) .

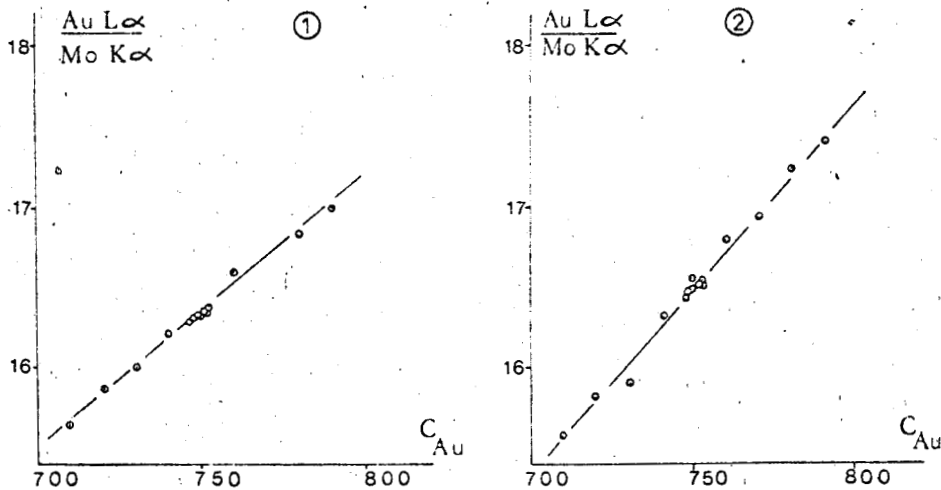


FIGURE 13 - DOSAGES D'OR À DES CONDITIONS OPERATOIRES DIFFERENTES

Inversement, on ne réduit pas la précision en diaphragmant fortement le faisceau .

#### B - Correction par régression multiple

On désigne par  $C_1$  ,  $C_2$  ,  $C_3$  , et  $I_1$  ,  $I_2$  ,  $I_3$  respectivement, les concentrations et les intensités de fluorescence des éléments : or, argent et cuivre . On améliore la précision si on emploie le calcul de LUCAS TOOTH et PRICE qui, dans le cas d'un alliage ternaire, s'écrit :

$$C_1 = b + a_0 I_1 ( 1 + a_1 I_1 + a_2 I_2 + a_3 I_3 )$$

XVIII

Avec les quinze étalons de la série B nous obtenons par régression multiple les valeurs des coefficients permettant de calculer  $C_1$  pour tout alliage du même type :

$$\begin{aligned} b &= 0,138927 & a_1 &= - 0,012410 \\ a_0 &= 0,042878 & a_2 &= - 0,011298 \\ & & a_3 &= - 0,0063930 \end{aligned}$$

(ouverture 8 mm Ø ; diaphragme : 3 mm Ø )

Les concentrations en or, recalculées au moyen de ces données chiffrées (tableau n° 11) nous font estimer une précision de 0,1 %, ce qui est tout à fait satisfaisant compte-tenu de la réduction de l'impact du faisceau primaire.

Le détail du calcul est indiqué au paragraphe 3,42. Les calculs correspondant à l'argent et au cuivre ne figurent pas ici, car le déterminant correspondant à l'inversion de la matrice des équations normales est infiniment petit.

Une seule valeur, dans le tableau 11, s'écarte de plus de 1 %. Tous les calculs ont été vérifiés. La valeur par fluo.X est tellement éloignée de celle obtenue par chimie que ceci ne peut être attribué qu'à un défaut dans l'échantillon.

| Alliage | Titre en or<br>(chimie) | Titre en or<br>(Fluo X) | Différence |
|---------|-------------------------|-------------------------|------------|
| 1       | 710,3 %                 | 709,7 %                 | -0,6 %     |
| 2       | 720,5                   | 720,6                   | +0,1       |
| 3       | 730,2                   | 729,5                   | -0,7       |
| 4       | 740,0                   | 739,5                   | -0,5       |
| 5       | 747,2                   | 749,1                   | +1,9       |
| 6       | 748,0                   | 747,5                   | -0,5       |
| 7       | 748,7                   | 749,2                   | +0,5       |
| 8       | 749,4                   | 749,6                   | +0,2       |
| 9       | 751,2                   | 751,5                   | +0,3       |
| 10      | 752,1                   | 752,1                   | 0          |
| 11      | 752,9                   | 752,9                   | 0          |
| 12      | 760,3                   | 760,5                   | 0,2        |
| 13      | 770,1                   | 769,8                   | -0,3       |
| 14      | 779,9                   | 779,5                   | -0,4       |
| 15      | 790,0                   | 789,6                   | -0,4       |

TABLEAU 11 Série B

Il est donc possible, comme application d'utiliser la méthode pour examiner directement de petits objets en or. Nous pouvons également envisager de procéder au dosage de l'or sur des petits prélèvements, de l'ordre de 1 grarre. Les copeaux ou morceaux d'or seraient fondus au chalumeau ( dans du charbon de bois) ou au four à induction (dans des creusets de graphite) sous atmosphère d'azote. Le procédé serait rentable avec un spectromètre automatisé car l'analyse serait beaucoup plus rapide que par coupellation.

C - Calcul des coefficients d'influence.

Pour l'exploitation, nous avons corrigé les effets intérélements, visibles sur la figure 14, en déterminant les coefficients d'influence selon la méthode proposée par TERTIAN (18).

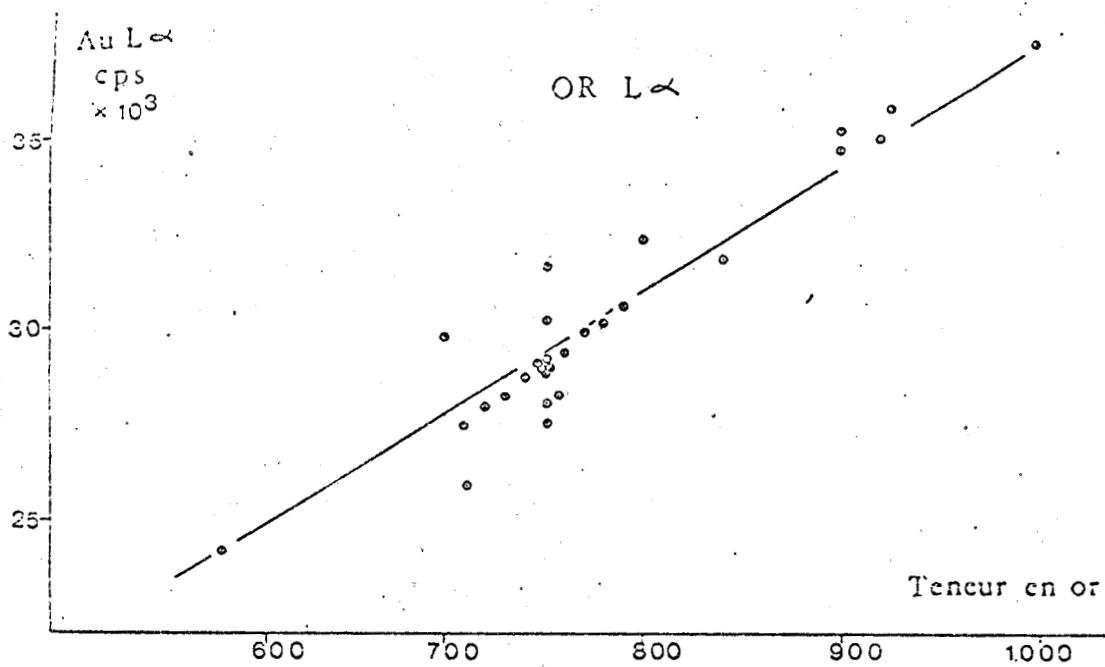


Figure 14

$$I_1 = I'_1 (1 + \alpha_1 C_1 + \alpha_2 C_2 + \alpha_3 C_3)$$

$I'_1$  étant une intensité idéale exempte d'effet de matrice et donc proportionnelle à  $C_1$ .

On obtient ainsi

$$I_1 = \frac{I_1}{1 + 0,88722 C_1 + 1,759608 C_2 + 0,4546968 C_3} \quad \left[ \begin{array}{l} \text{OR} \\ \text{L}\alpha \end{array} \right]$$

$$I'_2 = \frac{I_2}{1 - 1,302807 C_1 - 1,430976 C_2 - 1,546173 C_3} \quad \left[ \begin{array}{l} \text{ARGENT} \\ \text{K}\alpha \end{array} \right]$$

$$I'_3 = \frac{I_3}{1 - 8,5628943 C_1 - 4,7797435 C_2 - 5,3937120 C_3} \quad \left[ \begin{array}{l} \text{CUIVRE} \\ \text{K}\alpha \end{array} \right]$$

Les intensités corrigées sont parfaitement alignées avec celles de la série B alors que les mesures des intensités brutes sont trop fortement éparpillées pour être exploitées, surtout dans le cas de l'or (Fig 14 et 15).

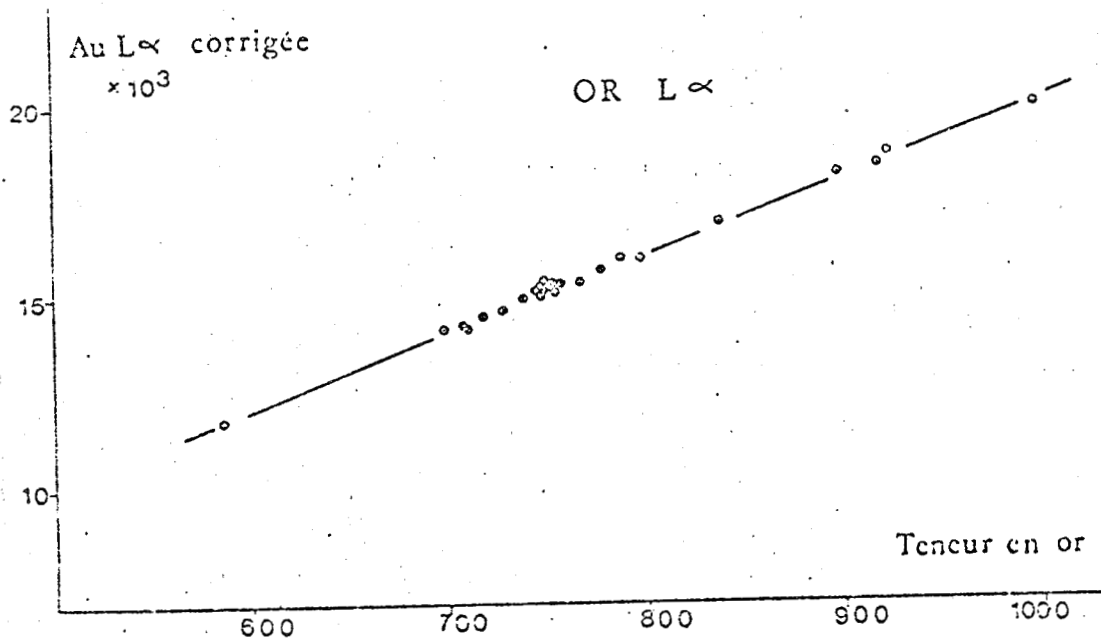


Figure 15

Les points correspondants aux intensités corrigées de Ag Kα en fonction des concentrations sont aussi très bien alignées. (Fig 16 et 17).

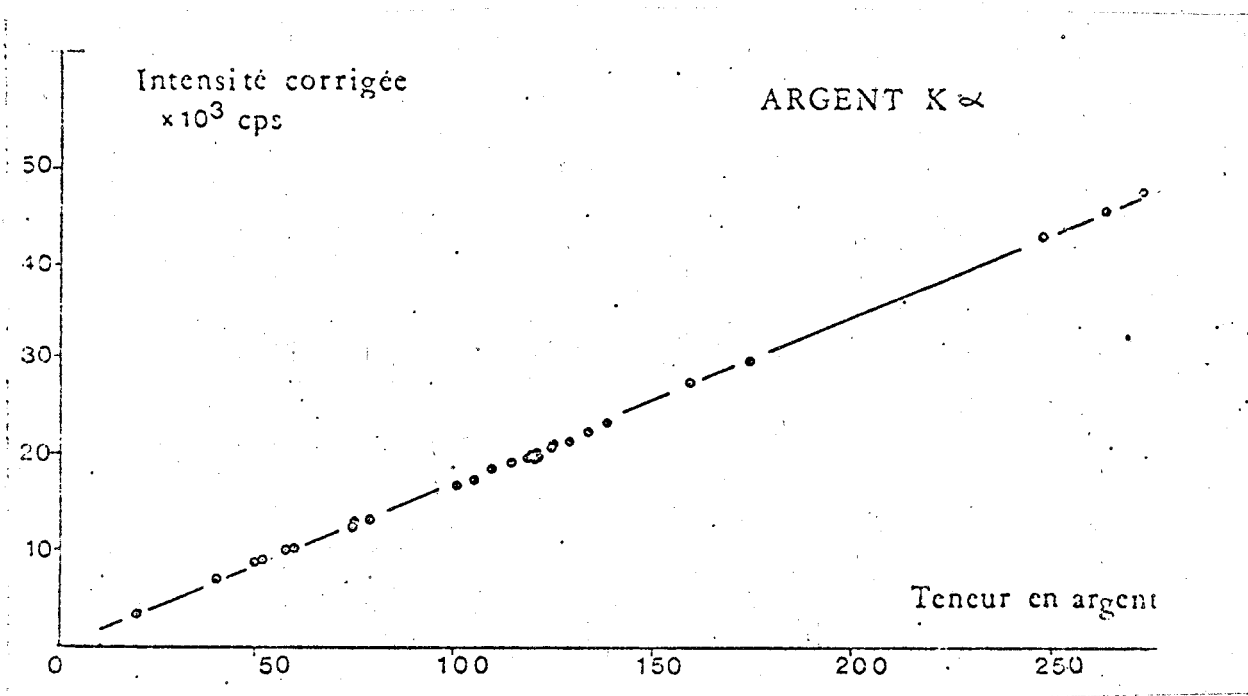


Figure 16

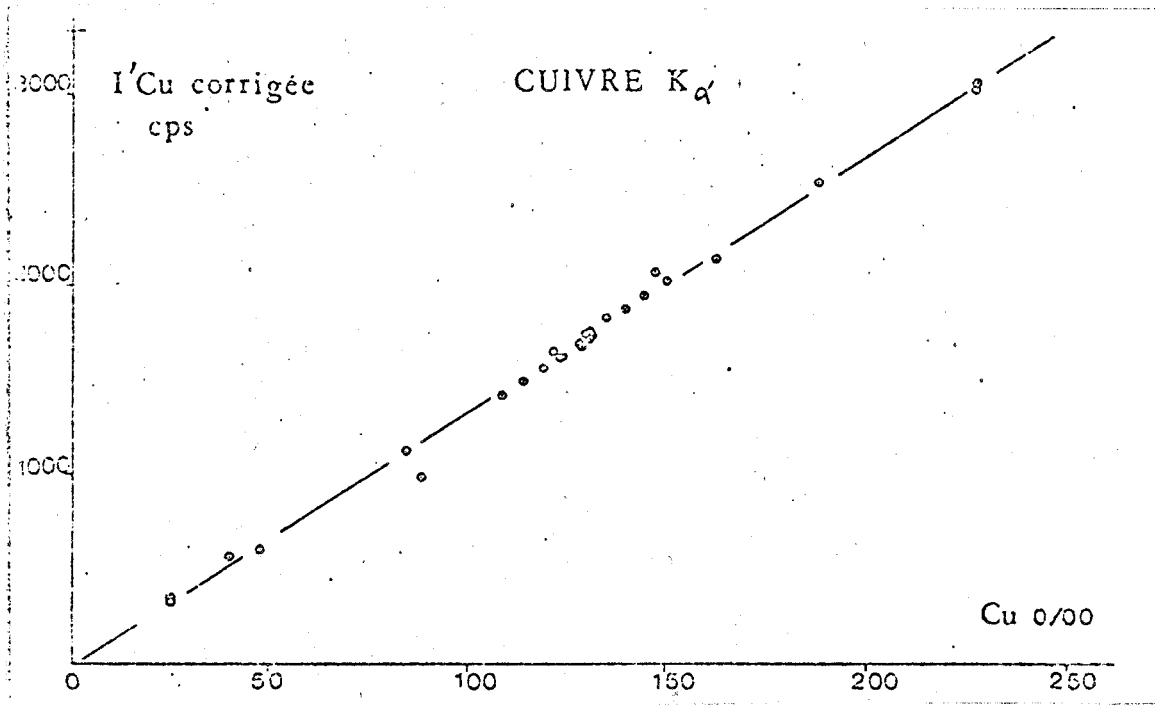


Figure 17

Les étalonnages établis avec les échantillons témoins B servent à doser les éléments des échantillons C (Tableau 12)

(La précision moyenne est de 0,1 %)

| CHIMIE ‰  |           |           | FLUO X ‰  |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <u>Au</u> | <u>Ag</u> | <u>Cu</u> | <u>Au</u> | <u>Ag</u> | <u>Cu</u> |
| 925       | 50        | 25        | 928       | 52        | 23        |
| 920       | 40        | 40        | 928       | 42        | 43        |
| 900       | 52        | 48        | 907       | 53        | 46        |
| 900       | 75        | 25        | 900       | 77        | 25        |
| 840       | 75        | 85        | 840       | 75        | 86        |
| 800       | 175       | 25        | 800       | 175       | 27        |
| 758       | 79        | 163       | 755       | 79        | 162       |
| 751       | 249       | 0         | 751       | 249       | 0         |
| 752       | 160       | 89        | 751       | 160       | 86        |
| 751       | 125       | 124       | 751       | 125       | 124       |
| 751       | 60        | 189       | 751       | 60        | 191       |
| 751       | 20        | 229       | 751       | 21        | 228       |
| 712       | 58        | 228       | 710       | 58        | 230       |
| 700       | 275       | 25        | 700       | 276       | 25        |
| 587       | 265       | 148       | 586       | 266       | 153       |

TABLEAU 12

Nous préférons cette méthode de corrections à la précédente car cela évite les changements de variables et parce que nous ne sommes pas limités à un domaine de concentrations : nous la préférons aussi à la première car les dosages d'or sont plus précis et les dosages de cuivre et d'argent sont possibles.

