HAL
open science

Caractérisation des propriétés physico-chimiques des matériaux de peinture employés par Van Gogh : les peintures blanches

Johanna Salvant

▶ **To cite this version:**

Johanna Salvant. Caractérisation des propriétés physico-chimiques des matériaux de peinture employés par Van Gogh : les peintures blanches. Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : 2012PA066052 . tel-00834371

HAL Id: tel-00834371

https://theses.hal.science/tel-00834371v1

Submitted on 14 Jun 2013

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

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

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE
Spécialité : Chimie Physique et Analytique de Paris Centre (ED388).

Présentée par

Johanna Salvant

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Caractérisation des propriétés physico-chimiques des matériaux de peinture employés par Van Gogh : les peintures blanches

La chambre de Van Gogh à Arles, Van Gogh, Musée d"Orsay, Paris © C2RMF, Elsa Lambert

soutenue le 6 janvier 2012
devant le jury composé de :

Mme Valérie CABUIL	Examinateur
Mme Ella HENDRIKS	Examinateur
Mme Marie LAVANDIER	Examinateur
M. Michel MENU	Directeur de Thèse
M. Guillaume OVARLEZ	Invité
M. Ludovic PAUCHARD	Rapporteur
M. Emmanuel ROCCA	Rapporteur

Table des matières

Introduction **7**

I Introduction à l'étude de la peinture à l'huile et à la peinture de Van Gogh **11**

1 La peinture à l'huile de Van Gogh : Matériaux, contexte historique et artistique **13**

1.1 La peinture à l'huile 13

1.1.1 Composés constitutifs de la peinture à l'huile 13

1.1.2 Stratigraphie des peintures de chevalet 16

1.1.3 Apparition et développement de la peinture à l'huile 17

1.2 La peinture à l'huile au XIXeme siècle 18

1.3 La peinture de Van Gogh 23

1.3.1 Oeuvres et principales périodes de la vie d'artiste de Van Gogh 23

1.3.2 Technique et caractéristiques de la peinture de Van Gogh 27

1.3.3 Matériaux utilisés 31

1.4 Conclusion 38

2 Contexte bibliographique **41**

2.1 Etudes concernant les tableaux de Van Gogh 41

2.1.1 Etudes sur les matériaux employés par Van Gogh 41

2.1.2 Etudes numériques 44

2.2 Informations relatives aux formulations des tubes de peinture du XIXeme siècle . 45

2.3 Etudes de la consistance des peintures anciennes 47

2.4 Etudes scientifiques réalisées sur les propriétés mécaniques des peintures d'art . 47

2.5 Conclusion 49

II Protocole analytique **51**

3 Illustration de l'approche classique d'étude des peintures à l'huile **53**
3.1 Peintures étudiées 53
3.2 Techniques et examens constituant l'approche classique 57
3.2.1 Examen au microscope binoculaire 57
3.2.2 Techniques d'imagerie 60
3.2.3 Techniques d'analyse 65
3.3 Conclusion 71

4 Présentation, classification et sélection du corpus d'échantillons **73**
4.1 Echantillons-éprouvettes 74
4.1.1 Produits et formulations 74
4.1.2 Protocole de préparation des échantillons 79
4.2 Présentation du corpus d'échantillons anciens 81
4.2.1 Echantillons prélevés sur des tableaux 81
4.2.2 Echantillons prélevés sur la palette 81
4.2.3 Echantillons prélevés sur des tubes de peinture anciens 82
4.3 Classification du corpus de coupes d'échantillons anciens 85
4.3.1 Classification en fonction du pigment principal 87
4.3.2 Classification des préparations 88
4.4 Sélection des échantillons pour des analyses complémentaires en fonction des deux axes de recherche 89
4.5 Critique de la représentativité des corpus d'échantillons 94
4.6 Conclusion 94

5 Techniques d'analyses et protocoles expérimentaux **95**
5.1 Techniques d'analyses de l'approche classique utilisées et conditions expérimentales 96
5.1.1 Techniques d'analyses réalisées au C2RMF et au RCE 96
5.1.2 Techniques d'analyses à rayonnement synchrotron 97
5.2 Techniques d'analyses PIXE et RBS 98
5.2.1 Principe des techniques d'analyses PIXE et RBS 99
5.2.2 Principe de la méthode pour évaluer le ratio pigment-liant 102
5.2.3 Conditions expérimentales 103
5.3 Etudes de rhéologie 104
5.3.1 Introduction à la rhéologie 104
5.3.2 Instrumentation et protocole expérimental 108

5.4 Développement de la nanoindentation pour l'étude des peintures 113
5.4.1 Principe de la nanoindentation 113
5.4.2 Mesure de la raideur de contact 114
5.4.3 Conditions expérimentales 117
5.4.4 Méthodologie 118

III Utilisation des peintures blanches par Van Gogh et caractérisation de leurs propriétés physico-chimiques 121

6 Caractérisation de l'utilisation des peintures blanches par Van Gogh et de leurs formulations 123
6.1 Utilisation des peintures blanches par Van Gogh 124
6.2 Caractérisation des formulations de peintures 129
6.2.1 Caractérisation de tubes de peinture de la fin du XIXeme siècle 129
6.2.2 Formulations des peintures blanches employées par Van Gogh : proportion pigment-liant 134
6.3 Conclusions 140

7 Caractérisation des propriétés physico-chimiques des peintures blanches 143
7.1 Influence de la formulation sur les propriétés rhéologiques de la matière picturale 144
7.1.1 Comportement rhéologique des peintures à l'huile 144
7.1.2 Influence de différents facteurs 155
7.1.3 Présence d'additifs 172
7.1.4 Conclusion partielle 176
7.2 Couleur et clarté des peintures blanches 178
7.3 Propriétés mécaniques et évolution au cours du temps 181
7.3.1 Présentation des résultats 182
7.3.2 Discussion des propriétés mécaniques des peintures blanches 187
7.3.3 Intérêt de la technique pour le domaine de la peinture 191
7.4 Altérations chimiques de la matière picturale 193
7.4.1 Extraction des informations issues des analyses SR-FTIR 193
7.4.2 Présence de savons métalliques 194
7.4.3 Remarque : altérations de la peinture induites par les analyses par faisceaux d'ions et les analyses SR-XRF/XRD 202
7.5 Conclusions 206

IV Caractérisation des préparations commerciales à base de blanc de plomb employées par Van Gogh 209

8 Caractérisation des préparations commerciales à base de blanc de plomb en fonction de leur provenance 211

8.1 Corpus de peintures étudiées 212

8.2 Caractérisation des toiles préparées par approche numérique 214

8.3 Recherche de critères physico-chimiques pour distinguer les différents rouleaux de toile préparée de *Tasset et L'Hôte* 218

8.3.1 Représentativité des coupes de préparation commerciale 218

8.3.2 Caractérisation des couches de préparation par MEB-EDX 221

8.3.3 Etude des phases cristallines composant les préparations 233

8.3.4 Etude des ingrédients composant les préparations et des éléments minoritaires ou traces par analyses PIXE 241

8.4 Conclusions 250

Conclusions et perspectives 253

A Liste des sigles 273

B Corpus de tableaux et palette dont proviennent les coupes de peinture 275

C Taux de prise d'huile des pigments et charges étudiés 313

Introduction

"*Je voudrais peindre de façon qu'à la rigueur tout le monde qui a des yeux puisse y voir clair*", écrit Vincent Van Gogh à son frère Théo en août 1888 (lettre 666 [1]).