V-2-2- *Diffraction X.*

A - Technique de mesure.

Le paramètre de maille est déterminé de deux façons possibles :  
 - Soit par réflexion sur l'alliage et calcul du paramètre au moyen des huit raies du diagramme donné par la solution solide cubique à faces centrées.



- Soit par réflexion sur un frottis appliqué contre une pastille d'alumine frittée et calcul du paramètre au moyen de deux raies d'indices III et 200 localisées par rapport aux raies de  $Al_2O_3$  pris comme étalon interne (Fig. 18 et 19).

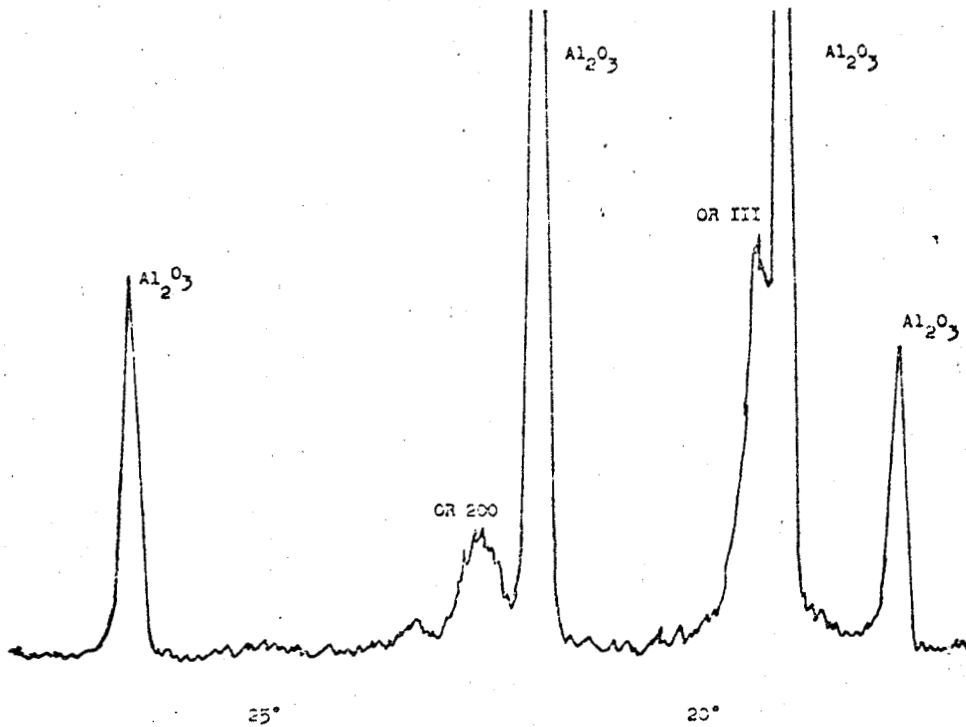


FIGURE 18 - FROTTIS D'OR - Teneur en cuivre = 25 %/oo

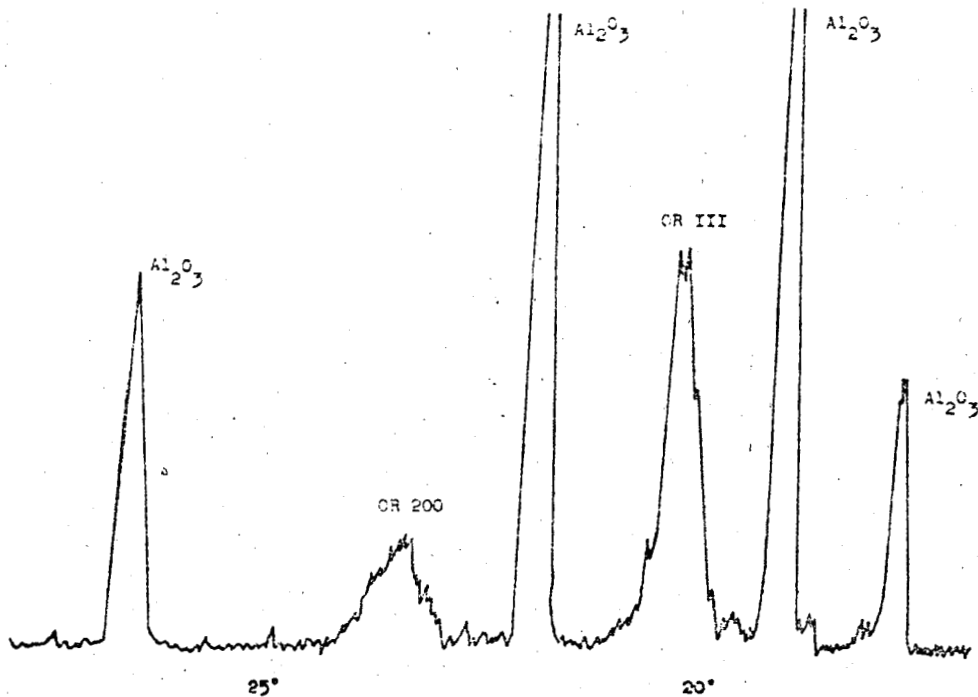


FIGURE 19 - FROTTIS D'OR - Teneur en cuivre = 240 %/oo

Cette façon de procéder élimine les erreurs dues à l'écrouissage du métal et à un mauvais réglage éventuel du diffractomètre. Elle ne nécessite que quelques milligrammes d'or. Pour que le résultat ait un sens il faut évidemment que les alliages d'or soient constitués de solutions solides ; c'est le cas puisque les systèmes ternaires Au/Ag/Cu étudiés contiennent au moins 58,5 % d'or et que, rappelons-le, la limite de démixtion se situe à environ 55 % d'or.

Les mesures de paramètre de maille par frottis sur alumine servent d'étalonnages (Fig 20).

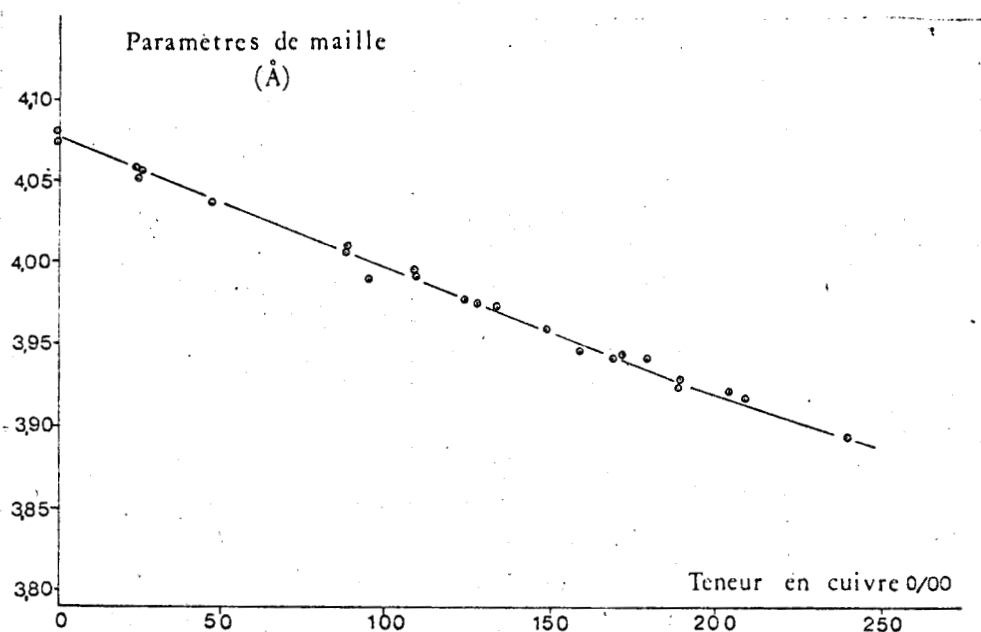


Figure 20

Toutefois, les alliages ou les métaux dorés et plaqués-or sont analysés par réflexion directe sur le métal.

#### B - Discussion (Cf. § 1,21)

Pour confirmer que, dans une solution solide primaire à base d'or, la somme des volumes occupées par les différents éléments est bien égale à un volume moyen, nous allons confronter les mesures de paramètre de maille avec les mesures calculées d'après cette théorie. (Tableau 13).

| CONCENTRATIONS<br>(MILLIEMES) |     |     | PARAMETRES<br>(A) |              |
|-------------------------------|-----|-----|-------------------|--------------|
| Au                            | Ag  | Cu  | a<br>mesuré       | a<br>calculé |
| 730                           | 173 | 97  | 3,99              | 3,98         |
| 730                           | 65  | 205 | 3,92              | 3,90         |
| 700                           | 60  | 240 | 3,89              | 3,87         |
| 750                           | 60  | 190 | 3,92              | 3,91         |
| 750                           | 125 | 125 | 3,98              | 3,96         |
| 730                           | 97  | 173 | 3,94              | 3,92         |
| 730                           | 135 | 135 | 3,97              | 3,95         |
| 750                           | 90  | 160 | 3,94              | 3,93         |
| 750                           | 160 | 90  | 4,01              | 3,99         |
| 750                           | 80  | 170 | 3,94              | 3,92         |
| 750                           | 140 | 110 | 3,99              | 3,97         |
| 730                           | 60  | 210 | 3,91              | 3,89         |
| 730                           | 80  | 190 | 3,92              | 3,91         |
| 730                           | 90  | 180 | 3,94              | 3,92         |
| 730                           | 160 | 110 | 3,99              | 3,97         |
| 730                           | 120 | 150 | 3,96              | 3,94         |
| 750                           | 120 | 130 | 3,97              | 3,95         |
| 730                           | 140 | 130 | 3,97              | 3,96         |

TABLEAU 13

Les valeurs théoriques et mesurées s'accordent bien dans le cas de systèmes ternaires dont les éléments d'alliages cristallisent dans le système cubique à faces centrées du type  $O_h^5$ . Afin de nous assurer de la validité de cette approximation, nous effectuons les mêmes mesures des alliages plus complexes. (Tableau N° 14).

| Concentrations (millièmes) |     |     |     |    |    |    |    | paramètres (Å) |           |
|----------------------------|-----|-----|-----|----|----|----|----|----------------|-----------|
| Au                         | Ag  | Cu  | Pt  | Pd | Zn | Ni | Cd | a mesuré       | a calculé |
| 818                        | 70  | 70  | 40  |    |    | 2  |    | 4,00           | 4,01      |
| 660                        | 212 | 85  | 2   | 40 |    | 1  |    | 3,99           | 3,99      |
| 800                        | 15  | 25  | 100 | 60 |    |    |    | 4,02           | 4,02      |
| 750                        | 65  | 125 | 30  | 25 | 5  |    |    | 3,94           | 3,94      |
| 750                        | 120 | 80  | 20  | 20 | 10 |    |    | 3,99           | 3,99      |
| 760                        | 100 | 100 |     | 25 | 15 |    |    | 3,97           | 3,97      |
| 680                        | 210 | 60  | 50  |    |    |    |    | 4,01           | 4,01      |
| 753                        | 63  |     |     | 97 |    | 87 |    | 3,95           | 3,97      |
| 750                        |     | 180 |     |    |    |    | 70 | 3,93           | 3,92      |

TABLEAU N° 14

Les valeurs concordent bien. Donc le cube du paramètre de maille, conformément à l'expression N° I, est fonction des concentrations atomiques des divers éléments. De plus, et comme nous l'avons prévu au paragraphe 1,22, le cube de  $a$  varie fortement en fonction du cuivre et très peu en fonction de l'argent. C'est pourquoi nous représentons graphiquement  $a^3 = f\{X_{Cu}\}$ . (Fig. 21).

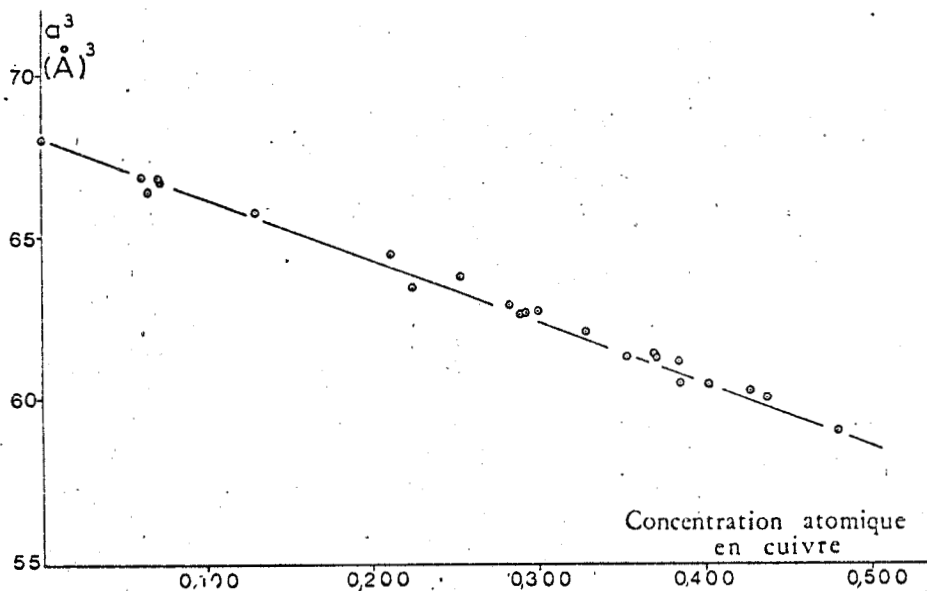


Figure 21 - VOLUME DE MAILLE

Les points sont bien alignés malgré les fortes variations des te-  
neurs en argent provoquant seulement une légère dispersion.

Dans ces conditions, l'équation  $a = f(C_{Cu})$  n'est pas l'équation  
d'une droite ; les points de la figure 20 s'incurvent en effet légèrement vers  
le haut.

Nous pouvons d'ailleurs expliciter cette équation en remplaçant les  
concentrations atomiques par les concentrations massique dans l'expression.

$$a = \sqrt[3]{a_{Au}^3 X_{Au} + a_{Ag}^3 X_{Ag} + a_{Cu}^3 X_{Cu}} \quad \text{La concentration}$$

atomique de l'or s'écrit :

$$X_{Au} = \frac{\frac{C_{Au}}{M_{Au}}}{\frac{C_{Au}}{M_{Au}} + \frac{C_{Ag}}{M_{Ag}} + \frac{C_{Cu}}{M_{Cu}}} \quad X_{Ag} \text{ et } X_{Cu} \text{ sont du même type.}$$

On obtient : 
$$a = \sqrt[3]{\frac{a_{Au}^3 \frac{C_{Au}}{M_{Au}} + a_{Ag}^3 \frac{C_{Ag}}{M_{Ag}} + a_{Cu}^3 \frac{C_{Cu}}{M_{Cu}}}{\frac{C_{Au}}{M_{Au}} + \frac{C_{Ag}}{M_{Ag}} + \frac{C_{Cu}}{M_{Cu}}}}$$

Nous pouvons aussi calculer une équation empirique par la méthode des  
moindres carrés en considérant qu'il s'agit d'une régression multiple non li-  
néaire de la forme :

$$C_{Cu} = k_0 + k_1 a + k_2 a^2 + k_3 a^3 \quad (XX)$$

Pour déterminer les paramètres, nous disposons des mesures effectuées  
sur les échantillons de la série D. Auparavant, un essai sur l'or pur permet  
d'évaluer la précision des mesures par diffraction sur les frottis contre àlu-  
mine. Le titre de l'or est de 99,999 % et  $a$ , tiré des tables, vaut en moyenne  
4,0775Å

| Plans<br>h k l | $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ | Distances<br>interréculaires<br>d en Å | Paramètres de<br>la maille<br>a en Å |
|----------------|--------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------|
| III °          | $\sqrt{9} = 1,732$       | 2,355                                  | 4,079                                |
| 200            | $\sqrt{4} = 2,000$       | 2,039                                  | 4,078                                |
| 220            | $\sqrt{8} = 2,828$       | 1,441                                  | 4,076                                |
| 311            | $\sqrt{11} = 3,317$      | 1,229                                  | 4,077                                |
| 222            | $\sqrt{12} = 3,464$      | 1,177                                  | 4,077                                |

TABLEAU N° 15 : calcul de a dans le cas de l'or pur

Dans le diagramme, la mesure la plus précise est celle effectuée sur le plan d'indice 200. Donc  $\Delta a = 0,001 \text{ \AA}$

Avec les valeurs numériques du tableau, on obtient une régression multiple.

$$k_0 = 18,9275 \quad k_2 = - 0,14002$$

$$k_1 = - 6,2026 \quad k_3 = 0,12844$$

Ces coefficients nous permettent de recalculer la concentration en cuivre observée  $C'_{\text{Cu}}$  et ensuite d'estimer la précision des dosages. On obtient avec les frottis sur alumine :

$$\epsilon = \frac{\sum [C_{\text{Cu}} - C'_{\text{Cu}}]^2}{n} = 3 \text{ millièmes}$$

L'équation de régression servant d'étalonnage, nous avons dosé le cuivre par des mesures de a sur des alliages de la série C et nous avons relevé les résultats des quatre alliages renfermant à peu près la même quantité d'or.

| Au% - Ag % - Cu % | a en Å | Cuivre % |
|-------------------|--------|----------|
| 753-I25-I22       | 3,975  | I27      |
| 75I-I25-I24       | 3,977  | I24      |
| 75I- 60-I89       | 3,93I  | I83      |
| 75I-I60- 89       | 4,006  | 90       |

TABLEAU N° 16 : Dosage de cuivre par diffraction

En fait, par examen direct du métal, il arrive que nous ayons un écart supérieur à 3 %.