Van Gogh a atteint son objectif par sa peinture riche en couleurs et en relief qui touche un large public depuis plusieurs générations. Sa peinture évoque la spontanéité et l'émotion qu'il cherchait à faire partager. Cependant, sa correspondance met aussi en évidence toute la réflexion et le travail acharné dont il a fait preuve au cours de sa vie pour développer son style mondialement connu et apprécié aujourd'hui.

Van Gogh a légué à la postérité, en plus d'un nombre colossal d'œuvres, une nombreuse correspondance [1] qui constitue une source précieuse d'informations. La peinture de Van Gogh a fait l'objet d'innombrables études pour retracer et pour comprendre l'évolution du travail et de la technique picturale de l'artiste. Celles-ci sont, entre autres, corrélées aux choix des matériaux employés par l'artiste et à la manière dont il les a utilisés. Pour cela, une bonne maîtrise de la datation de ses œuvres est un fondement essentiel. De plus, l'étude de l'œuvre de Van Gogh et des matériaux dont il a fait usage est également un enjeu pour tenter de répondre non seulement aux problèmes d'authentification des tableaux qui sont régulièrement soulevés, mais aussi de conservation et de restauration de cet inestimable patrimoine.
Dans une même démarche, le vaste projet pluridisciplinaire "Van Gogh's Studio Practice in context", qui réunit le Van Gogh Museum d'Amsterdam, la Netherlands Cultural Agency (RCE) et Shell Netherlands, en collaboration avec le C2RMF, vise à mieux appréhender les pratiques d'atelier de Van Gogh en les comparant à celles de ses contemporains, en particulier Paul Gauguin, Emile Bernard et Henri de Toulouse-Lautrec. Il s'agit de replaçer le travail de Van Gogh dans le contexte de son entourage, des œuvres et ouvrages qui ont pu influencer ses choix à l'époque, et réciproquement.

Dans le cadre de ce projet, notre recherche s'est attachée à caractériser les propriétés physico-chimiques des matériaux de peintures employés par Van Gogh afin d'approfondir les connais-

sances sur sa manière de travailler et sur son œuvre. Nous nous sommes concentrés sur les peintures à base de pigments blancs qui permettent de couvrir un large spectre des matériaux utilisés par l'artiste. En effet, la peinture blanche constitue un ingrédient de base de la peinture à l'huile : on la retrouve aussi bien dans la matière picturale en mélange avec des couleurs que dans la préparation, couche de peinture apposée sur la toile, et qui est fréquemment à base de pigments blancs.

A cet égard, Van Gogh présente la particularité rare et étonnante d'avoir employé deux types de peinture blanche, le blanc de plomb et le blanc de zinc, souvent simultanément dans ses tableaux, contrastant alors avec la majorité de ses contemporains qui eux ont utilisé uniquement le traditionnel blanc de plomb. Pourquoi a-t-il choisi de peindre avec deux types de peinture blanche ? Comment les a-t-il employées ? Quels avantages trouvait-il à la peinture de blanc de zinc, que bon nombre de ses contemporains n'ont pas souhaité utiliser ?

D'autre part, les toiles employées par Van Gogh et leur couche de préparation sont également une source d'informations importantes. En effet, la correspondance de Van Gogh met en évidence, qu'à partir de son séjour dans le sud de la France, il a très fréquemment peint sur des toiles préparées commercialement qu'il commandait sous forme de rouleaux de plusieurs mètres chez le marchand de couleur parisien *Tasset et L'Hôte*. Van Gogh découpait alors les rouleaux de toile à différents formats pour peindre ses tableaux. La reconstitution de ces rouleaux de toile, en identifiant les tableaux qui ont été peints à partir d'un même rouleau, serait un outil pertinent pour apporter des éléments de réponse aux problèmes relatifs à la datation et à l'authentification des œuvres. Quelles caractéristiques pourraient permettre de déterminer les différents fournisseurs de ces toiles préparées ? Plus spécifiquement, quels critères pourraient permettre de discriminer les différents rouleaux de toile *Tasset et L'Hôte* commandés par Van Gogh ?

Pour apporter des éléments de réponse à ces questions, nous avons, dans le cadre de cette thèse, orienté notre travail selon deux axes fondamentaux de recherche :

- la caractérisation des propriétés physico-chimiques des peintures de blanc de plomb et de blanc de zinc afin de mieux comprendre l'emploi que Van Gogh a fait de ces deux peintures blanches, mais aussi d'avoir une meilleure connaissance des formulations de peinture de la fin du XIXeme siècle et de leur conservation,
- la caractérisation de préparations commerciales à base de blanc de plomb employées par Van Gogh afin de trouver des critères permettant de discriminer la provenance des toiles préparées, et d'acquérir des éléments d'informations sur les ingrédients employés dans les

préparations commerciales.

La peinture à l'huile est un matériau hybride, constituée notamment d'huile et de pigments. L'approche classique d'étude des peintures à l'huile permet certes d'obtenir de nombreuses informations qualitatives sur la nature des composés, notamment minéraux, qui composent la peinture. Cette approche est celle utilisée dans la majorité des études scientifiques sur Van Gogh [2–13], cependant elle fournit peu d'informations sur les propriétés de la peinture résultant de l'interaction de la phase minérale et de la phase organique.
Et pourtant, dans le domaine de la recherche et de la conservation des tableaux anciens, la caractérisation des propriétés physico-chimiques de la peinture est un élément fondamental, tant pour les propriétés de la peinture lorsqu'elle était fraîche afin d'avoir une meilleure compréhension des caractéristiques recherchées par le peintre, que pour celles qu'elle présente aujourd'hui pour mieux mettre en œuvre sa conservation.
Nous avons mis en place une stratégie analytique novatrice, permettant de caractériser non seulement les matériaux minéraux de la peinture, mais aussi certaines des propriétés liées à l'interaction de ces matériaux avec la phase organique. Pour ce faire, nous avons développé un schéma d'association unique de méthodes analytiques pour caractériser la peinture : nous avons eu recours à des techniques d'analyses classiques dans le domaine de la peinture (MEB-EDX, GC-MS, SR-FTIR, SR-XRF/XRD), mais aussi à des outils analytiques innovants pour l'étude des peintures anciennes (PIXE-RBS, étude de rhéologie, nanoindentation, cryo-TEM) [1].