On peut admettre que l'erreur maximum est de 5 %. Elle correspond à l'erreur de mesure sur  $\alpha$  avec des alliages correctement recuits et brillants.

La diffraction peut donc apporter une certaine confirmation à une composition donnée ou présumée et mettre en évidence éventuellement une structure métallographique non conforme à celle d'une solution solide homogène.

-o0o-

## CHAPITRE VI - DORES ET PLAQUES-OR

Nous avons cherché, au moyen des rayons X, à mesurer simultanément l'épaisseur et le titre en or du revêtement. Pour y parvenir, si cela est possible, l'exploitation des mesures doit se faire de la manière suivante :

Dans un premier temps on détermine l'épaisseur du revêtement d'or. On calcule ensuite l'épaisseur infinie qui permet d'obtenir le titre en or par comparaison à un étalon massif de même nature.

Nous abordons successivement les différents cas qui, selon la nature du revêtement, permettent ou ne permettent pas d'atteindre ce double objectif.

### VI-1 DEPOTS ELECTROLYTIQUES D'OR PUR

#### VI-1-1- Mesures d'épaisseurs

##### A - Utilisation d'étalons

Une des deux séries sert d'étalon pour l'analyse de l'autre. Les substrats étant purs, nous n'utilisons que la raie Au  $L\alpha$  pour effectuer la mesure.

Les supports étant purs, nous nous trouvons dans un cas défavorable à priori en raison des effets de diffusion possibles. Les résultats sont donnés au tableau 17, l'étalonnage réalisé avec les plaquettes de nickel pur sert à analyser les dépôts d'or pur sur cuivre pur.

| ECHANTILLONS<br>E 1 | x prévu<br>( $\mu\text{m}$ ) | Au $L\alpha$<br>c.p.s. | Log Y  | x mesuré<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|---------------------|------------------------------|------------------------|--------|-------------------------------|
| E 1-1               | 1,6                          | 19 155                 | 0,6716 | 1,4                           |
| E 1-2               | 2,8                          | 32 819                 | 1,831  | 3,0                           |
| E 1-3               | 5,9                          | 36 681                 | 2,781  | 6,0                           |
| E 1-4               | 7,8                          | 38 070                 | 3,634  | 7,9                           |
| E 1-5               | 9,7                          | 38 446                 | 4,087  | 9,0                           |
| E 1-6               | 11,9                         | 38 962                 | 5,653  | 12,4                          |

TABLEAU N° 17 - Série E1 - Or pur sur cuivre pur



La moyenne quadratique des écarts relatifs, inférieure à 10 %, est tout à fait acceptable. Ce qui signifie que la précision <sup>est</sup> au moins équivalente à celle des autres méthodes de mesure d'épaisseur.

Inversement nous nous servons des plaquettes Cu/Au (99,9) comme témoins pour mesurer les épaisseurs des plaquettes Ni/Au (99,9) (Tableau 18).

| ECHANTILLONS<br>E 2 | x prévu<br>( $\mu\text{m}$ ) | Au $L_{\alpha}$<br>c.p.s. | Log Y | x mesuré<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|---------------------|------------------------------|---------------------------|-------|-------------------------------|
| E 2-1               | 2,8                          | 25087                     | 1,060 | 2,3                           |
| E 2-2               | 4,2                          | 34392                     | 2,254 | 4,8                           |
| E 2-3               | 6,0                          | 36540                     | 3,024 | 6,5                           |
| E 2-4               | 9,9                          | 37990                     | 4,533 | 9,8                           |

TABLEAU N° 18 -Série E 2 - Or pur sur nickel pur.

Au-delà de 12  $\mu\text{m}$  les valeurs sont aberrantes car l'épaisseur infinie est atteinte. Les valeurs sont un peu plus dispersées, mais la moyenne quadratique des écarts relatifs reste inférieure à 10 %. (Fig. 22).

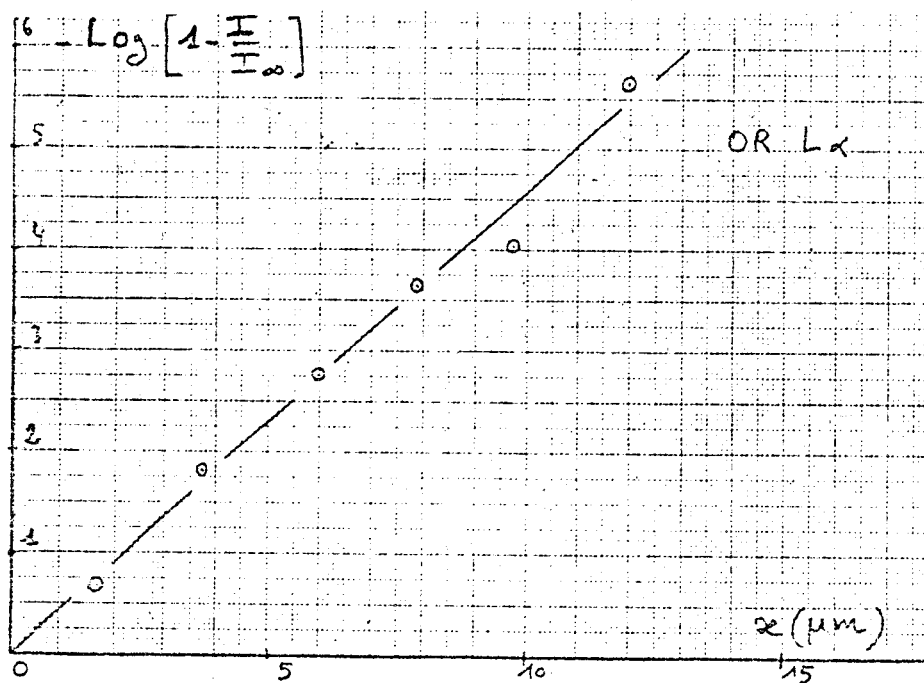


Figure 22 - Or pur sur cuivre pur.

Les essais montrent qu'il est parfaitement possible de mesurer des épaisseurs d'or par étalonnage externe, même en réunissant les conditions les moins favorables. Nous avons en effet réduit considérablement la surface à examiner et nous n'avons pas les mêmes substrats pour les témoins et les échantillons.

Si nous prenons maintenant les deux séries de plaquettes Cu/Au (99,9) et Ni/Au (99,9) pour l'étalonnage des plaquettes de laiton et de maillechort couverts de 2  $\mu\text{m}$  d'or pur, nous obtenons deux résultats pour chaque échantillon.

|                              | AU $L_{\alpha}$<br>c.p.s. | Log Y  | Mesures<br>(1)    | Mesures<br>(2)    |
|------------------------------|---------------------------|--------|-------------------|-------------------|
| OR PUR<br>SUR<br>LAITON      | 23329                     | 0,9193 | 2,0 $\mu\text{m}$ | 2,0 $\mu\text{m}$ |
| OR PUR<br>SUR<br>MAILLECHORT | 23682                     | 0,9453 | 2,1 $\mu\text{m}$ | 2,0 $\mu\text{m}$ |

TABLEAU 19 - Or pur sur alliages de cuivre.

Ceci illustre bien que, dans le cas de mesures d'épaisseurs par étalonnages externes la nature du substrat n'intervient pas contrairement à ce que nous pouvions le craindre, en raison des phénomènes de diffusion.

#### B - Exploitation par calcul

Pour déterminer l'épaisseur du revêtement, il suffit d'appliquer la relation :  $- \text{Loy } \gamma = K_e X$

sachant que pour l'or pur :  $\rho = 19,32 \text{ g/cm}^3$  ayant adopté par K les valeurs calculées d'après les valeurs de  $\mu$  prises dans les tables.

|                                             | Au $L_{\alpha}$ | Zn $K_{\alpha}$ | Cu $K_{\alpha}$ | Ni $K_{\alpha}$ |
|---------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $K_0$<br>en<br>$\text{cm}^2 \text{ g}^{-1}$ | 212             | 276             | 318             | 382             |

TABLEAU 20 - Coefficients d'extinction pour l'or pur

Toutes les valeurs sont rassemblées dans le tableau 21.

| ECHANTILLONS                | x prévu<br>( $\mu\text{m}$ ) | x calculé<br>Au $L\alpha$<br>( $\mu\text{m}$ ) | x calculé<br>Cu $K\alpha$<br>( $\mu\text{m}$ ) | x calculé<br>Ni $K\alpha$<br>( $\mu\text{m}$ ) | x calculé<br>Zn $K\alpha$<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|-----------------------------|------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| E 1 et<br>E 2               |                              |                                                |                                                |                                                |                                                |
| E 1-1                       | 1,6                          | 1,6                                            | 1,6                                            |                                                |                                                |
| E 1-2                       | 3,7                          | 4,5                                            | 3,8                                            |                                                |                                                |
| E 1-3                       | 5,9                          | 6,8                                            | 5,9                                            |                                                |                                                |
| E 1-4                       | 7,8                          | 8,9                                            | 7,9                                            |                                                |                                                |
| E 1-5                       | 9,7                          | 10,0                                           | 9,6                                            |                                                |                                                |
| E 1-6                       | 11,9                         | 13,8                                           | 12,3                                           |                                                |                                                |
| E 2-1                       | 2,8                          | 2,6                                            |                                                | 2,1                                            |                                                |
| E 2-2                       | 4,2                          | 5,5                                            |                                                | 4,5                                            |                                                |
| E 2-3                       | 6,5                          | 7,4                                            |                                                | 6,3                                            |                                                |
| E 2-4                       | 9,9                          | 11,0                                           |                                                | 10,9                                           |                                                |
| Au pur<br>sur<br>laiton     | 2,0                          | 2,2                                            | 1,9                                            |                                                | 2,0                                            |
| Au pur<br>sur<br>mallechort | 2,0                          | 2,3                                            |                                                | 1,9                                            | 2,0                                            |

TABLEAU 21 - Mesures d'épaisseurs par calcul.

La moyenne quadratique des écarts relatifs entre les valeurs prévues et calculées est inférieure à 10 % dans le cas de mesures effectuées sur les éléments du support. Les valeurs obtenues avec Au  $L\alpha$  qui sortent légèrement de cette marge d'erreur nous ont amené à vérifier la valeur de K pour l'or pur en vue d'une correction appropriée à nos échantillons.

Les mesures effectuées sur les feuilles de mylar recouvertes de poudre d'or, représentées sur la figure au paragraphe 2,2I, permettent de calculer K expérimentalement.

La pente de la droite a pour valeur

$$K_0 e x_0 = 0,0761 \text{ (sans unités).}$$

$x_0$  étant l'épaisseur d'or sur une feuille. Nous pouvons déterminer expérimentalement  $S = e x_0$ , qui est la quantité d'or par unité de surface, en calcinant des morceaux de feuille de  $1 \text{ dm}^2$  de surface, exactement mesurés.

On trouve :

$$S = 0,000323 \text{ g/cm}^2$$

donc  $K_0 = 236 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$  au lieu de  $212 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$

On obtient alors, avec Au L $\alpha$ , d'autres valeurs corrigées pour x, rassemblées au tableau 22. Nous verrons que c'est le seul désaccord donnant la préférence à l'expérimentation.

| ECHANTILLONS            | x prévu<br>( $\mu\text{m}$ ) | x calculé<br>( $\mu\text{m}$ ) | différence<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|-------------------------|------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| E 1                     |                              |                                |                                 |
| E 1-1                   | 1,6                          | 1,5                            | - 0,1                           |
| E 1-2                   | 3,7                          | 4,0                            | + 0,3                           |
| E 1-3                   | 5,9                          | 6,1                            | + 0,2                           |
| E 1-4                   | 7,8                          | 8,0                            | + 0,2                           |
| E 1-5                   | 9,7                          | 9,0                            | - 0,7                           |
| E 1-6                   | 11,9                         | 12,4                           | + 2,5                           |
| E 2-1                   | 2,8                          | 2,3                            | - 0,5                           |
| E 2-2                   | 4,2                          | 4,9                            | + 0,7                           |
| E 2-3                   | 6,5                          | 6,6                            | + 0,1                           |
| E 2-4                   | 9,9                          | 9,9                            | 0                               |
| Or pur sur<br>laiton    | 2,0                          | 2,0                            | 0                               |
| Or pur sur<br>mallehort | 2,0                          | 2,1                            | + 0,1                           |

TABLEAU 22 - Dépôts d'or pur.

Les valeurs ainsi mesurées s'accordent nettement mieux, avec les valeurs déterminées par étalonnage, que précédemment.

#### VI-1-2- Détermination de la composition.

##### A - Par Fluorescence

Le dosage d'or est impossible, dans le cas de dépôts d'or pur, car l'imprécision sur  $I_{\infty}$  est trop élevée.

##### B - Par diffraction

Tous nos échantillons recouverts d'or pur ont des paramètres de maille de  $4,077 \text{ \AA}$  ce qui correspond à l'or de pureté 99,99 %.

Ceci montre que les éléments du support ne remontent pas jusqu'à la surface par diffusion car alors le paramètre de maille de chort diminuerait. La diffraction est alors la seule méthode X permettant d'estimer la qualité d'un revêtement électrolytique d'or pur.

#### VI-2- Dépôts électrolytiques d'alliages au cadmium.

##### VI-2-1- Mesures d'épaisseurs

##### A - Utilisation d'étalons

Les dépôts sur laiton sont utilisés pour mesurer les dépôts sur maillechort et vice versa. Les courbes correspondantes sont reportées sur les figures 23, 24, 25, et 26, les comptages sont indiqués dans les tableaux 23 et 24.

| ECHANTILLONS<br>F 1 | Cd $K_{\alpha}$<br>(c.p.s.) | Au $L_{\alpha}$<br>(c.p.s.) | Zn $K_{\alpha}$<br>(c.p.s.) |
|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| F 1-1               | 857                         | 12622                       | 9230                        |
| F 1-2               | 1348                        | 20788                       | 5200                        |
| F 1-3               | 1706                        | 24850                       | 3239                        |
| F 1-4               | 2072                        | 26578                       | 1911                        |
| F 1-5               | 2437                        | 28688                       | 1137                        |
| F 1-6               | 2740                        | 29012                       | 670                         |
| F 1-7               | 3056                        | 29481                       | 414                         |
| F 1-8               | 3079                        | 29630                       | 362                         |
| F 1-9               | 3302                        | 29917                       | 285                         |

TABLEAU 23 - Série F 1 Au/Cu/Cd sur laiton.

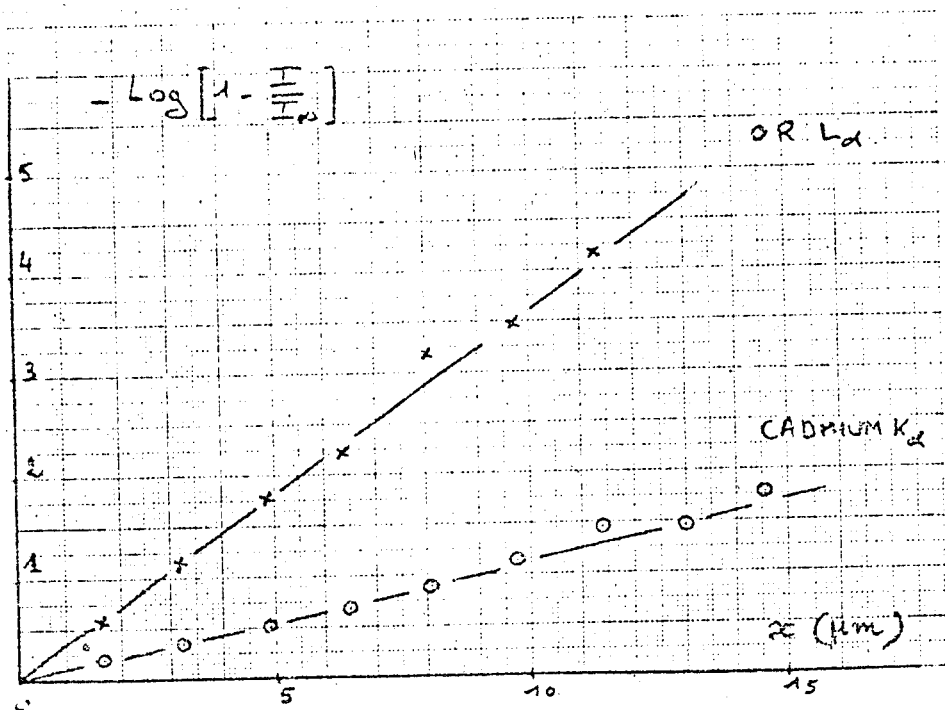


Figure 23 - Au/Cu/Cd sur laitton

Dans le cas des mesures effectuées sur Au  $L_{\alpha}$ , l'épaisseur infinie, telle que  $1 - I/I_{\infty} = 10^{-3}$ , est de 20  $\mu\text{m}$  (cf. § 3,12). En réalité, on peut considérer que  $x$  est mesurable jusqu'à  $x = 12 \mu\text{m}$ , car au delà la différence  $I - I_{\infty}$  est très proche de l'erreur sur  $I$ , de l'ordre de 200 c.p.s.

| ECHANTILLONS | Cd $K_{\alpha}$<br>(c.p.s.) | Au $L_{\alpha}$<br>(c.p.s.) | Zn $K_{\alpha}$<br>(c.p.s.) |
|--------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| F 2          |                             |                             |                             |
| F 2-1        | 841                         | 12209                       | 5154                        |
| F 2-2        | 1385                        | 20677                       | 2864                        |
| F 2-3        | 1722                        | 24342                       | 1868                        |
| F 2-4        | 2126                        | 26586                       | 1100                        |
| F 2-5        | 2429                        | 28332                       | 726                         |
| F 2-6        | 2748                        | 28822                       | 455                         |
| F 2-7        | 3046                        | 29494                       | 313                         |
| F 2-8        | 3077                        | 29608                       | 289                         |
| F 2-9        | 3343                        | 29822                       | 232                         |

TABLEAU 24 - Série F 2 Au/Cu/Cd sur mallechort.

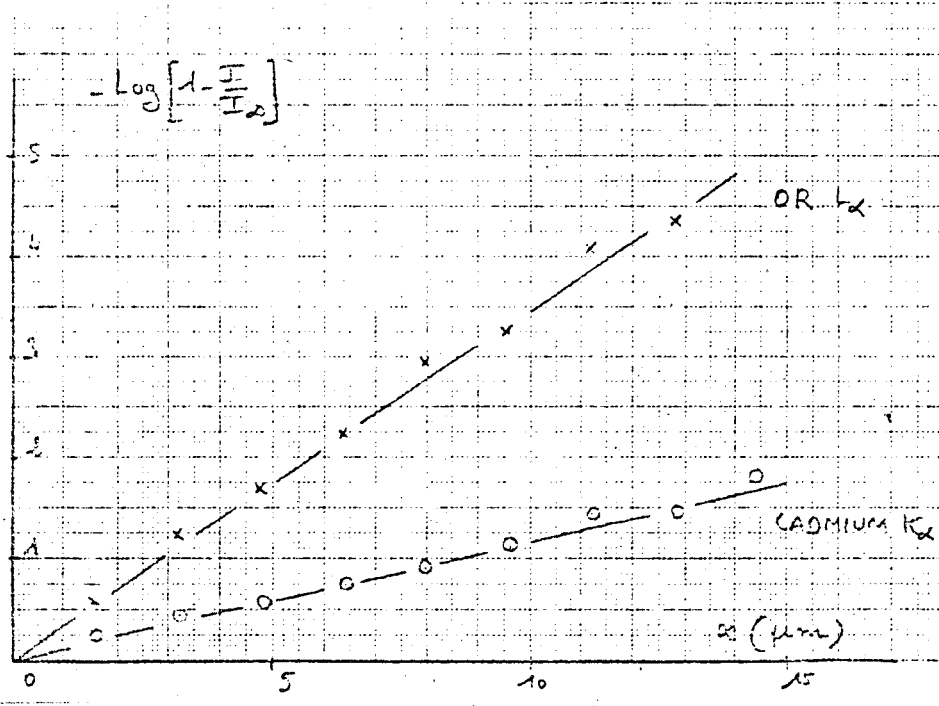


Figure 24 - Au/Cu/Cd sur MAILLECHORT.

Le coefficient de corrélation est un critère intéressant pour juger les résultats

LAITON  $\begin{cases} r_{Au} = 0,9880 \\ r_{Cd} = 0,9954 \end{cases}$

MAILLECHORT  $\begin{cases} r_{Au} = 0,9978 \\ r_{Cd} = 0,9961 \end{cases}$

Ceux-ci étant très proches de l'unité, la corrélation des points est excellente.

Les pentes de droites d'étalonnage permettent de comparer les mesures des deux séries.

LAITON  $\begin{cases} k_{Au} = 0,358 \mu m^{-1} \\ k_{Cd} = 0,111 \mu m^{-1} \end{cases}$

MAILLECHORT  $\begin{cases} k_{Au} = 0,351 \mu m^{-1} \\ k_{Cd} = 0,116 \mu m^{-1} \end{cases}$

Les valeurs correspondantes aux échantillons de laiton et de maillechort dorés sont très voisines. La nature du support ne joue donc aucun rôle dans ces mesures.

Les° essais sont effectués, rappelons-le, avec des plaquettes de dimensions 20 mm X 25 mm sur lesquelles le rayonnement X forme un impact de 3 mm de diamètre.

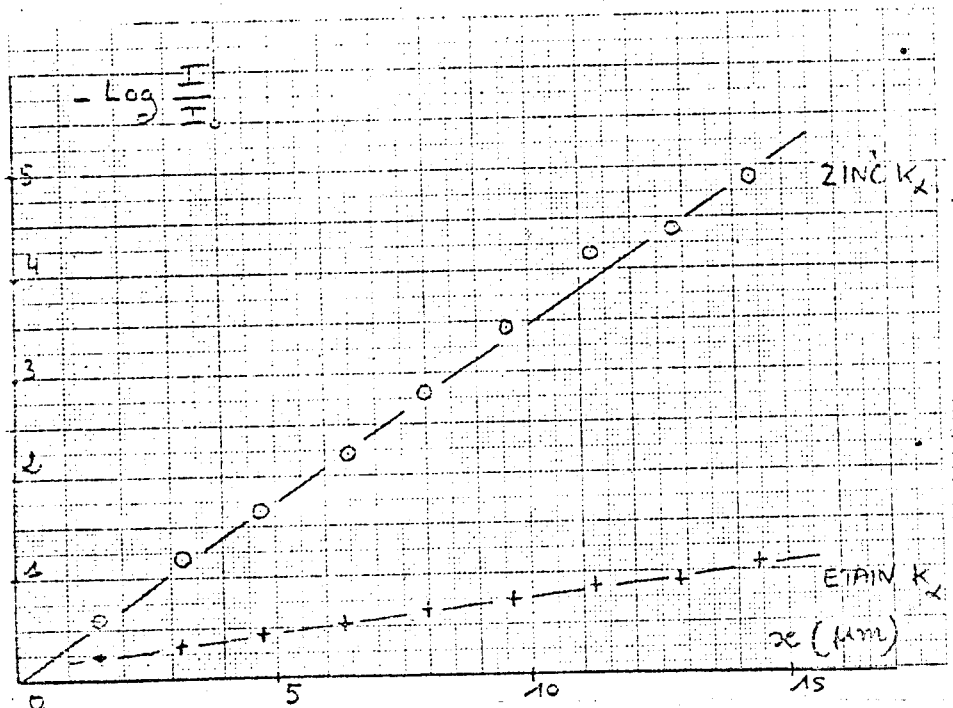


Figure 25 - Au/Cu/Cd sur laiton

Dans le cas des mesures sur les raies des éléments du support, on remarque également un alignement des points représentant  $\log Y = f(x)$ . Ceci est confirmé par les coefficients de corrélation.

|        |                                                                                   |             |                                                                                    |
|--------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| LAITON | $\left\{ \begin{array}{l} r_{Zn} = 0,9975 \\ r_{Sn} = 0,9953 \end{array} \right.$ | MAILLECHORT | $\left\{ \begin{array}{l} r_{Zn} = 0,09981 \\ r_{Ni} = 0,9964 \end{array} \right.$ |
|        |                                                                                   |             |                                                                                    |

Cette fois, on ne peut comparer que les pentes qui correspondent à Zn K<sub>α</sub>.

LAITON :  $k_{Zn} = 0,341 \mu\text{m}^{-1}$       MAILLECHORT :  $k_{Zn} = 0,342 \mu\text{m}^{-1}$

Les remarques sont les mêmes que précédemment : l'étalonnage des plaquettes de laiton doré est valable pour des mesures portant sur des plaquettes de maillechort doré et vice versa.



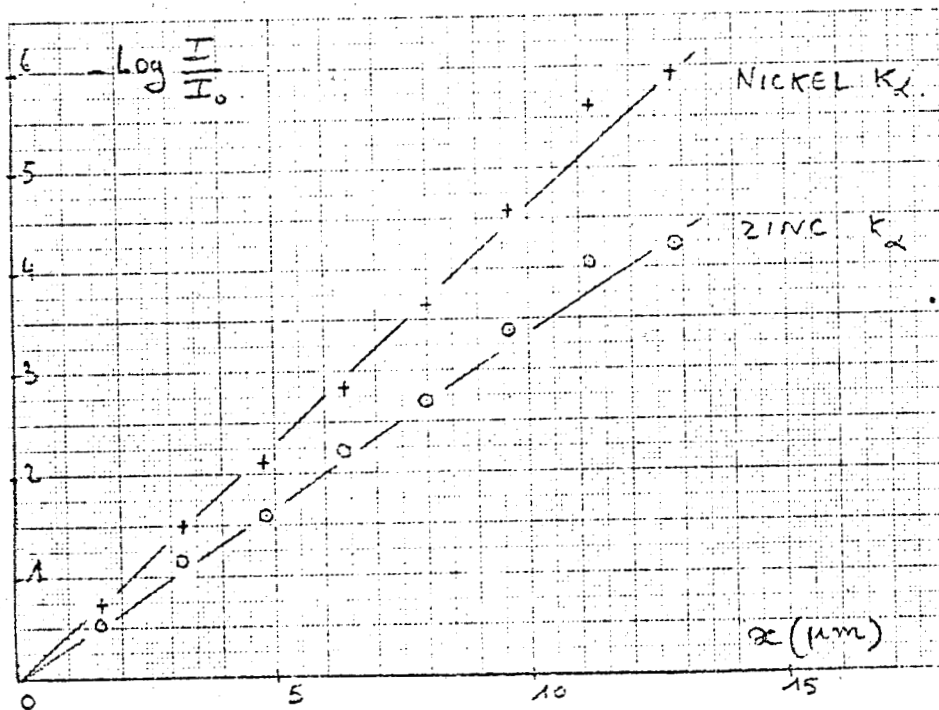


Figure 26 - Au/Cu/Cd sur MAILLECHORT

En observant ces quatre droites d'étalonnage, on peut apercevoir une légère dispersion des points situés dans le domaine d'épaisseurs allant de 10 à 15  $\mu\text{m}$ .

Le calcul d'erreur (cf. § 3,33) montre que l'erreur sur  $x$  est fonction de  $Y$ , selon la relation XIV. Celle-ci devient, lors d'une mesure sur un élément du métal de base, c'est-à-dire lorsque  $Y = \frac{I}{I_0}$

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{1}{\text{log } Y} \cdot \frac{\Delta I}{I}$$

Nous pouvons calculer l'erreur, sachant que  $\Delta I = 4$  c.p.s., ce qui correspond à la variation d'intensité observée lors des comptages en différents points de la plaquette. (Tableau 25).

| ECHANTILLONS | x<br>( $\mu\text{m}$ ) | $N_p - N_f$<br>(c.p.s) | Log Y | $\frac{\Delta x}{x}$<br>% |
|--------------|------------------------|------------------------|-------|---------------------------|
| F 2          |                        |                        |       |                           |
| F 2-1        | 1,6                    | 4980                   | 0,54  | 1,5                       |
| F 2-2        | 3,2                    | 2690                   | 1,15  | 1,3                       |
| F 2-3        | 4,8                    | 1700                   | 1,62  | 1,5                       |
| F 2-4        | 6,4                    | 930                    | 2,23  | 1,9                       |
| F 2-5        | 8,0                    | 560                    | 2,73  | 2,6                       |
| F 2-6        | 9,6                    | 290                    | 3,39  | 4,1                       |
| F 2-7        | 11,2                   | 140                    | 4,08  | 7,0                       |
| F 2-8        | 12,8                   | 120                    | 4,26  | 7,8                       |
| F 2-9        | 14,4                   | 60                     | 4,89  | 13,6                      |

TABLEAU 25 - Mesures avec Zn  $K_{\alpha}$

L'écart observé, dans le cas d'une mesure sur une raie d'un élément du support va croissant avec l'épaisseur du dépôt et varie de 1,5 à 8 % pour des épaisseurs de moins de 12  $\mu\text{m}$ . On approche ensuite de l'épaisseur infinie, où la mesure n'est plus applicable.

Dans le cas d'une mesure effectuée sur une raie d'un élément du revêtement, c'est-à-dire lorsque  $y = 1 - \frac{I}{I_{\infty}}$ , on obtient

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{1}{\log Y} \frac{\Delta I}{I_{\infty} - I}$$

que l'on peut calculer pour l'or en sachant que  $\Delta I \approx 40$  cps d'après des mesures à différents endroits de la plaque.

D'après le tableau qui suit, il est normal que les erreurs commises sur les épaisseurs mesurées avec Au  $L_{\alpha}$  (ou bien Cd  $K_{\alpha}$ ) soient fortes pour certains échantillons. Si I tend vers  $I_{\infty}$ ,  $\frac{\Delta x}{x}$  tend vers l'infini. (Tableau 26).

| ECHANTILLONS | X<br>( $\mu\text{m}$ ) | Log Y | $I_{\infty} - I$<br>(c.v.s.) | $\frac{\Delta x}{x}$<br>% |
|--------------|------------------------|-------|------------------------------|---------------------------|
| F 2          |                        |       |                              |                           |
| F 2-1        | 1,6                    | 0,53  | 17701                        | 4,2                       |
| F 2-2        | 3,2                    | 1,17  | 9163                         | 3,8                       |
| F 2-3        | 4,8                    | 1,67  | 5648                         | 4,2                       |
| F 2-4        | 6,4                    | 2,17  | 3414                         | 5,4                       |
| F 2-5        | 8,0                    | 2,89  | 1668                         | 8,2                       |
| F 2-6        | 9,6                    | 3,24  | 1178                         | 10,4                      |
| F 2-7        | 11,2                   | 4,08  | 506                          | 19,4                      |
| F 2-8        | 12,8                   | 4,34  | 392                          | 23,6                      |
| F 2-9        | 14,4                   | 5,13  | 178                          | 43,8                      |

TABLEAU 26 - Mesures avec Au  $L_{\alpha}$

Comme nous l'avions observé, une réelle imprécision sur x commence à apparaître au delà de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, où elle atteint les 10 %.

L'erreur augmente considérablement ensuite lorsque I tend vers  $I_{\infty}$ . La précision obtenue par les mesures est néanmoins satisfaisante jusqu'à 10  $\mu\text{m}$ . Les résultats figurent aux tableaux 27 et 28.

| ECHANTILLONS | X prévu<br>( $\mu\text{m}$ ) | Cd $K_{\alpha}$<br>( $\mu\text{m}$ ) | Au $L_{\alpha}$<br>( $\mu\text{m}$ ) | Zn $K_{\alpha}$<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|--------------|------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| F 1          |                              |                                      |                                      |                                      |
| F 1-1        | 1,6                          | 1,7                                  | 1,6                                  | 1,6                                  |
| F 1-2        | 3,2                          | 3,2                                  | 3,4                                  | 3,4                                  |
| F 1-3        | 4,8                          | 4,7                                  | 5,1                                  | 4,9                                  |
| F 1-4        | 6,4                          | 6,2                                  | 6,4                                  | 6,5                                  |
| F 1-5        | 8,0                          | 8,0                                  | 8,7                                  | 8,2                                  |
| F 1-6        | 9,6                          | 9,8                                  | 9,9                                  | 10,1                                 |
| F 1-7        | 11,2                         | 12,6                                 | 11,6                                 | 12,2                                 |
| F 1-8        | 12,8                         | 12,7                                 | 11,6                                 | 13,0                                 |
| F 1-9        | 14,4                         | 15,0                                 | 16,9                                 | 14,4                                 |

TABLEAU 27 - Série F 1 Au/Cu/Cd sur LAITON  
mesures avec étalonnage de même dépôts sur MAILLECHORT.

| ECHANTILLONS | x prévu<br>( $\mu\text{m}$ ) | Cd $K\alpha$<br>( $\mu\text{m}$ ) | Au $L\alpha$<br>( $\mu\text{m}$ ) | Zn $K\alpha$<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|--------------|------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| F 2          |                              |                                   |                                   |                                   |
| F 2-1        | 1,6                          | 1,6                               | 1,6                               | 1,6                               |
| F 2-2        | 3,2                          | 3,2                               | 3,3                               | 3,3                               |
| F 2-3        | 4,8                          | 4,6                               | 4,7                               | 4,7                               |
| F 2-4        | 6,4                          | 6,5                               | 6,3                               | 6,5                               |
| F 2-5        | 8,0                          | 8,0                               | 8,2                               | 8,0                               |
| F 2-6        | 9,6                          | 9,9                               | 9,0                               | 9,7                               |
| F 2-7        | 11,2                         | 12,5                              | 11,4                              | 11,6                              |
| F 2-8        | 12,8                         | 12,7                              | 12,0                              | 12,2                              |
| F 2-9        | 14,4                         | 15,5                              | 14,1                              | 14,0                              |

TABLEAU 28 - Série F 2 Au/Cu/Cd sur MAILLECHORT  
mesures avec étalonnage de mêmes dépôts sur LAITON.

Les erreurs expérimentales restent inférieures à 5 % pour des épaisseurs de moins de 10  $\mu\text{m}$ , et inférieures à 10 % pour des épaisseurs comprises entre 10 et 15  $\mu\text{m}$ . Les résultats montrent qu'il est possible de mesurer par les seules méthodes mettant en jeu le rayonnement X l'épaisseur des revêtements avec la même précision que celles données par les autres.