Notre recherche s'articule autour de huit chapitres et se base sur l'étude de 36 tableaux de Van Gogh et Toulouse-Lautrec, d'une palette de Van Gogh et de tubes de peinture de la fin du XIXeme siècle.

Tout d'abord, nous allons introduire les matériaux qui composent la peinture à l'huile et replacer la peinture de Van Gogh dans son contexte artistique et historique (**chapitre 1**). Après avoir exposé le contexte bibliographique de notre étude (**chapitre 2**) et les méthodes constituant l'approche classique de l'étude des peintures (**chapitre 3**), nous présenterons notre corpus d'échantillons et leur classification, dans lequel nous puiserons, à chaque étape de notre démarche, les corpus spécifiques ad hoc adaptés aux deux axes de recherche et aux analyses de cette étude (**chapitre 4**). Les techniques d'analyses et les protocoles expérimentaux seront ensuite décrits (**chapitre 5**).
Nous allons ensuite étudier l'emploi des peintures blanches (blanc de plomb et blanc de zinc) par Van Gogh à partir de notre corpus d'échantillons, ainsi que leurs formulations à partir de

1. La signification des sigles est présentée dans l'annexe A.

peintures en tube de la fin du XIXeme siècle, par GC-MS et PIXE-RBS, et à partir d'échantillons de peintures de Van Gogh par PIXE-RBS (**chapitre 6**).
Sur la base de ces résultats préliminaires, nous nous intéresserons à la caractérisation de certaines propriétés physico-chimiques des peintures à base de blanc de plomb et à base de blanc de zinc (**chapitre 7**). Dans un premier temps, à partir d'études de rhéologie, nous explorerons l'influence de plusieurs paramètres sur la consistance de peinture-éprouvettes de formulation modèle basée sur des matériaux similaires à ceux du XIXeme siècle. Les propriétés rhéologiques de la peinture conditionnent en effet de manière importante le rendu final du tableau. Dans un deuxième temps, nous comparerons les rendus de couleur et de clarté pour les peintures blanches. Dans un troisième temps, dans le cadre de la conservation des peintures, nous évaluerons les propriétés mécaniques des deux peintures blanches, en développant l'utilisation de la technique de nanoindentation appliquée aux peintures anciennes. Dans un quatrième temps, nous comparerons également, par SR-FTIR, certains aspects de l'altération des peintures blanches.
Enfin, nous analyserons par différentes techniques (MEB-EDX, SR-XRF/XRD, SR-FTIR, PIXE) un corpus d'échantillons de préparations commerciales à base de blanc de plomb afin de caractériser les ingrédients qui les composent et d'identifier des critères qui pourraient permettre de discriminer la provenance des toiles préparées (fournisseur), et plus particulièrement les différents rouleaux de toile de *Tasset et L'Hôte* que Van Gogh a fréquemment employés (**chapitre 8**).
Pour conclure, nous dresserons un bilan de notre recherche et présenterons les perspectives offertes.

Première partie

Introduction à l'étude de la peinture à l'huile et à la peinture de Van Gogh

Chapitre 1

La peinture à l'huile de Van Gogh : Matériaux, contexte historique et artistique

L'objet de ce chapitre est de présenter une introduction à la peinture à l'huile et à ses matériaux et de placer la peinture de Van Gogh dans son contexte historique et artistique. Dans un premier temps, nous allons décrire les composés entrant dans la composition de la peinture à l'huile, ainsi que les différents éléments composant une peinture de chevalet. Nous donnerons également un bref aperçu historique sur l'apparition et le développement de la peinture à l'huile. Dans un deuxième temps, nous mettrons en évidence certaines caractéristiques de la peinture du XIXeme siècle. Dans un troisième temps, nous allons introduire brièvement des éléments d'informations sur la vie et l'œuvre de Van Gogh, sa technique, en nous focalisant notamment sur les matériaux de peintures qu'il a employés.

1.1 La peinture à l'huile

1.1.1 Composés constitutifs de la peinture à l'huile

Une peinture est traditionnellement constituée d'un pigment broyé dans un liant. Différents additifs peuvent être également ajoutés pour modifier les propriétés de la peinture. Nous allons donner quelques éléments d'informations sur les divers constituants qui peuvent entrer dans la composition de la peinture à l'huile.

Liant

Différents liants peuvent être utilisés pour broyer les pigments et définissent la technique picturale employée. Il peut s'agir par exemple :

- d'une huile siccative (peinture à l'huile)
- de cire (peinture à l'encaustique)
- d'eau, additionnée de colle de peau ou de gommes (peinture à la détrempe : l'aquarelle et la gouache, qui utilisent des liants à base d'eau et de gomme arabique, en sont des exemples)
- de l'œuf (peinture *a tempera*)
- d'une émulsion d'eau et de résine acrylique (peinture acrylique)

Les huiles siccatives les plus couramment utilisées dans la peinture à l'huile sont l'huile de lin, d'œillette et de noix. Il s'agit d'huiles végétales qui sont extraites de graines (de lin cultivé ou de pavot) ou de noix. Il existe différentes variétés de graines de lin et de pavot, qui vont jouer sur la nature de l'huile obtenue.

Les procédés de production de l'huile et les traitements qu'elle peut subir sont très variés. Nous allons cependant présenter brièvement les principales étapes de fabrication et de traitements des huiles. L'extraction de l'huile peut se faire par deux méthodes : un pressage à froid, ou une extraction par solvant. On obtient alors une huile brute qui contient de nombreuses particules en suspension. L'huile brute est ensuite purifiée de ses éléments solides par sédimentation, filtration ou centrifugation afin d'obtenir une huile purifiée. L'huile purifiée peut être vendue sous cette forme, bien qu'elle contienne encore une quantité importante d'impuretés, notamment les mucilages (substances végétales constituées de polysaccharides), ou subir d'autres traitements pour obtenir une huile raffinée. Le raffinage de l'huile purifiée comprend notamment trois traitements principaux : le dégommage, qui permet d'éliminer les mucilages, la décoloration et la neutralisation qui visent à éliminer les acides gras libres susceptibles d'accélérer l'oxydation de l'huile. Les huiles peuvent subir d'autres traitements, tels que par exemple un chauffage avec ajout de sels métalliques, afin d'améliorer la siccativité de l'huile, c'est-à-dire sa capacité à former un film solide plus rapidement : on obtient alors de l'huile de lin cuite.