B - Mesures absolues.

La composition de l'alliage de revêtement est : Au 75 %, Cu 18 %, Cd 7 % ; la masse volumique mesurée expérimentalement est :  $\rho = 14,5 \text{ g/cm}^3$  ; les coefficients d'absorption sont obtenus à partir des valeurs de  $\mu$  tirées des tables.

|                                   | Cd $K\alpha$ | Au $L\alpha$ | Zn $K\alpha$ | Ni $K\alpha$ |
|-----------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| K ( $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ ) | 71           | 242          | 239          | 333          |

On applique la relation du § 3,33; les résultats de mesures d'épaisseur figurent dans les tableaux 29 et 30.

| ECHANTILLONS | x prévu<br>( $\mu\text{m}$ ) | Cd $K\alpha$<br>( $\mu\text{m}$ ) | Au $L\alpha$<br>( $\mu\text{m}$ ) | Zn $K\alpha$<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|--------------|------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| F 1          |                              |                                   |                                   |                                   |
| F 1-1        | 1,6                          | 1,7                               | 1,6                               | 1,6                               |
| F 1-2        | 3,2                          | 3,4                               | 3,4                               | 3,4                               |
| F 1-3        | 4,8                          | 4,8                               | 5,0                               | 4,7                               |
| F 1-4        | 6,4                          | 6,5                               | 6,2                               | 6,3                               |
| F 1-5        | 8,0                          | 8,5                               | 8,9                               | 8,0                               |
| F 1-6        | 9,6                          | 10,6                              | 9,7                               | 9,9                               |
| F 1-7        | 11,2                         | 13,4                              | 11,6                              | 12,0                              |
| F 1-8        | 12,8                         | 13,7                              | 12,5                              | 12,7                              |
| F 1-9        | 14,4                         | 16,4                              | 16,8                              | 14,1                              |

TABLEAU 29 - Série F 1 Au/Cu/Cd sur LAITON  
mesures d'épaisseurs par calcul.

| ECHANTILLONS | x prévu<br>( $\mu\text{m}$ ) | Cd $K\alpha$<br>( $\mu\text{m}$ ) | Au $L\alpha$<br>( $\mu\text{m}$ ) | Zn $K\alpha$<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|--------------|------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| F 2          |                              |                                   |                                   |                                   |
| F 2-1        | 1,6                          | 1,7                               | 1,6                               | 1,6                               |
| F 2-2        | 3,2                          | 3,5                               | 3,3                               | 3,3                               |
| F 2-3        | 4,8                          | 4,9                               | 4,8                               | 4,7                               |
| F 2-4        | 6,4                          | 6,8                               | 6,2                               | 6,4                               |
| F 2-5        | 8,0                          | 8,5                               | 8,0                               | 7,9                               |
| F 2-6        | 9,6                          | 10,7                              | 9,2                               | 9,8                               |
| F 2-7        | 11,2                         | 13,3                              | 11,6                              | 11,7                              |
| F 2-8        | 12,8                         | 13,9                              | 12,8                              | 12,3                              |
| F 2-9        | 14,4                         | 17,0                              | 14,6                              | 14,1                              |

TABLEAU 30 - Série F 2 Au/Cu/Cd sur MAILLECHORT  
mesures d'épaisseurs par calcul.

Contrairement aux résultats obtenus avec l'or pur, il n'y a pas d'écart systématique entre les valeurs mesurées par étalonnage et celles calculées ; elles coïncident toutes deux avec les valeurs prévues d'après les temps d'électrolyse et contrôlées par micrographie.

## VI-2-2- Dosage de l'or du revêtement.

Les mesures de  $x$  obtenues par étalonnage et celles déduites par calcul étant en bon accord, les valeurs de  $K$  sont suffisamment sûres pour que l'on puisse calculer  $I^\infty$  et appliquer la procédure définie précédemment. La teneur en or ainsi calculée varie entre 74 % et 77 % avec une moyenne de 75 %. (Tableaux 31 et 32).

Nous avons recherché une procédure plus simple, au niveau des calculs et non tributaires de témoins massifs.

On considère que dans tout revêtement d'or, peut écrire , .

$S$  étant la quantité d'or pur par unité de surface,

$K_0$  étant le coefficient d'extinction de Au  $L\alpha$  pour l'or pur =  $236 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ ,

$$\boxed{\text{Log } Y = - K_0 S} \quad (\text{XXI})$$

Ceci est vrai pour les dépôts d'or pur, puisque  $K_0 = \rho_0 \times$  (avec  $\rho_0 = 19,32 \text{ g/cm}^3$ ), mais ceci est vrai également lorsque l'or pur est divisé ( $\rho \neq \rho_0$ ) et mêlé à du mylar, comme nous l'a montré l'expérience réalisée avec des empilements de feuilles de mylar dorées.

Dans le cas d'un alliage, nous pouvons écrire que la quantité d'or pur est liée à la teneur en or, si bien qu'à épaisseur constante,  $\log Y$  est proportionnel au titre en or.

Comme les deux paramètres, titre en or et épaisseur, agissent l'un sur l'autre, des abaques permettent de traduire la correspondance entre titre en or et épaisseur (fig. 27).

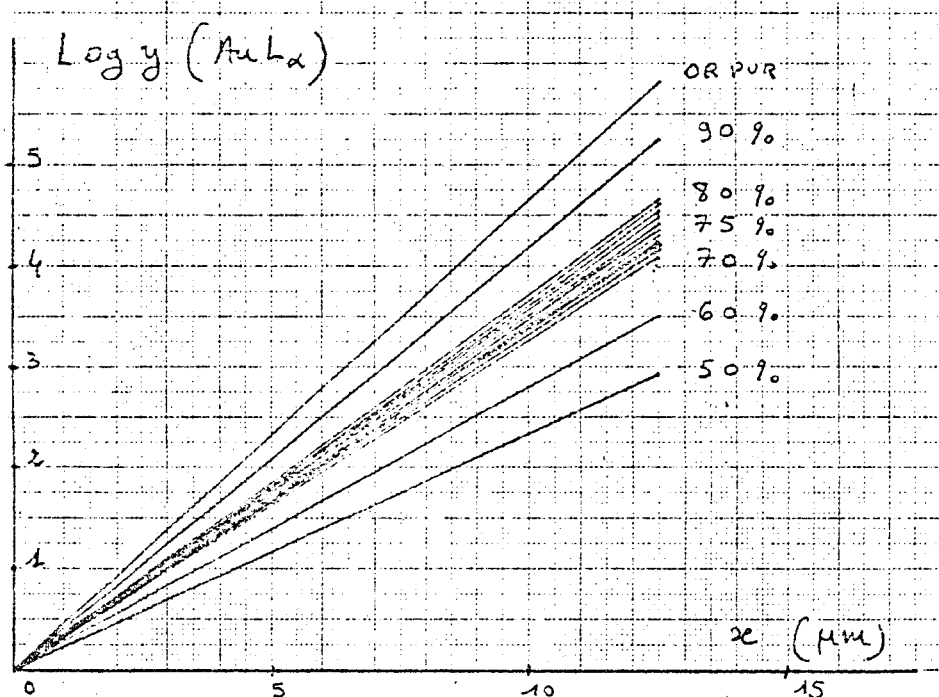


Figure 27 - Concentrations/Epaisseurs

Comme nous l'indiquent les abaques, une variation de 10 millièmes de la teneur en or induit une erreur de 0,2 % pour la mesure d'épaisseur. C'est ce que nous avait fait prévoir le calcul d'erreur. L'écart en est assez faible. Inversement, une imprécision de 0,2 % sur l'épaisseur d'or se traduit par une erreur de 10 millièmes sur le titre en or, ce qui n'est pas négligeable. Comme  $x$  augmente avec l'épaisseur, on ne peut pas espérer obtenir une très grande précision sur la mesure du titre en or.

Le dosage de l'or de l'alliage de revêtement s'opère avec la raie Au  $L_{\alpha}$ , après mesure de l'épaisseur au moyen d'une autre raie, la raie Zn  $K_{\alpha}$  par exemple. Il est réalisé de deux manières, soit par le calcul à l'aide d'un étalon d'épaisseur infini, soit graphiquement selon la méthode indiquée. La précision est calculée au moyen de calcul d'erreur du paragraphe 3. Les résultats sont rassemblés aux tableaux 31 et 32.

| ECHANTILLONS<br>F 1 | Log Y<br>( Au L $\alpha$ ) | Titre en<br>or par<br>calcul % | Titre en<br>or |
|---------------------|----------------------------|--------------------------------|----------------|
| F 1-1               | 0,55                       | 74                             | 75             |
| F 1-2               | 1,18                       | 75                             | 77             |
| F 1-3               | 1,76                       | 77                             | 77             |
| F 1-4               | 2,17                       | 75                             | 73             |
| F 1-5               | 3,13                       | 76                             | 78             |
| F 1-6               | 3,41                       | 75                             | 73             |

TABLEAU 31 - Série F 1 Au/Cu/Cd sur LAITON

Les résultats ne sont exprimés qu'avec deux chiffres significatifs, ce qui nous suffit dans le cas des revêtements d'or.

| ECHANTILLONS<br>F 2 | Log Y | Titre en<br>or par<br>calcul % | Titre en<br>or |
|---------------------|-------|--------------------------------|----------------|
| F 2-1               | 0,53  | 73                             | 75             |
| F 2-2               | 1,17  | 75                             | 75             |
| F 2-3               | 1,67  | 75                             | 77             |
| F 2-4               | 2,17  | 75                             | 74             |
| F 2-5               | 2,89  | 74                             | 77             |
| F 2-6               | 3,24  | 73                             | 73             |

TABLEAU 32 - Série F 2 Au/Cu/Cd sur MAILLECHORT

Le titre en or coïncide avec le titre obtenu par calcul. On trouve en moyenne  $C = 75 \% \pm 2 \%$  ; ce qui correspond à la teneur nominale.

Cependant, la précision est assez peu satisfaisante comparativement à ce que nous avons obtenu avec l'or massif.

Elle est par contre comparable à celle donnée par la méthode gravimétrique.



En effet, un prélèvement de superficie de  $1 \text{ cm}^2$  représente une quantité de  $0,35 \text{ mg}$  par  $\mu\text{m}$ . En utilisant la balance de précision à  $0,1 \text{ mg}$ , la précision n'est pas meilleure par gravimétrie, surtout dans le cas de dépôts minces.

### 6,3) Revêtements plaqués-laminés Au/Ag/Cu

#### 6,3I - Mesures d'épaisseurs

##### A) Utilisation d'étalons

Suivant la même procédure établie, on utilise une gamme étalon de plaqués-or sur laiton pour mesurer les épaisseurs des revêtements sur MAILLECHORT.

Seuls les points correspondant à  $\text{Ag } K_{\alpha}$  sont alignés (figure 28)

Les points correspondant aux autres raies de fluorescence ont une très mauvaise corrélation.

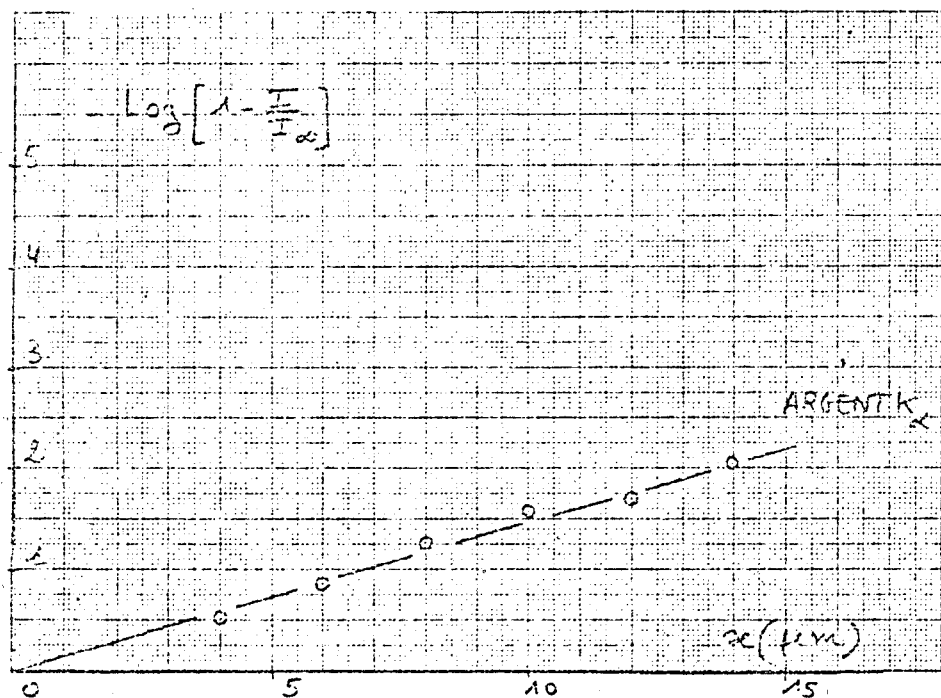


FIGURE 28 : DEPOT LAMINE Au/Ag/Cu SUR LAITON

Nous obtenons comme résultats, avec une plaquette de maillechort recouverte de  $9 \mu\text{m}$  par placage, une seule mesure exacte :  $9,2 \mu\text{m}$ , celle avec  $\text{Ag}K_{\alpha}$ . Avec les autres raies, les erreurs atteignant  $20 \%$  ; ce sont des erreurs par excès.

B) Mesures absolues

Comme précédemment, on applique la relation logarithmique en sachant que :

$$\rho = 15,40 \text{ g/cm}^3$$

et après avoir calculé K en fonction des valeurs de  $\mu$  tirées des tables :

|                                   | Ag $K_{\alpha}$ | Au $L_{\alpha}$ | Zn $K_{\alpha}$ | Ni $K_{\alpha}$ |
|-----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| K ( $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ ) | 92              | 229             | 250             | 347             |

On confirme les observations faites lors des étalonnages, à savoir que les résultats sont aberrants lorsque l'on travaille avec les longueurs d'onde de Au  $L_{\alpha}$ , Zn  $K_{\alpha}$  et Ni  $K_{\alpha}$ . Par contre avec Ag  $K_{\alpha}$ , les résultats obtenus sont bien meilleurs.

Nous les présentons au tableau 33

| ECHANTILLONS | x prévu<br>( $\mu\text{m}$ ) | x calculé<br>avec Ag $K_{\alpha}$<br>( $\mu\text{m}$ ) | Différence<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|--------------|------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------|
| G 1          |                              |                                                        |                                 |
| G 1-1        | 4,0                          | 3,7                                                    | - 0,3                           |
| G 1-2        | 6,0                          | 6,1                                                    | + 0,1                           |
| G 1-3        | 8,0                          | 8,8                                                    | + 0,8                           |
| G 1-4        | 10,0                         | 11,3                                                   | + 1,3                           |
| G 1-5        | 12,0                         | 11,9                                                   | - 0,1                           |
| G 1-6        | 14,0                         | 14,3                                                   | + 0,3                           |
| G 1-7        | 16,0                         | 16,7                                                   | + 0,7                           |

TABLEAU 33 : dépôts laminés Au/Ag/Cu sur laiton

L'écart moyen quadratique est de 0,5  $\mu\text{m}$  et la précision relative est inférieure à 10 %.

Dans le cas de la plaquette recouverte de 9  $\mu\text{m}$  d'or, nous retrouvons des résultats aberrants avec la plupart des raies.

$$( \text{ Au } L\alpha ) x = 8,4 \mu\text{m}$$

$$( \text{ Zn } K\alpha ) x = 6,8 \mu\text{m}$$

$$( \text{ Ni } K\alpha ) x = 10,2 \mu\text{m}$$

$$( \text{ Ag } K\alpha ) x = 9,6 \mu\text{m}$$

mais l'épaisseur mesurée avec Ag K $\alpha$  est exacte.

Comme Ag K $\alpha$  possède une forte énergie, les photons X correspondants pénètrent profondément dans l'or : l'épaisseur infinie est de 48  $\mu\text{m}$  dans l'alliage Au (750)/Ag/Cu (Cf. § 3,12).

L'épaisseur des revêtements plaqués-or laminés, en général assez élevée, est donc quand même mesurable par fluorescence X.

#### VI-4 - Conclusions.

Nos essais sur les métaux plaqués ou dorés nous permettent de dire que les épaisseurs d'or sont mesurables par fluorescence X, avec une précision correcte jusqu'aux 2/3 environ des épaisseurs infinies, que la composition est vérifiable par diffraction, et que, dans le cas des dépôts électrolytiques d'alliages, les titres en or peuvent être calculés avec une précision suffisante.

Il reste à étudier pourquoi il existe un cas particulier, celui du plaqué-laminé, où les analyses avec Au L $\alpha$  ne sont pas satisfaisantes.

-o0o-

## CHAPITRE VII - DIFFUSION

Les résultats précédents des mesures d'épaisseurs, de revêtement d'or par fluorescence X montrent, d'une manière générale, une concordance dans la limite des 10 % admise. Cependant, les valeurs obtenues dans quelques cas sont peu satisfaisantes, comme c'est le cas avec les plaqués-laminés. Les écarts observés et l'imprécision obtenue dans les mesures d'épaisseurs pourraient être en relation avec les procédés de dépôts du revêtement qui peuvent favoriser plus ou moins la diffusion des métaux. Les généralités à ce sujet sont résumées par GUIRALDENC (23). Deux causes d'erreurs peuvent être envisagées, soit la diffusion dans le couple or/métal cuivreux, soit la diffusion superficielle dans l'or. Dans le cas des pièces d'or, analysées par TOUSSET (24) et BARRANDON (25), des écarts de 10 % entre les titres en or déterminés par fluorescence X (en surface) et ceux déterminés par activation de neutrons (à l'intérieur) peuvent sans doute être attribués à cette diffusion superficielle, accentuée, pour ces monnaies antiques, par le temps.

Ceci expliquerait les divergences entre les résultats donnés par les méthodes, certaines mesures étant dépendantes de la migration effective, d'autres déterminations n'étant pas affectées : cas des mesures sur Ag  $K_{\alpha}$  et Au  $L_{\alpha}$ , avec les plaqués-laminés, l'une étant en corrélation avec les autres méthodes et pas l'autre. Enfin l'état de planéité du support entraîne une autre cause d'erreurs et une "non homogénéité" se répercute en donnant des variations dans l'épaisseur. Ces inconvénients proviennent, selon les procédés de fabrication, soit de l'agitation des bains d'électrolyse, soit des traitements mécaniques. On peut localiser les défauts d'épaisseurs, mais il est difficile de mettre en évidence des variations de concentrations.

Nous avons cherché à vérifier ces possibilités.

VII-1 - PHENOMENES DE DIFFUSION

VII-1-1- Loi de Fick.

En considérant que la diffusion se produise suivant une seule direction, dans un système binaire monophasé porté à température et pression constantes, la quantité de substance diffusante qui passe par unité de temps à travers l'unité de surface d'un plan perpendiculaire à la direction de diffusion est proportionnelle au gradient de concentration de la surface diffusante.

$$J = - D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{1ère loi de FICK}) \quad (\text{XXII})$$

En fonction du temps, on obtient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{2ème loi de FICK}) \quad (\text{XXIII})$$

Cette équation admet pour solution, en supposant que D soit constant, et qu'il y ait diffusion en phase homogène :

$$C = \frac{s}{\sqrt{\pi x^2 D T}} \exp - \frac{x^2}{4 D T} \quad (\text{XXIV})$$

avec s = quantité de substance diffusant par unité de surface

X = distance à partir de plan initial

C = concentration à la distance x

Si les métaux ont des coefficients de diffusion assez voisins, C = f(x) peut être représenté par la figure 29. La courbe que l'on a tracée schématise aussi les profils de diffusion visibles sur les photos qui suivent (Fig. 30 à 33).

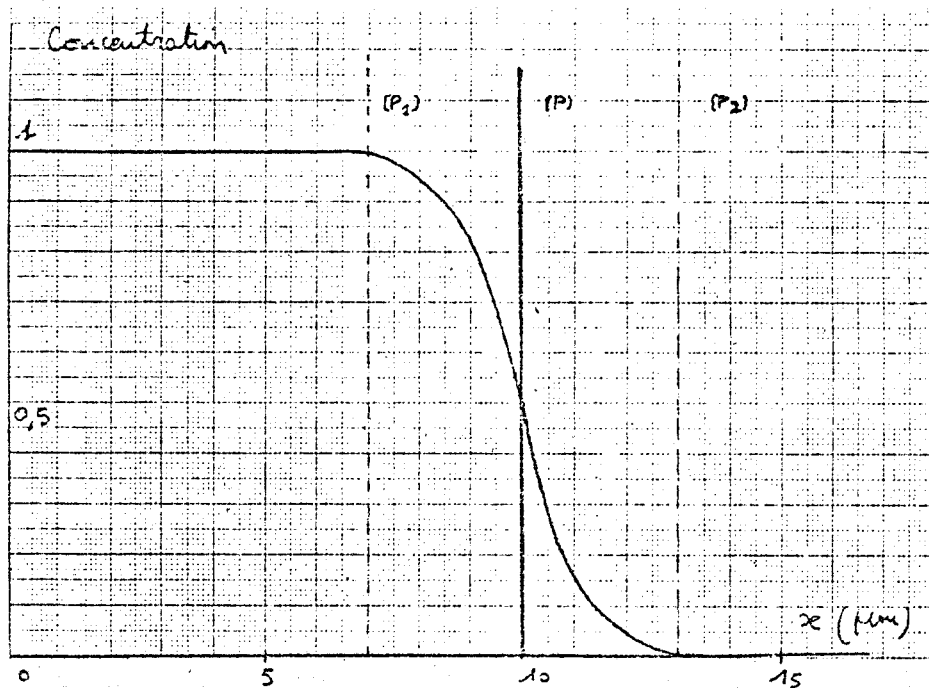


Figure 29 - Diffusion.

Le plan initial de séparation étant le plan (P), les concentrations varient entre les plans  $P_1$  et  $P_2$  et la diffusion se produit entre ces deux limites extrêmes.

Dans l'exemple de la figure 29, pour un revêtement de  $10 \mu\text{m}$  la zone de diffusion  $P_1 P_2$  est de  $6 \mu\text{m}$ .

A noter que, suivant l'expression  $c = f(x)$ , D et T étant au dénominateur, plus ces paramètres seront élevés et plus la zone de diffusion sera grande.

Le coefficient de diffusion varie en fonction de la température suivant la loi.

$$D = D_0 \exp - \frac{Q}{RT} \quad (\text{XXV})$$

où  $D_0$  est un facteur préexponentiel et  $Q$  une énergie d'activation. Nous pouvons tirer trois conclusions :

- plus  $D_0$  est élevé, plus le métal diffuse à froid
- plus  $Q$  est élevé moins le métal diffuse à chaud
- plus  $T$  est élevé, plus les métaux diffusent entre eux.

Si les deux métaux du couple de diffusion n'ont pas le même coefficient  $D$ , les flux de diffusion sont alors différents et l'un des deux métaux envahit l'autre. Il s'ensuit que les deux gradients ne sont pas centrés sur l'interface initial mais déportés d'un côté. L'un des deux réseaux devient lacunaire puisque les atomes de l'autre partie du couple n'a pas eu le temps de venir occuper des sites de ce réseau. Ce phénomène a été mis en évidence sur différents couples de diffusion par KIRKENDALL (24).

Compte tenu du phénomène de diffusion, et notamment de l'effet KIRKENDALL, qui se traduit par un décalage du point E (teneur en or = la moitié de la teneur initiale), il est important de savoir à quoi correspondent les mesures par fluorescence x.

#### VII-1-2- Cas de l'or

Nous avons relevé dans les ouvrages de CHAUDRON (27) et SMITCHELLS (28), les valeurs de  $D_0$  et de  $Q$  correspondant uniquement à l'or et aux éléments d'alliage possédant le même système de cristallisation  $O_h^5$ , cubique à faces centrées.

|        | $D_0$ (cm <sup>2</sup> /s) | Q (Kcal/môle) |
|--------|----------------------------|---------------|
| OR     | 0,09                       | 41,7          |
| CUIVRE | 0,20                       | 47,1          |
| ARGENT | 0,40                       | 44,1          |
| NICKEL | 1,30                       | 66,8          |

TABLEAU 34

Ce tableau indique que l'or possède une assez faible énergie d'activation vis à vis des autres éléments. L'élévation de température favorise donc la diffusion de l'or vers les autres métaux. Il montre aussi que le nickel possède une énergie d'activation beaucoup plus élevée qu'à les autres éléments. Ce qui explique l'emploi du nickel comme sous-couche favorisant l'accrochage du revêtement et son action en tant que "barrière de diffusion".

A froid le flux de diffusion est inversé, mais il est beaucoup plus lent car  $\text{Log } D_0$  est insignifiant vis à vis de  $\frac{Q}{RT}$ .

#### VII-2- ANALYSE A LA MICROSONDE ELECTRONIQUE

Les plaquettes métalliques recouvertes de 8 à 10  $\mu$ m d'or (Tableau 35) ont été enrobées de résine, sciées et examinées sur la tranche à la microsonde de Castaing. L'impact du faisceau d'électrons couvre une surface de  $1 \mu\text{m}^2$  environ. Nous avons photographié l'image de la rétrodiffusion des électrons secondaires et enregistré les intensités des raies de fluorescence des éléments majeurs : Au  $M\alpha$ , Cu  $K\alpha$  et Ni  $K\alpha$ . Sur les photos, un centimètre représente environ 2  $\mu$ m (Fig. 30, 31, 32, 33, et 34 (a) ).

VII-2-1 - Dépôts électrolytiques d'or pur sur métaux purs.

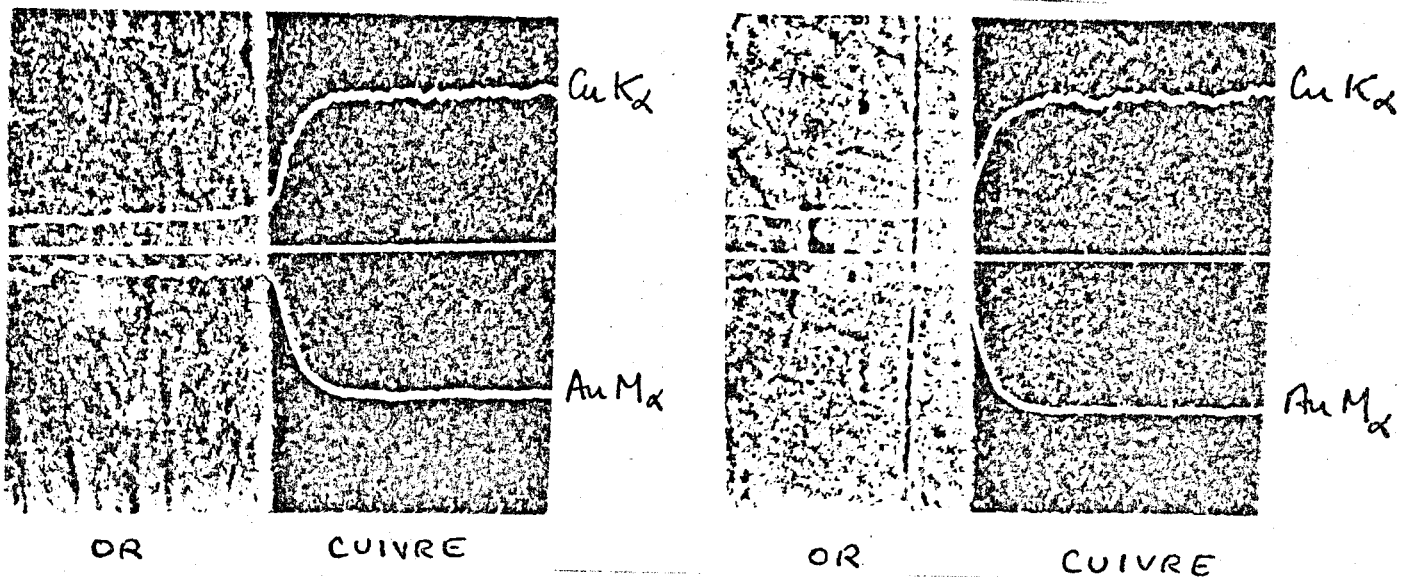


Figure 30 - Dépôts électrolytiques or pur/cuivre pur

Sur les photos de la figure 30, la séparation entre Au et Cu est très nette, elle est obtenue par l'image des électrons secondaires, elle correspond au plan (P) des photos de la figure 29. Cependant, il n'y a pas de discontinuité dans les concentrations en or et en cuivre. La zone de diffusion indiquée par les enregistrements de  $\text{Cu K}\alpha$  et  $\text{Au M}\alpha$  a une longueur de  $2\ \mu\text{m}$ .

On remarque que les profils de diffusion sont décalés d'environ  $1\ \mu\text{m}$  vers le cuivre.

On reconnaît très bien sur ces photos l'effet KIRKENDALL (24) c'est-à-dire qu'il y a décalage du profil de diffusion vers le métal qui migre le moins vite. Il paraît encore plus accentué sur la figure 31, avec le nickel.

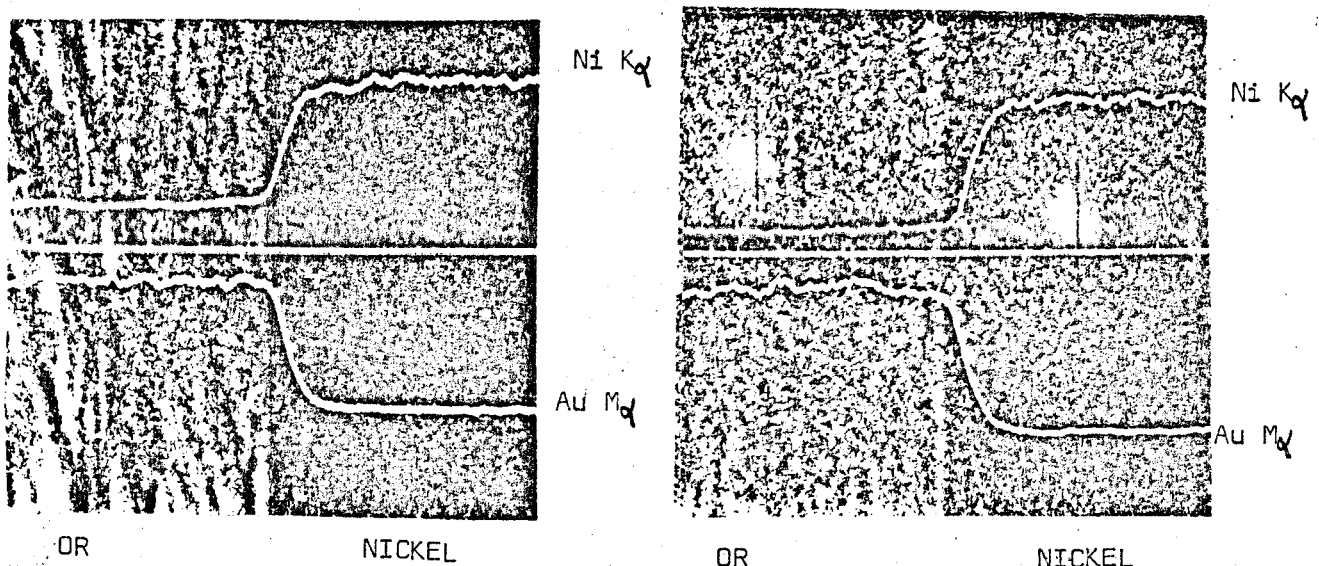


Figure 31 - Dépôts électrolytiques or pur/nickel pur



### VII-2-2- Dépôts électrolytiques d'alliages sur alliages.

A la figure 32, le plan de séparation (P) est toujours aussi net, mais l'espace de diffusion est plus réduit, de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$ , ce qui correspond au pouvoir de résolution de la sonde. La diffusion est très faible pour ces échantillons.

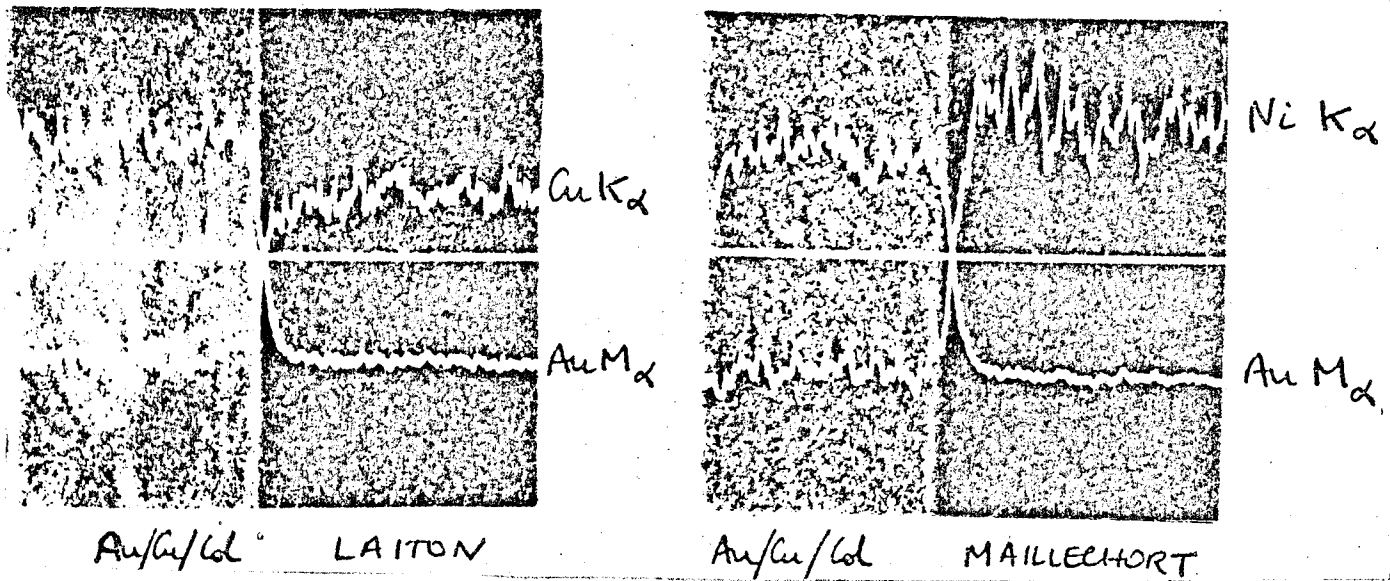


Figure 32. - Dépôts électrolytiques

Cela provient sans doute, du procédé de fabrication. Dans le cas des dépôts électrolytiques, comme on peut régler la température de l'électrolyse de  $20^\circ\text{C}$  à  $80^\circ\text{C}$ , la diffusion peut varier suivant ce paramètre.