Les huiles sont constituées d'un mélange de triesters d'acide gras du glycérol. Les acides gras diffèrent par la longueur de la chaîne carbonée (nombre d'atomes de carbone) et le nombre et la position des insaturations (présence de double liaison C=C). Les acides gras dans les huiles contiennent typiquement 16, 18 ou 20 atomes de carbones. Les huiles siccatives, qui comportent une forte proportion d'acides gras polyinsaturés, vont induire le durcissement progressif de la peinture : il s'agit du processus de séchage, résultat de l'autoxydation des acides gras insaturés des triglycérides, suivi de leur polymérisation [14].

Pigments et colorants

Des pigments ou des colorants peuvent être utilisés pour colorer la peinture. Les pigments sont des composés colorants insolubles dans le liant, par opposition aux colorants qui sont solubles. Les pigments sont généralement des sels métalliques ou des oxydes métalliques, tandis que les colorants sont des composés organiques. Les pigments et les colorants peuvent être d'origine naturelle ou synthétique.
Les pigments nécessitent d'être broyés dans le liant. On notera que le broyage ne consiste pas à réduire la taille des particules de pigments, mais à les disperser dans le liant.
Les colorants sont utilisés dans la peinture à l'huile sous forme de laque, qui est obtenue en fixant la substance colorante sur un support généralement minéral, permettant alors d'obtenir un composé insoluble dans l'huile.

Additifs

Des additifs nombreux et divers peuvent être incorporés à la peinture, tels que par exemple un médium, un solvant, des siccatifs ou des charges. Nous allons brièvement donner quelques informations sur ces additifs principaux, cependant on notera que cette liste est loin d'être exhaustive.
Le médium est un liant additionnel qui peut être ajouté à la peinture avant son application pour en modifier les propriétés (texture ou siccativité par exemple). De nombreuses recettes de médiums ont été développées au cours du temps : ils peuvent être par exemple à base d'huile, de diverses résines et/ou de cires.
L'ajout de solvant, par exemple l'essence de térébenthine ou de pétrole, va permettre de fluidifier la peinture.
L'ajout de siccatifs, qui sont notamment des oxydes métalliques (oxyde de plomb, de manganèse et de cobalt), vise à accélérer le séchage de la peinture.
Les charges sont des composés minéraux inertes bon marché de couleur blanche qui possédent un faible pouvoir colorant. Elles sont ajoutées pour apporter de la matière à la peinture, ce qui permet de réduire la quantité de pigment employée, et donc le coût de production des peintures. Elles permettent aussi d'améliorer certaines qualités de la peinture (texture, opacité, saturation de la teinte du pigment) ou d'avoir un effet stabilisateur. Le carbonate de calcium ($CaCO_3$) ajouté notamment sous forme de craie, le gypse ($CaSO_4.2H_2O$), le sulfate de baryum ($BaSO_4$) et des silicates comme les talcs (silicates de magnésium hydratés) ou les argiles (silicates d'alumine naturels hydratés) sont les charges les plus couramment utilisées dans la peinture à l'huile. Les charges sont broyées avec le pigment dans l'huile pour assurer leur dispersion.

1.1.2 Stratigraphie des peintures de chevalet

Le peintre appose différentes couches de peinture, et éventuellement un vernis, sur un support préalablement préparé. Ainsi une peinture de chevalet peut être considérée comme un système multicouche traditionnellement constitué au XIXeme siècle d'un support, d'une préparation, de couches de matière picturale et d'un vernis. La figure 1.1 représente schématiquement la stratigraphie de ces différents éléments pour une peinture de chevalet du XIXeme siècle.

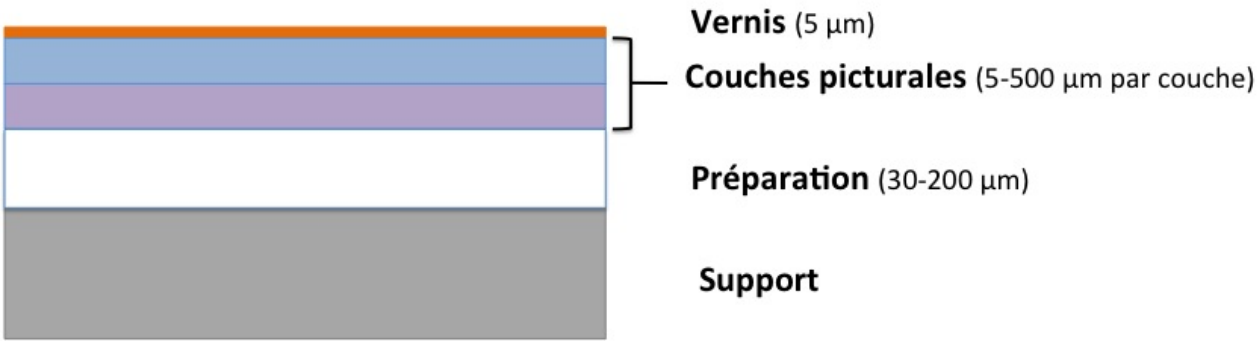


FIGURE 1.1 – Représentation schématique de la stratigraphie d'une peinture à l'huile de chevalet du XIXeme siècle et ordre de grandeur de l'épaisseur des différentes couches.

Le support est généralement une toile, un carton ou un panneau de bois. Ce support, qui peut avoir été préalablement encollé avec de la colle animale, est tradionnellement recouvert d'une ou plusieurs couches de préparation.
Les couches de préparation permettent de s'affranchir des hétérogénités du support (tissage de la toile ou grains du bois) et d'isoler le support des couches de matières picturales riches en huile, tant pour éviter que le support absorbe l'huile que pour protéger le support de l'action oxydante de l'huile. Une fois les couches de préparation apposées, l'ensemble est généralement poncé afin d'obtenir une surface lisse et unie. La dernière couche de préparation, par sa couleur, sa texture, ses propriétés optiques et absorbantes, joue également un rôle esthétique sur le rendu final du tableau. Il existe deux types principaux de couches de préparation :

- les couches de préparation dites maigres constituées de colle animale (colle de peau) et de charges (craie ou gypse notamment)

– les couches de préparation dites grasses à base d'huile et de blanc de plomb (mélange de carbonates de plomb neutres et basiques $PbCO_3/2PbCO_3.Pb(OH)_2$), auxquelles peuvent également être ajoutées des charges.