### VII-2-2- Dépôts laminés d'alliages sur alliages

La zone de diffusion visible à la microsonde atteint  $4 \mu\text{m}$ , ce qui est beaucoup plus élevé que dans le cas des dépôts électrolytiques. Le plaqué-laminé est obtenu, rappelons-le, à partir de deux lingots d'alliages d'or et de cuivre pressés l'un sur l'autre vers  $400^\circ\text{C}$  laminés plusieurs fois à froid et recuits à chaque passe de laminage. L'adhérence du dépôt d'or est tout à fait remarquable, elle est comparable à celle obtenue par la soudure.

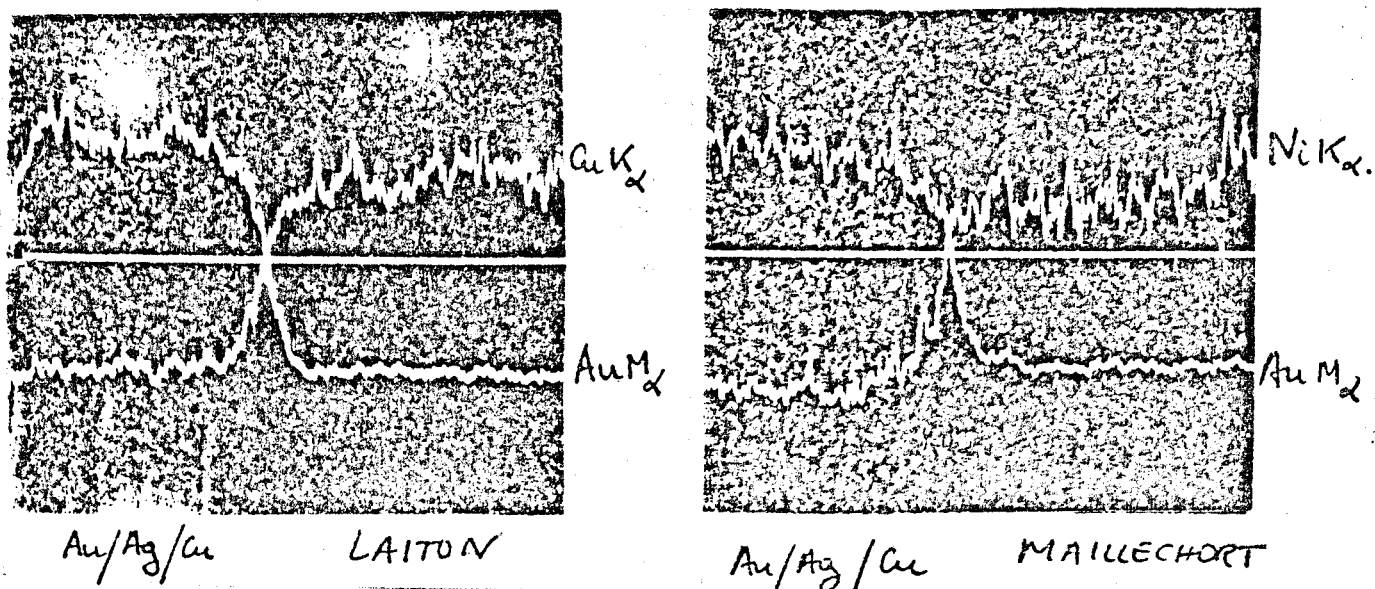


Figure 33 Dépôts laminés

Il est donc certain que les traitements thermiques favorisent la diffusion.

Sur les photos de la figure 33, le plan (P) séparant les deux métaux n'apparaît plus nettement en raison de la diffusion.

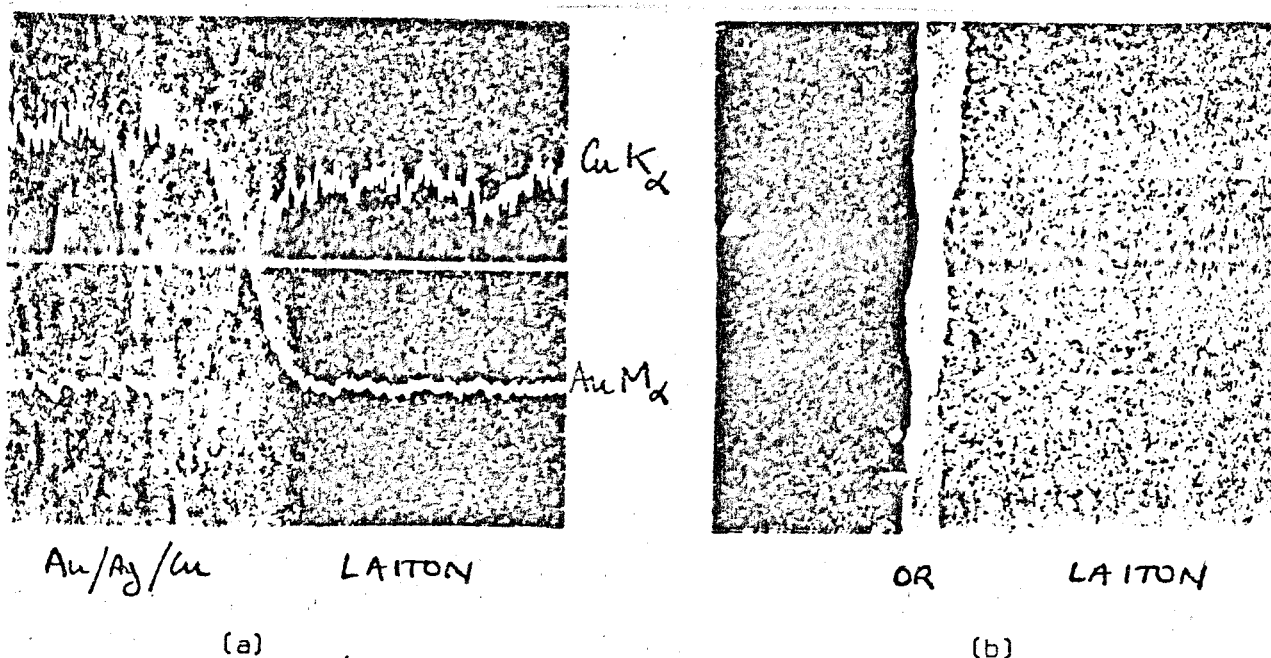


Figure 34 - Dépôts laminés

La limite entre l'or et le laiton est visible au grossissement 4000 (photo 34 b), mais on ne peut plus considérer qu'il s'agit d'un plan. La couche d'or vue au grossissement 800 (Photo 34 b), présente de fortes irrég-

gularités d'épaisseurs : la surface de contact entre les deux métaux n'est pas du tout plane, sa trace dans le plan de coupe n'est pas rectiligne. On peut évaluer les variations d'épaisseurs relatives au microscope optique en observant des dépôts assez épais ( $20\ \mu\text{m}$ ) et on peut mettre en évidence un aspect différent de celui des dépôts électrolytiques (fig. 35) ; le grossissement est de 200

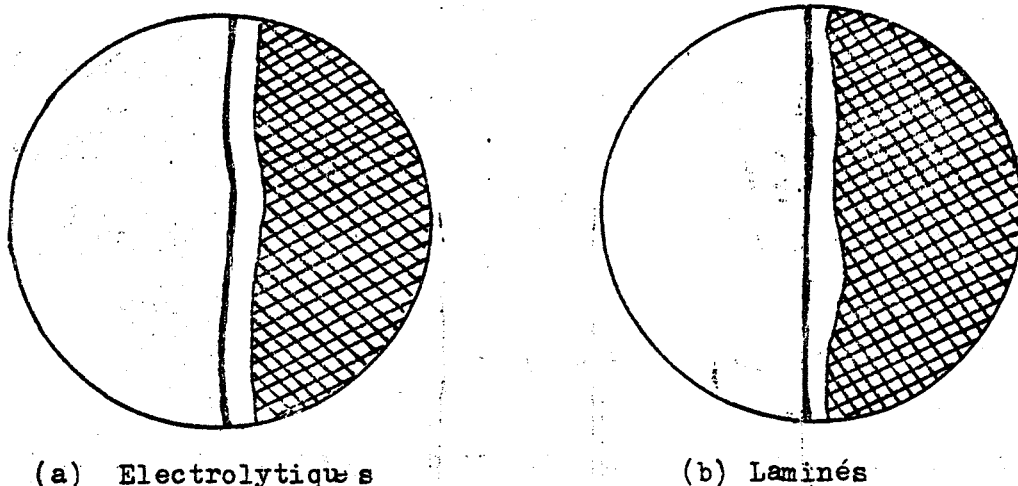


Figure 35 - Dépôts d'or vus au microscope métallographique

Cela consiste à un examen métallographique classique. Les échantillons sont enrobés dans de la résine, polis et traités par  $\text{HNO}_3$  dilué de moitié. L'or est inattaqué tandis que le laiton devient noir et laisse apparaître des grains (en hachures sur le schéma).

Les dépôts électrolytiques épousent la forme du support, très quelconque. La variation d'épaisseur reste inférieure à 10 %. En revanche les dépôts laminés ont une surface externe assez plane, mais les variations d'épaisseurs atteignent 30 % par rapport à l'épaisseur nominale, ce qui confirme l'observation au microscope électronique (photo 34 b). Les épaisseurs d'or varient de 15 à  $25\ \mu\text{m}$ .

### VII-3- SIGNIFICATION DE L'ERREUR MESUREE

L'étude par la microsonde de Castaing montre, surtout dans le cas de dépôts électrolytiques d'or allié, qu'il existe une incertitude sur l'épaisseur du revêtement d'or, en raison de la difficulté d'indiquer où se situe exactement la séparation des deux métaux et qu'il est nécessaire de préciser la notion d'épaisseur.

Pour confirmer l'hypothèse de la diffusion et de la migration des métaux, nous avons vérifié directement l'épaisseur du revêtement. Nous avons attaqué à l'acide nitrique  $d = 1,32$  des rondelles de 12 cm de diamètre prélevées sur les échantillons examinées à la microsonde et nous avons mesuré les épaisseurs d'or au palmer. Les résultats sont rassemblés au tableau 35.



| DEPOTS              | SUPPORTS    | x prévu<br>( $\mu\text{m}$ ) | x par<br>fluc. X<br>( $\mu\text{m}$ ) | x au<br>palmer<br>( $\mu\text{m}$ ) | aspect de<br>l'interface |
|---------------------|-------------|------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| Or pur              | Cu pur      | 9,7                          | 9,0                                   | 10,5                                | brillant                 |
| electroly-<br>tique | Ni pur      | 10,0                         | 9,9                                   | 11,0                                | brillant                 |
| Au/Cu/Cd            | laiton      | 9,6                          | 9,7                                   | 10,0                                | brillant                 |
| électroly-<br>tique | maillechort | 9,6                          | 9,2                                   | 10,0                                | brillant                 |
| Au/Ag/Cu            | laiton      | 8,0                          | 8,8                                   | 16,0                                | marron                   |
| laminé              | maillechort | 9,0                          | 9,6                                   | 14,0                                | noir                     |

TABEAU 35

La diffusion est beaucoup plus nette dans le cas des dépôts laminés : d'une part, l'interface marron ou noir prouve qu'il y a eu mélange de l'or et du cuivre, d'autre part, les mesures au palmer montrent que la zone de diffusion est beaucoup plus importante que celle observée à la microsonde et s'étend bien au-delà des  $4\mu\text{m}$  apparents.

Le fait que, dans le plaqué-laminé, l'épaisseur mesurée après attaque nitrique ait une valeur double de l'épaisseur nominale paraît surprenant. En réalité, cela se conçoit si la quantité d'or constante et si le volume occupé par l'or augmente en raison de la diffusion.

D'après les manipulations effectuées lors des dosages d'or par coupellation, nous savons que l'or garde sa cohésion dans  $\text{HNO}_3$  si sa teneur est égale à 25 %, ce qui correspond à 18 atomes d'or pour cent. Le métal, de couleur marron, possède  $3,3 \text{ g/cm}^3$  d'or, le reste étant des lacunes (qui le rendent d'ailleurs très fragile).

Considérons une tranche de revêtement  $dx$  en or allié à l'argent, et au cuivre 750/125/125 contenant  $11,6 \text{ g/cm}^3$  d'or ; son épaisseur est multipliée par 3,5 dans le cas où le gradient de concentration abaisse le titre en or à 25 % et ne laisse plus que  $3,3 \text{ g/cm}^3$  d'or.

L'augmentation d'épaisseur du revêtement peut ainsi devenir considérable et atteindre près de 100 %, comme le montre le schéma de la figure 36.

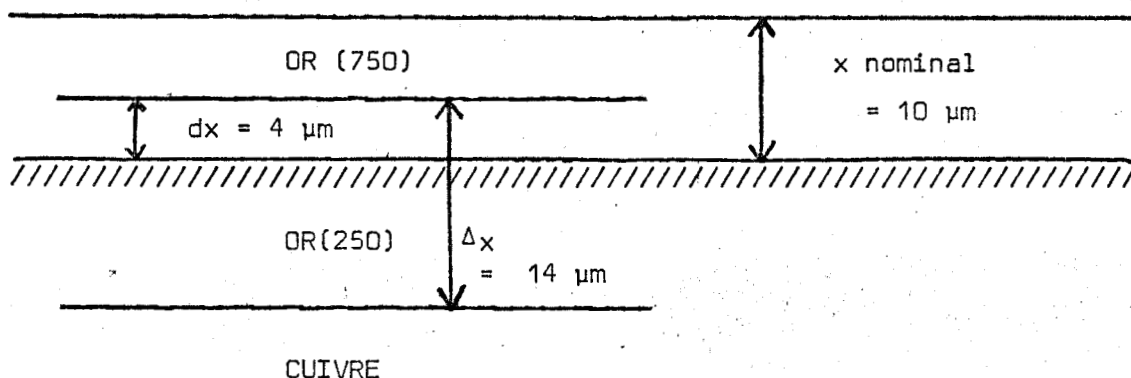


Figure 36 - Diffusion

Bien sûr, c'est une interprétation qui ne correspond pas exactement à la réalité, mais comme il n'est pas possible d'exprimer effectivement le gradient de concentration, seul ce schéma permet d'expliquer la diffusion dans les plaqués-laminés.

Nous pensons que ces variations de volume et de concentration sont aléatoires et que la limite or/support observée au microscope et à la microsonde correspond à une teneur en or de l'ordre de 50 % qui est très fluctuante.

L'épaisseur "réelle" est difficile à définir puisque nous devons choisir entre l'épaisseur nominale, l'épaisseur au niveau de concentration

50 % ou l'épaisseur restant après dissolution du support.

Ces derniers essais indiquent que les mesures par fluorescence X sont les plus valables car elles sont indépendantes de l'effet Kirkendall et de la diffusion.

VII-4- CAUSES D'ERREURS SUR LA COMPOSITION

VII-4-1- *Or massif.*

Un élément de l'alliage peut subir une diffusion superficielle du fait des différences de températures au refroidissement, entre la surface et l'intérieur de l'alliage. Nous avons constaté cet effet particulier de la diffusion avec l'or par l'analyse d'alliages bruts de fabrication, c'est-à-dire des métaux n'ayant pas subi de traitement de surface à la suite des traitements thermiques habituels. (Tableau 36).

| TENEURS NOMINALES |      |      | RESULTATS PAR FLUORESCENCE X |      |      |
|-------------------|------|------|------------------------------|------|------|
| AU ‰              | Ag ‰ | Cu ‰ | Au ‰                         | Ag ‰ | Cu ‰ |
| 751               | 125  | 124  | 805                          | 129  | 51   |
| 751               | 60   | 189  | 771                          | 64   | 165  |
| 751               | 160  | 89   | 772                          | 153  | 64   |
| 751               | 20   | 229  | 848                          | 22   | 126  |
| 751               | 249  | 0    | 770                          | 248  | 0    |
| 753               | 125  | 122  | 804                          | 122  | 84   |

TABLEAU 36

Les teneurs en or sont très fortes, les teneurs en argent sont correctes et toutes les teneurs en cuivre sont faibles.

Après fusion rapide et polissage, toutes les teneurs correspondent aux valeurs nominales (il s'agit des alliages étalons de la série C, tableau 10).

Puisque l'or possède à chaud le coefficient de diffusion le plus élevé des trois éléments, il migre vers la surface et le cuivre diffuse dans l'autre sens pour compenser ce transfert. L'argent, ayant une valeur de  $Q$  intermédiaire, reste immobile.

On peut ajouter que tous les matériaux, dont l'ouvrison s'effectue à chaud, prennent une teinte caractéristique d'or à basse teneur en cuivre, très jaune. Un polissage assez intense est nécessaire pour retrouver la couleur jaune-rose normale.

C'est ainsi qu'un objet façonné par le procédé à la cire fondue et présenté à l'état brut assez jaune en surface a titré 783 millièmes d'or au premier examen par fluorescence X, 763 % après un premier polissage, 753 % au suivant, et 751 % par coupellation sur un prélèvement.

Les analyses d'objets travaillés en surface, tels que des fonds de montre par exemple, ne présentent pas ce type d'erreur systématique. Pour les dosages d'or par fluorescence X il est nécessaire soit de bien décaper la surface, soit d'homogénéiser l'alliage par fusion ou d'autres procédés de métallurgie (corroyage).

#### VII-4-2- Revêtement d'or

Dans le cas des alliages dorés par voie électrolytique les causes d'erreurs sont très faibles. Par contre, en ce qui concerne les plaqués-or, le phénomène de diffusion superficielle fausse totalement le titre en or. La raie Ag  $K\alpha$  peut être utilisée pour la mesure de l'épaisseur car l'argent ne subit pas ce phénomène, tandis que la raie Au  $L\alpha$  ne peut pas servir car son intensité est plus forte que prévu.