Il est fréquent de rencontrer ces deux types de couches de préparation dans une même œuvre. Dans ce cas, la couche de préparation maigre à base de matériaux bon marché et qui joue notamment le rôle d'enduit est sous-jacente à la couche de préparation grasse, à base de matériaux onéreux et ajoutée notamment pour ses propriétés esthétiques. Il existe bien entendu tout un éventail de formulations combinant ces différents ingrédients pour obtenir des couches de préparation aux propriétés intermédiaires (absorbance, brillance, couleur). Des pigments colorés peuvent également être ajoutés aux couches de préparation, généralement des pigments à base de terres ou des pigments noirs pour obtenir une légère coloration.
Une ou plusieurs couches de matière picturale sont ensuite appliquées par le peintre sur les couches de préparation, après l'esquisse éventuelle d'un dessin préparatoire. Une fois le tableau terminé, celui-ci peut être recouvert d'un vernis final, un composé non pigmenté à base de résine et de solvant, afin de protéger le tableau. Indépendamment de son rôle protecteur, le vernis modifie également l'apparence du tableau en lui procurant un aspect plus lisse et plus brillant.

1.1.3 Apparition et développement de la peinture à l'huile

L'invention de la peinture à l'huile a longtemps été attribuée au peintre primitif flamand Jan Van Eyck (1390-1441) durant le courant du XVeme siècle. Cependant de nombreux documents, tels que le traité du moine Théophile du XIIeme siècle (Livre I, chapitre 25 [15]), attestent d'une utilisation antérieure de l'huile dans le domaine de la peinture.
L'usage de la peinture à l'huile remplace la peinture *a tempera* et se généralise chez les primitifs flamands. Dès lors, la peinture à l'huile demeurera la technique de peinture la plus couramment employée jusqu'au développement de la peinture acrylique au début du XXeme siècle.
Pendant les premiers siècles suivant le développement de la peinture à l'huile, la préparation des matériaux de peinture s'effectue par les artistes ou par leurs élèves. Ils préparent généralement eux-mêmes les supports et les peintures en broyant les pigments en poudre dans l'huile, en suivant les recettes de formulations qui leur sont transmises par leur maître, ou bien par les traités et livres de recettes qui offrent des conseils sur les pratiques à adopter pour préparer les matériaux de peintures. On pourra citer notamment les traités de Théophile (XIIeme siècle) , Cennini (XVeme siècle) et de de Mayerne (XVIIeme siècle) [15–17].
La technique de la peinture à l'huile connait au cours des siècles de nombreuses évolutions.

Nous n'allons pas rentrer dans les détails mais il est important de noter que la peinture à l'huile a tout d'abord été basée sur la superposition de glacis chez les primitifs flamands puis chez les peintres italiens. Les glacis sont des couches minces translucides de couleurs à l'huile, contenant peu de pigments. La superposition des couches de glacis permet de créer de la profondeur et du volume. A la partir de la fin de la Renaissance, les peintres des écoles hollandaise et vénitienne réalisent des expérimentations et introduisent l'utilisation de pâtes de peintures plus épaisses, enrichies par exemple de médiums à base de résines.

Avec le développement de la peinture à l'huile, on observe également une évolution des supports utilisés : l'utilisation de toile montée sur châssis s'intensifie au cours du XVeme siècle, notamment à Venise.
D'autres développements vont s'opérer au cours du temps qui vont également avoir une influence sur le rôle de la peinture, les matériaux employés et la technique picturale, qui sont intimement liés. Nous allons dans la section suivante donner un aperçu des éléments principaux qui caractérisent la peinture à l'huile au XIXeme siècle.

1.2 La peinture à l'huile au XIXeme siècle

Au XIXeme siècle, apparaît la photographie, ainsi que le développement de théories sur la couleur. Ce siècle est également marqué par la révolution industrielle et par l'essor de la chimie. Ces évolutions vont avoir des conséquences importantes sur la façon de travailler des peintres et sur leur rôle.

Apparition de la photographie : nouvelle perspective du rôle de la peinture

La première image photographique permanente a été obtenue en 1832. Le développement de la photographie et l'apparition du métier de photographe au cours du XIXeme siècle va considérablement modifier le rôle du peintre. En effet, alors que pendant les siècles précédents, on faisait appel au peintre pour immortaliser un portrait ou un paysage, l'outil photographique permet d'atteindre cet objectif avec la plus grande fidélité. Cela ouvre de nouvelles perspectives aux peintres qui vont pouvoir désormais s'attacher à peindre une nouvelle vision du monde à partir de la façon dont ils le perçoivent et donner libre cours à leur imagination pour la représentation des choses. Cette nouvelle perception du rôle de la peinture va engendrer des confrontations entre un art officiel académique et l'émergence d'un art moderne.

Développement des théories de la couleur

De nombreuses recherches sur la vision de la couleur et la classification des couleurs ont été effectuées à partir de la fin du XVIIIeme siècle. Parmi ces travaux, la loi du contraste simultané des couleurs énoncée par le chimiste Michel-Eugène Chevreul, aura une influence considérable sur le futur développement de la peinture en France. L'essai de Chevreul, publié en 1839 [18], met en évidence que l'apparence d'une couleur (teinte, saturation, intensité) est modifiée par les couleurs environnantes. Chevreul montre alors que les couleurs complémentaires (rouge/vert, , bleu/orange ; jaune/violet) se mettent en valeur mutuellement lorsqu'elles sont placées à côté, tandis qu'à l'inverse, les couleurs qui ne sont pas complémentaires paraissent moins esthétiques lorsqu'elles sont adjacentes. Des changements dans la perception qu'ont les artistes de la couleur et de son usage sont observés à partir des années 1850 suite à la publication de cet ouvrage, notamment dans les travaux de Delacroix (1798-1863) mais aussi par la suite dans ceux de nombreux peintres impressionnistes [1] et post-impressionnistes, notamment les néo-impressionnistes [2]. Charles Blanc a repris également les concepts de cette loi dans son traité publié en 1867 [19], ouvrage que Van Gogh a consulté et qui l'a fortement influencé.

Découverte dans le domaine de la chimie et développement de nouveaux pigments

Au cours du XIXeme siècle, les avancées dans le domaine de la chimie permettent l'invention de nombreux nouveaux pigments et colorants synthétiques, élargissant alors la palette de couleurs disponibles pour les peintres. L'apparition de ces nouveaux pigments semble être le fruit de nombreux facteurs. Tout d'abord, on pourra citer le développement d'un nouveau système de classification en chimie à partir de la fin du XVIIIeme siècle, notamment avec les travaux de Lavoisier. D'autre part, à la même période, les méthodes d'analyse des composés chimiques se sont beaucoup améliorées, notamment dans le cadre des recherches en minéralogie. De plus, la découverte de nouveaux éléments chimiques (tels que le chrome, cadmium, baryum, brome) ont également permis la création de nouveaux composés à base de ces éléments. C'est également au cours du XIXeme siècle que naît la chimie organique.

1. Le courant impressionniste désigne un mouvement pictural qui se manifeste à Paris, notamment entre 1874 et 1886, par huit expositions publiques. Parmi cette nouvelle génération de peintre figurent notamment Claude Monet (1840-1926), Pierre Auguste Renoir (1841-1919), Berthe Morisot (1841-1895) et Edgar Degas (1834-1917).

2. Le néo-impressionnisme est un mouvement pictural de la fin du XIXeme siècle initié par Georges Seurat (1859-1891) et dont Paul Signac (1863-1935) est également un important représentant. Ils utilisent la technique du divisionnisme ou du pointillisme. Le terme post-impressionnisme regroupe quant à lui l'ensemble des différentes tendances artistiques de la fin du XIXeme siècle et du début du XXeme siècle qui divergent de l'impressionnisme ou s'opposent à lui. Il inclut ainsi entre autres le néo-impressionnisme, mais aussi les tendances artistiques diverses de certains peintres, tels que par exemple Vincent Van Gogh (1853-1890), Paul Cézanne (1839-1906) ou Henri de Toulouse-Lautrec (1864-1901).

Ainsi au XIXeme siècle, de nouveaux pigments sont mis au point, tels que les jaunes et les verts de chrome, le bleu de cobalt, le bleu de céruléum, le violet de cobalt, le vert Véronèse, les pigments au cadmium, le blanc de zinc. Des formes synthétiques de pigments naturels sont également développées, on pourra citer par exemple l'outremer (forme synthétique du lapis-lazuli). De nouveaux colorants organiques synthétiques font également leur apparition, tels que par exemple la mauvéine, l'alizarine (forme synthétique du colorant naturel contenu dans la garance) et l'éosine [20]. La composition chimique de bon nombre de ces composés peut être consultée dans le tableau 1.1 qui se trouve à la fin de ce chapitre.
Les peintres du XIXeme siècle ont donc à leur disposition un éventail de couleurs très important, avec des nouveaux composés qui sont souvent de couleurs très vives. L'utilisation du sulfate de baryum ($BaSO_4$), sous forme naturelle ou synthétique (blanc fixe), dans le domaine de la peinture en tant que charge se développe également au cours du XIXeme siècle, ainsi que d'autres composés synthétiques à base de sulfate de baryum, tels que le lithopone (coprécipité de sulfate de baryum et de sulfure de zinc en proportion variable : $xBaSO_4$. yZnS) [21].

Evolution des techniques de préparation des matériaux de peintures

Au XIXeme siècle, la profession de marchand de couleurs se développe de façon très importante [22] et propose des peintures et des supports préalablement préparés. On pourra citer notamment quelques marchands de couleurs parisiens, tels que *Lefranc & Cie*, *Bourgeois Aîné*, *Sennelier*, qui existent encore aujourd'hui, et des plus petits marchands de couleurs tels que le Père Tanguy et *Tasset et L'Hôte*.
Ainsi progressivement au cours du XIXeme siècle, ce ne sont plus les peintres qui broient leurs couleurs. En effet, les peintures vendues tout d'abord dans des vessies de porc puis dans des tubes en étain à partir de 1840, sont proposées par les marchands de couleur. Les peintures en tube offrent alors la possibilité aux peintres de conserver leur peinture plus longtemps et de transporter leur peinture en dehors de leur atelier, ce qui leur permet de peindre en plein air. Ceci va avoir un impact important sur la façon de peindre, puisque plutôt que de réaliser des esquisses en extérieur et de réaliser le tableau dans leur atelier, les peintres vont pouvoir directement composer leur peinture en extérieur [20]. De plus, les tubes de peinture permettent d'avoir une quantité de matière picturale directement disponible plus importante, le travail de broyage des pigments dans l'huile étant un travail fastidieux. Le développement des peintures en tube a une autre conséquence : les formulations des peintures ne sont plus transmises, alors qu'elles se complexifient avec le temps, et deviennent des recettes industrielles qui demeurent le secret des fabricants qui les produisent. Il n'existe ainsi que peu de connaissances sur les formulations des peintures en tube du XIXeme siècle (additifs et proportions employés), tout comme d'ailleurs sur celles d'aujourd'hui, que les fabricants refusent bien souvent de divulguer.

D'autre part, les marchands de couleurs proposent également des supports déjà préparés, notamment des toiles préparées. Les toiles sont préparées avec un sabre à enduire. Les toiles peuvent être préparées par le fournisseur de deux manières [13, 23] :

- soit en tendant provisoirement une grande pièce de toile (généralement par pièce d'environ 2 x 10 mètres) qui est ensuite stockée en rouleaux de toile préparée qui peuvent être vendus sous cette forme ou bien découpés en supports individuels au format souhaité.
- soit en découpant préalablement la toile au format désiré, en l'appliquant sur un châssis en bois de taille adaptée et en préparant ensuite individuellement les différents supports.

On notera qu'il est parfois difficile de distinguer les fabricants de ces matériaux de peinture, des revendeurs, ce qui rend plus difficile le travail d'identification de la provenance des matériaux utilisés par les peintres [13].

Evolution de la technique

Ces nombreux développements dans le monde du XIXeme siècle et dans les matériaux de peinture s'accompagnent également d'une évolution des techniques employées par les peintres, l'ensemble de ces éléments étant intimement liés. Les techniques utilisées sont très diverses et variables en fonction des peintres et des courants auxquels ils appartiennent, on pourra cependant relever quelques caractéristiques qui se développent notamment au cours du XIXeme siècle, et qui contrastent avec les périodes précédentes. De nombreux artistes peignent en une seule séance, en superposant les couches de matière picturale sans attendre que les couches sous-jacentes soient forcément sèches. D'autres part, de nombreux artistes peignent avec des empâtements très importants, composant alors des peintures très en relief. Ceci diffère de la peinture traditionnelle qui s'efforce d'estomper au maximum les coups de pinceaux pour obtenir une peinture lisse.
On observe également au XIXeme siècle le développement important de techniques basées sur la juxtaposition de touches colorées, notamment chez les impressionnistes et certains post-impressionnistes, technique poussée à l'extrême chez les peintres néo-impressionnistes.

Le blanc de plomb et le blanc de zinc

Le blanc de plomb est le pigment blanc qui a été utilisé en peinture depuis l'Antiquité. Au XIXeme siècle, le blanc de plomb est fabriqué de manière industrielle à partir d'un procédé développé en Hollande : le procédé Hollandais, appelé "*Dutch stack process*" en anglais. La méthode consiste à exposer dans un espace clos pendant plusieurs mois des lames de plomb métalliques en contact avec des vapeurs de vinaigre (acide acétique) et du fumier. La présence de fumier assure à la fois le dégagement de chaleur nécessaire à la réaction et le dégagement

de gaz carbonique, permettant alors la formation de carbonates à partir des acétates de plomb qui se sont d'abord formés à la surface des plaques [24]. Son monopole en tant que pigment blanc à fort pouvoir couvrant n'est remis en cause qu'à la fin du XVIIIeme siècle, lorsque ses effets toxiques pour la santé sont mis en évidence, pouvant provoquer notamment le saturnisme. Ce sont notamment les ouvriers fabricant le blanc de plomb, les marchands de couleurs et les peintres de bâtiment qui sont exposés aux risques sanitaires liés à la manipulation de ce composé à base de plomb. Naît alors la volonté de trouver un substitut au blanc de plomb pour le domaine de la peinture.