Comme pour l'or massif, la surface s'enrichit en or au détriment

du cuivre lors des recuits successifs après les laminages à froid, alors que la teneur en argent reste fixe.

Il n'est pas possible de remédier à cet inconvénient car un polissage modifierait l'épaisseur. Le dosage d'or n'est donc pas possible dans ce cas.

Comme nous l'avons vu avec les dépôts d'or pur, où les résultats des mesures d'épaisseur des revêtements sont satisfaisantes malgré une zone de diffusion de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$  et d'un effet KIRKENDALL prononcé, il ne semble pas que la diffusion dans le couple or/métal support perturbe la mesure par fluorescence X. Par contre la diffusion superficielle affecte aussi bien les mesures des teneurs que celles des épaisseurs. Elle constitue une source d'erreurs dépendant des traitements de départ.

#### VII-4-3- Conclusions

Le cas idéal est celui des dépôts électrolytiques d'alliages d'or sur alliages cuivreux où les phénomènes de diffusion sont négligeables.

Le cas intermédiaire est celui des dépôts d'or pur sur alliages cuivreux où on note des petites erreurs, mais dans la limite des 10 % admissibles.

Le cas peu favorable est celui des plaqués-laminés où l'or n'a pas une épaisseur ni une concentration homogènes.

Cependant, à condition de ne tenir compte que des mesures sur Ag L $\alpha$  pour les plaqués-laminés, les épaisseurs mesurées par fluorescence X correspondent aux valeurs de x "prévues" c'est-à-dire déterminées au moment de la fabrication et contrôlées par coupe micrographique. On mesure donc en fait la quantité d'or qui a été déposée sur le cuivre.

En raison de l'effet KIRKENDALL, la distance de la surface au point 50 % (c'est-à-dire où la concentration en or vaut la moitié de sa concentration initiale) n'a aucune signification.

En raison de la forte diffusion dans le couple or/métal cuivreux



par élévation de température, l'épaisseur de la pellicule d'or après élimination du support n'a aucune signification non plus.

Quelque soit le cas avec les rayons X, nous mesurons donc une valeur d'épaisseur moyenne ce qui constitue un avantage supplémentaire de la méthode.

-oOo-

## CONCLUSIONS

Nous avons voulu mettre au point des méthodes de contrôle portant sur la qualité des objets en or, dorés ou plaqués-or. Les travaux n'ont pas été orientés vers la détermination des critères de qualité eux-même, c'est-à-dire dureté, porosité, résistance à l'usure, résistance à la corrosion et caractéristiques électriques, mais vers la mesure de la teneur en or et de l'épaisseur d'or qui influencent ces critères.

Comme les matériaux comportant de l'or ont une très grande valeur et sont souvent de taille réduite (aussi bien dans le domaine décoratif que technique), l'examen devait être non destructif et s'opérer sur une surface très faible, inférieure à  $1 \text{ cm}^2$ .

Nos essais montrent que l'analyse par les méthodes associant la fluorescence et la diffraction de rayons X permet de déterminer, suivant le cas, soit le titre d'un alliage d'or, soit la quantité d'or par unité de surface d'un dépôt d'or.

Nos investigations portent sur des échantillons d'or massif ou déposé sur des plaquettes de laiton et de maillechort de types différents. Les échantillons représentent en fait les principaux types de matériaux existants.

Les séries A et B correspondent respectivement à l'or pur et aux dépôts d'or pur utilisés dans l'industrie électronique. Les séries B, C et D correspondent à l'or au 3ème titre légal utilisé en bijouterie. Les alliages complexes, à plus de quatre composants, sont des métaux servant en art dentaire. Les séries F et G correspondent respectivement aux dépôts d'or électrolytiques utilisés pour la bijouterie fantaisie ordinaire et aux dépôts d'or plaqués-laminés servant pour la bijouterie fantaisie de qualité.

La première étape a été la vérification de la relation  $a^3 \propto N_i a_i^3$  dans le cas des solutions solides à bases d'or, avec laquelle on relie la teneur en or à la masse volumique des alliages. Nous avons contrôlé le parfait accord entre les masses volumiques théoriques et expérimentales. Ce premier résultat a conduit à l'exploitation des mesures par diffraction X. Une simple mesure de paramètre de maille permet en effet de vérifier la composition d'un alliage d'or et offre la possibilité de doser le cuivre dans certains cas, même avec très peu de matière.

L'analyse par fluorescence X nécessite de contrôler préalablement l'"effet de matrice" que l'on rencontre avec ce type de matériau. Ceci a été obtenu de plusieurs manières. Un calcul très simple, basé sur le fait que le rayonnement diffusé subit le même effet que le rayonnement de fluorescence, assure une précision de 5 % pour le dosage d'or.

Des corrections proprement dites, faisant appel à un calcul de régression multiple et à la méthode des moindres carrés, améliorent les résultats. Ce type de correction valable pour des métaux de compositions très variables, assure une précision de 3 % aux dosages d'or. Un autre type d'exploitation appliqué, dans un domaine plus restreint de concentration, permet d'obtenir une sécurité analytique de 1 %. Ces performances obtenues avec des échantillons de dimensions habituelles pour la fluorescence X sont conservées même si on réduit la surface. Ainsi nous avons pu obtenir cette précision sur une surface irradiée de  $0,5 \text{ cm}^2$ .

Dans le cas des plaqués-or et des dorés électrolytiques, la précision des mesures est excellente, que la surface irradiée soit de l'ordre de  $4 \text{ cm}^2$  ou réduite à  $0,5 \text{ cm}^2$ .

L'exploitation des mesures est basée sur des lois exponentielles et conduit à des précisions de 10 % sur l'épaisseur et de 2 % sur le titre en or, ce qui est comparable aux autres méthodes.

Le cas le plus favorable est celui du dépôt électrolytique d'alliage d'or ; le moins favorable, celui du plaqué-laminé, où nous ne pouvons effectuer la mesure d'épaisseur que sur la raie  $\text{Ag K}\alpha$  de l'alliage. Avec les dépôts d'or pur, nos mesures d'épaisseurs sont entachées de légères erreurs, par contre nous pouvons contrôler la pureté de l'or en surface au moyen de mesures de paramètres de maille par diffraction.

Nous avons montré par les essais à la microsonde que la diffusion dans le couple or/support, la diffusion superficielle, et les irrégularités d'épaisseurs du revêtement pouvaient être des causes d'erreurs. L'effet Kirkendall qui se traduit par une migration d'or, mise en évidence dans certains cas, n'est pas suffisant pour expliquer les écarts observés dans les mesures, notamment avec les plaqués-or. Il faut aussi tenir compte de la diffusion superficielle qui intervient comme nous l'avions remarqué sur les alliages massifs. Celle-ci est responsable de variations d'intensités faussant à la fois les mesures d'épaisseurs et les dosages d'or.

Malgré ces difficultés, il est quand même certain que l'analyse aux rayons X est le procédé le plus valable pour estimer la qualité de l'or. Il cumule les avantages de : précision, rapidité, non destructibilité et possibilité d'examen sur des surfaces très réduites. Par cette méthode, nous pouvons mesurer le titre de l'or et l'épaisseur d'or s'il s'agit d'un revêtement. L'épaisseur mesurée correspond à une épaisseur moyenne, très proche de la valeur nominale qui, compte tenu des phénomènes de diffusion, apparaît comme la plus exacte de toutes les mesures.

Il serait utile que les différents organismes concernés adoptent, pour l'or, des définitions communes qui tiendraient compte du titre en or et de l'épaisseur d'or. Dans ce cas, l'analyse par rayons X permettrait de distinguer les différentes catégories de matériaux et faciliterait la standardisation.

-oOo-

## B I B L I O G R A P H I E

- (1) CASTEL (A) - D.E.A Lille 1976
- (2) CASTEL (A) - Mise au point d'un procédé d'analyse d'or par spectrométrie X.  
Spectra 2000, 1976, 23, 29.
- (3) HEINRICH (K) , MYKLEBUST (R) , RASBERRY (S) , MICHAELIS (R)  
Preparation and evaluation of SRM's, 481 and 482, gold-silver and gold-copper alloys for microanalysis.  
Nat. Bur. Stand. (US) Spec. Publ. 1971, 260, 28.
- (4) A.F.N.O.R. - Commission des dépôts électrolytiques d'or et d'argent.  
1974, doc. ISO/TC 107/SC 3, 279 F et 280 F.
- (5) GUINIER (A) - Radiocristallographie.  
1964, 372-377.
- (6) RHODIN (T.N.) - Chemical analysis of thin films by X-rays fluo. analysis.  
Anal. Chem., 1955, 27, 1857.
- (7) LIEBHAFSKY (H.A.), ZEMANY (P.D) - Film thickness by X-Ray emission spect.  
Anal. Chem. 1956, 28, 455.
- (8) LEGRAND (P) - Mesure de l'épaisseur des dépôts minces par fluorescence X.  
J. Chim. Phys., 1956, 53, 587.
- (9) CAMERON (J.F.), RHODES (J.R.) - Measurement of thin-plate thickness.  
Brit. J. appl. Phys. 1960, 32, 49.
- (10) COOK (G. B.), MELLISH (C.E.) - Measurement of thin metal layers.  
Anal. Chem. , 1960, 32, 590.
- (11) HUMBERT (M) - Estimation de l'épaisseur d'un revêtement par fluorescence X.  
Colloque de Bruxelles, 1964, 1, 1113.

- (12) COLLANGE (A), LAVILLE (B), PERNY (G) - Application de la fluorescence X à l'étude des couches minces.  
Colloque de Toulouse, 1971, 193.
- (13) MULLIGAN - X-Ray spectrometry analysis of noble metal dental alloys.  
J. Research Nat. Bur. Stand., 1964, A 68 A, N°1.
- (14) EICK (J.D.), CAUL (A.) - Platinum group alloys by X-rays emission with corrections for inter-element effects.  
Appl. Spectroscopy, 1967, 21, 324.
- (15) LUCAS, TOOTH, PRICE - Metallurgia, 1961, 64, 149.
- (16) WAKKER (C.H.) - Calcul des facteurs de correction pour l'analyse par fluorescence de rayons X.  
Colloque de Bruxelles, 1964, 2, 101.
- (17) ANDERMAN (G.) - Scattered X-Rays as internal standards in X-Rays emission spect.  
Anal. Chem. 1968, 30, 1307.
- (18) CULLEN (T.J.) - Coherent scattered radiation internal standardisation in X-ray spectrometric analysis of solution.  
Anal. Chem. 1962, 34, 812.
- (19) TERTIAN (R.) - Analyse quantitative précise des matériaux par spectrométrie X  
Spectra 2000, 1976, 26, 33.
- (20) BARRETT (C.S.) - Structure des métaux ; principes et résultats cristallographiques.  
Dunod, 1965, 205 et 206.
- (21) JOUAN (A.) - Mesures quantitatives des couches de combinaison formées par  
Colloque de Monaco, 1973, 149.
- (22) AUMAS - L'or, l'argent, le platine et leurs alliages  
1924.

- (23) GUIRALDENC (P) - Diffusion dans les métaux - 1 - Diffusion à l'état solide  
Techniques de l'Ingénieur - M 55 - 4 1978
- (24) TOUSSET (J) - Méthode d'analyse par activation de neutrons rapides.  
Revue du G.A.M.S. Vol. 4 - n°2 - Juin 1968
- (25) BARRANDON - Analyse nucléaire et numismatique  
Revue du C.N.R.S. - Images de la chimie, supplément au n° 32, page 5.
- (26) LE CLAIRE (A.D.) Généralités sur la diffusion dans les métaux.  
Génie atomique, tome IV, vol. 1.
- (27) CHAUDRON - Monographies sur les métaux de haute pureté ;  
Tome 3 - 1977.
- (28) SMITCHELLS - Metals reference book.  
Vol. 2 - 1967.

## FORMULES

$$(1) \quad a^3 = X_1 a_1^3 + X_2 a_2^3 + X_3 a_3^3$$

Variation du paramètre de maille de la solution solide en fonction des concentrations atomiques.

$$(2) \quad a^3 = 67,817 + 0,400 X_{Ag} - 20,576 X_{Cu}$$

Valeurs numériques pour le système Au/Ag/Cu.

$$(3) \quad I_C = I_\infty \left[ 1 - \exp(-K_e x) \right]$$

Variation de l'intensité de fluorescence d'un élément du revêtement en fonction de l'épaisseur d'or.

$$(4) \quad I_M = I_0 \exp(-K_e x)$$

Variation de l'intensité de fluorescence d'un élément du support en fonction de l'épaisseur d'or.

$$(5) \quad I_C = I_\infty \left[ 1 - \exp(-K_{CC} x) \right]$$

Variation de l'intensité diffractée sur le revêtement en fonction de l'épaisseur d'or.

$$(6) \quad I_M = I_0 \exp(-K_{MC} x)$$

Variation de l'intensité diffractée sur le support en fonction de l'épaisseur d'or.

$$(7) \quad I_{mes.} = I_{théor.} (1 + \sum \alpha_{ij} C_j)$$

Expression traduisant l'effet interélément.

$$(8) \quad \log Y = -K_e x \quad \text{ou} \quad x = -\frac{1}{K_e} \log Y$$

Expression générale de l'épaisseur du revêtement d'après les mesures par spectrométrie de rayons X.



$$(9) \quad \frac{1}{e} = k_1 C_1 + k_2 C_2 + k_3 C_3$$

Variation de la masse volumique en fonction des concentrations des éléments de la solution solide.

$$(10) \quad \Delta x^2 = \left( \frac{\partial x}{\partial Y} \right)^2 \Delta Y^2 + \left( \frac{\partial x}{\partial K} \right)^2 \Delta K^2 + \left( \frac{\partial x}{\partial e} \right)^2 \Delta e^2$$

Expression mathématique de l'erreur sur l'épaisseur.

$$(11) \quad \left( \frac{\Delta x}{x} \right)^2 = \frac{1}{\log^2 Y} \left( \frac{\Delta Y}{Y} \right)^2 + \left( \frac{\Delta K}{K} \right)^2 + \left( \frac{\Delta e}{e} \right)^2$$

Calcul d'erreur sur x exprimé en fonction des erreurs sur les paramètres : Y, K, et e

$$(12) \quad \left( \frac{\Delta K}{K} \right)^2 = \frac{\Delta \mu_A^2}{K^2 \sin^2 \theta} + \frac{\Delta H_F^2}{K^2 \sin^2 \varphi}$$

$$\text{et } \Delta \mu^2 = \mu_1 \Delta C_1^2 + \mu_2 \Delta C_2^2 + \mu_3 \Delta C_3^2$$

Calcul d'erreur sur K, exprimé en fonction des erreurs sur les concentrations.

$$(13) \quad \frac{\Delta e}{e}^2 = k_1 \Delta C_1^2 + k_2 \Delta C_2^2 + k_3 \Delta C_3^2$$

Calcul d'erreur sur e exprimé en fonction des erreurs sur les concentrations.

$$(14) \quad \frac{\Delta I_\infty}{I_\infty} = \frac{\Delta x}{x} \cdot \frac{I_\infty - \bar{I}}{I} \log Y$$

Calcul d'erreur sur l'intensité infinie exprimé en fonction des erreurs sur x et d'après les mesures par fluorescence X.

$$(15) \quad y' = m_0 + m_1 x_1 + m_2 x_2 + m_3 x_3$$

Expression donnant les valeurs observées y' de la variable y en fonction des paramètres m<sub>0</sub>, m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub>, m<sub>3</sub> estimées par régression multiple.

$$(16) \quad S = \sum_{i=1}^n \left( y_i - \sum_{j=0}^3 k_j x_{ij} \right)^2$$

et 
$$\frac{1}{2} \frac{\partial S}{\partial m_j} = \sum_{i=1}^n x_{ij} \left( y_i - \sum_{j=0}^3 m_j x_{ij} \right) = 0$$

Résolution par la méthode des moindres carrés du polynôme de régression multiple.

$$(17) \quad \epsilon = \frac{\sum (X_{\text{observé}} - X_{\text{réel}})^2}{n}$$

Estimation des erreurs au moyen de la moyenne quadratique des écarts.

$$(18) \quad C_1 = b + a_0 I_1 \left[ 1 + a_1 I_1 + a_2 I_2 + a_3 I_3 \right]$$

Calcul des concentrations en fonction des intensités de fluorescence

$$(19) \quad I_1 = I_1' (1 + \alpha_1 C_1 + \alpha_2 C_2 + \alpha_3 C_3)$$

Calcul de l'intensité corrigée  $I_1'$  en fonction des concentrations.

$$(20) \quad C_{Cu} = k_0 + k_1 a + k_2 a^2 + k_3 a^3$$

Variations de la concentration en cuivre en fonction du paramètre de maille.

$$(21) \quad -\log Y = K_0 S \quad \text{ou} \quad S = -\frac{1}{K_0} \log Y$$

Expression de la quantité d'or par unité de surface, d'après les mesures par fluorescence de rayons X.

$$(22) \quad J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

Première loi de Fick, relative à la diffusion.

$$(23) \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Deuxième loi de Fick, relative à la diffusion.

$$(24) \quad C = \frac{S}{\sqrt{\pi D t}} \exp \left( -\frac{x^2}{4 D t} \right)$$

Solution de la loi de Fick, permettant d'exprimer la concentration de l'élément diffusant en fonction de la distance par rapport au plan initial.

$$(25) \quad D = D_0 \exp \left( -\frac{Q}{R T} \right)$$

Variation du coefficient de diffusion en fonction de la température.

-o0o-