Le blanc de zinc (ZnO) semble alors être la meilleure alternative : les premiers essais du blanc de zinc en tant que pigment sont réalisés en 1782 et le pigment est introduit commercialement pour la première fois en 1834 pour les techniques de peinture à l'eau. Entre 1835 et 1844, les travaux de Leclaire ont permis d'améliorer le procédé de production et les propriétés du blanc de zinc pour son emploi dans la peinture à l'huile, qui s'avérait à l'origine inadapté à cause de son faible pouvoir opacifiant et de son séchage lent. Le blanc de zinc est produit à l'échelle industrielle à partir de 1845. Le blanc de zinc s'obtient notamment par deux méthodes industrielles au XIXeme siècle : le procédé direct (ou américain) et le procédé indirect (ou français). Ces deux procédés par voie sèche consistent à produire de l'oxyde de zinc à partir de la combustion de vapeurs de zinc issues du chauffage d'un minerai de zinc (procédé direct) ou de zinc métallique (procédé indirect) [25].

Le blanc de zinc semble cependant avoir été peu adopté par les contemporains de Van Gogh tels que les Impressionnistes, qui ont généralement préféré l'emploi traditionnel du blanc de plomb. Malgré les améliorations de Leclaire, les principaux reproches à l'encontre du blanc de zinc restent néanmoins comme mentionnés précédemment le plus faible pouvoir opacifiant et le séchage plus lent par rapport au blanc de plomb [20]. Van Gogh a cependant abondamment utilisé le blanc de zinc, comme nous le verrons par la suite.

1.3 La peinture de Van Gogh

La bibliographie sur la vie et les aspects artistiques et techniques de l'œuvre de Van Gogh, ainsi d'ailleurs que toute la littérature traitant de l'impact de son travail sur l'histoire de l'art, est colossale [1, 26, 27]. Nous pensons donc pertinent, pour une bonne compréhension de notre démarche, de mettre en lumière les éléments fondamentaux de la vie et de l'œuvre de Van Gogh, de la technique et des matériaux employés dans ses tableaux par rapport à ses contemporains.

La correspondance de Vincent Van Gogh, constituée de 902 lettres, est un élément central de sources d'informations pour toutes les recherches, aussi bien artistiques, biographiques que scientifiques [1]. Il s'agit notamment de lettres entre Vincent et son frère Théo dont il était très proche et avec qui il a continuellement eu un contact épistolaire. La correspondance de Van Gogh fournit des informations aussi bien sur la chronologie, la réalisation de nombreuses compositions et les effets recherchés par l'artiste, que sur les matériaux utilisés et les commandes, les influences et sources d'inspiration diverses. La correspondance de Van Gogh et l'étude de ses œuvres constituent donc les deux supports essentiels de recherches, et l'histoire de l'art et les analyses scientifiques sont les outils qui permettent d'interpréter et d'approfondir les connaissances sur l'artiste et son travail.

1.3.1 Oeuvres et principales périodes de la vie d'artiste de Van Gogh

Vincent Van Gogh (1853-1890) décide de se lancer dans une carrière d'artiste-peintre à 27 ans, en 1880, après avoir exercé, sans succès, différents métiers (marchands de tableaux, instituteur, vicaire). Cet artiste-peintre néerlandais a réalisé, en seulement dix ans, une œuvre monumentale, constituée d'environ 840 tableaux et de plus de 1000 dessins, ainsi que de nombreuses aquarelles et lithographies [28]. Deux systèmes de numérotation existent pour faire référence aux œuvres de Van Gogh, issus des deux catalogues raisonnés de l'œuvre de Van Gogh :

- le catalogue raisonné de Jacob Baart de la Faille de 1928, constituant le premier catalogue raisonné sur l'œuvre de Van Gogh. Celui-ci a été révisé en 1970 par le Van Gogh Museum d'Amsterdam [26].
- le catalogue raisonné de Jan Hulsker de 1980, révisé en 1996 [27].

Les systèmes de numérotation La Faille et de numérotation Jan Hulsker sont désignés respectivement par les lettres F et JH. Le système de numérotation La Faille indexe chronologiquement tout d'abord les peintures, puis les dessins et ensuite les aquarelles, tandis que le système Jan Hulsker indexe chronologiquement les œuvres en combinant tous les types de travaux confondus. Nous utiliserons dans le cadre de cette thèse le système de numérotation La Faille pour

faire référence aux œuvres de Van Gogh.

La vie et l'évolution artistique de l'œuvre de Van Gogh sont marquées par différentes périodes qui sont souvent désignées par les lieux dans lesquels il a vécu. Nous allons ainsi brièvement mentionner quelques informations chronologiques sur les principales périodes de sa vie à partir de 1880, lorsqu'il a commencé à peindre. Ces périodes sont découpées en fonction des lieux où Van Gogh a résidé : les périodes des Pays-Bas, d'Anvers, de Paris, d'Arles, de Saint-Rémy-de-Provence et d'Auvers-sur-Oise (figure 1.2). Ces lieux seront utilisés comme repères chronologiques dans la suite de la thèse.

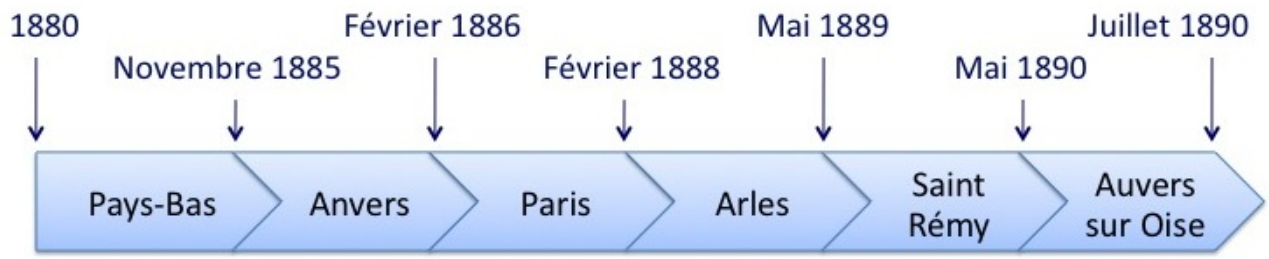


FIGURE 1.2 – Chronologie des périodes de la vie de Van Gogh à partir de 1880, découpée en fonction des lieux où il a vécu.

Les Pays-Bas

Pendant cette période, Van Gogh a vécu successivement à Bruxelles, à Etten, à La Haye, à Drenthe et à Nuenen (figure 1.3).
A partir d'automne 1880, Van Gogh s'installe à Bruxelles et s'inscrit à l'Académie Royale des Beaux-Arts dans le but affiché de suivre des cours de dessin, mais les sources n'ont pas permis de déterminer son assiduité. Il semble en effet avoir étudié de manière indépendante, parfois en compagnie du peintre Anthon van Rappard (1858-1892), pendant cette courte période à Bruxelles.
Après quelques mois dans sa famille à Etten du printemps à la fin de l'année 1881, Van Gogh part s'installer à La Haye, où il prend des cours de peinture avec son cousin, le peintre Anton Mauve (1838-1888), qui l'initie à l'aquarelle et à la peinture à l'huile.
En septembre 1883, Van Gogh part pour la Drenthe, une province au nord des Pays-Bas. Il y peint des paysages et des paysans au travail.
En décembre 1883, Van Gogh rentre dans la maison familiale, maintenant installée dans le

village brabançon de Nuenen. Pendant cette période, inspiré notamment par les peintres Jean-François Millet (1814-1875) et Jules Breton (1827-1906), il s'attache à représenter la vie de gens modestes lors de leurs durs labeurs (des paysans au travail, tisseurs à l'ouvrage, etc), ainsi que des paysages.

FIGURE 1.3 – Carte de la Hollande indiquant la localisation de La Hague, Etten, Nuenen et de la région de Drenthe, dont les noms sont entourés en rouge (Source originale de l'image : site internet de l'édition 2009 de la correspondance de Van Gogh [1]).

Anvers

En novembre 1885, Van Gogh s'installe à Anvers et prend des cours à l'Ecole des Beaux-Arts d'Anvers à partir de janvier 1886 pour perfectionner sa peinture des personnages. Cependant, au bout de deux mois seulement, le style d'enseignement académique lui déplait, et il abandonne les cours. Pendant cette période, il découvre les estampes japonaises qu'il commence à collectionner et explore les vastes collections d'art belge et néerlandais, notamment l'œuvre de Peter Paul Rubens (1577-1640) qui l'impressionne.

Paris

Van Gogh est intrigué par le développement artistique qui s'opère à Paris dans le monde de la peinture (l'Impressionnisme) que relate dans ses lettres son frère Théo, marchand de tableaux dans la capitale française depuis quelques années déjà. Ainsi, en février 1886, Van Gogh emmenage à Paris chez Théo dans le quartier de Montmartre. Pendant quelques mois, Van Gogh rejoint l'atelier du peintre Fernand Cormon (1845-1924). Il y réalise des études et dessins d'après des modèles en plâtre, et y rencontre de jeunes artistes, tels que Henri de Toulouse-Lautrec (1864-1901), Emile Bernard (1868-1941) et John-Peter Russell (1858-1930). C'est également durant cette période que Van Gogh rencontre Paul Signac (1863-1935).

Arles

A la recherche d'une vie plus calme en des lieux plus ensoleillés, Van Gogh part s'installer en février 1888 dans le sud de la France, à Arles. En mai 1888, il loue une petite maison, la Maison Jaune, dans laquelle il souhaite créer une colonie d'artistes, avec notamment Paul Gauguin (1948-1903) et Emile Bernard. Gauguin accepte de venir travailler avec Van Gogh en octobre 1888. C'est à l'occasion de l'arrivée de Gauguin que Van Gogh peint les aujourd'hui si célèbres natures mortes de tournesols pour décorer la maison. Cependant, rapidement des conflits naissent entre les deux peintres et leur cohabitation, de courte durée, s'achève fin décembre 1888 par une violente dispute.

Saint-Rémy-de-Provence

Suite à l'épisode dramatique avec Gauguin, Van Gogh est victime de plusieurs crises et décide en mai 1889 de se faire admettre à l'hôpital psychatrique de Saint-Rémy-de-Provence, situé à quelques kilomètres d'Arles. Pendant son séjour d'un an à Saint-Rémy-de-Provence, Van Gogh peut continuer à travailler. Il peint alors les personnes, les objets et vues qui l'entourent. Il réalise également des compositions entièrement issues de sa mémoire, ou encore l'étude de

reproductions d'œuvre d'artistes célèbres tels que Jean-François Millet, Rembrandt (1606-1669) ou Eugène Delacroix (1798-1863).

Auvers-sur-Oise

Animé du désir de retourner dans le nord de la France, Van Gogh s'installe en mai 1890 à Auvers-sur-Oise, village d'artistes situé en région parisienne. Il se lie d'amitié avec le docteur Paul Gachet, médecin, collectionneur de tableaux et peintre amateur. Van Gogh réalise pendant cette courte période de deux mois un nombre très important de tableaux, presque 80. Van Gogh se sent comme une charge financière pour son frère Théo qui le finance depuis des années. Cela le rend très déprimé, notamment pendant les dernières semaines de sa vie, ce qui l'aurait conduit le 27 juillet 1890 à se tirer une balle dans la poitrine, blessure dont il succombe deux jours plus tard, âgé de 37 ans seulement.

1.3.2 Technique et caractéristiques de la peinture de Van Gogh

Mise en place de la composition
On détecte dans de nombreux tableaux de Van Gogh la présence d'éléments permettant la mise en place de la composition : par exemple des dessins sous-jacents réalisés avec des matériaux carbonés (fusain, graphite) ou bien directement avec de la peinture. Van Gogh mentionne également dans sa correspondance le cadre perspectif (figure 1.4)(lettre 254 [1]). Il s'agit d'un outil du XIXeme permettant de faciliter la construction des éléments en perspective. Il existe différents types de cadre perspectif, allant du simple cadre de carton à un cadre plus élaboré en bois avec des fils qui le traversent [29].
L'utilisation du cadre perspectif a été identifié dans certains tableaux de Van Gogh, la détection de son usage étant souvent facilitée par le fait qu'il a souvent esquissé les contours du cadre perspectif sur les supports des tableaux. Il semble cependant que Van Gogh ait rarement utilisé cet outil pour son usage premier, la perspective, mais plutôt dans de nombreux cas pour la mise en place de la composition et le respect des proportions [13]. Le tracé d'un quadrillage sur le support a également été identifié dans certaines peintures, notamment lorsqu'il s'inspirait de reproductions d'œuvres de maîtres illustres ou bien d'estampes japonaises. Ceci permettait probablement à Van Gogh de modifier la taille des impressions originales dont il s'inspirait en respectant les proportions [13].

Technique picturale, style et sujet des compositions
La peinture de Van Gogh a constamment évolué au cours de sa carrière, aussi bien au niveau de la technique et du style que des sujets des compositions. En effet, Van Gogh a perpétuellement

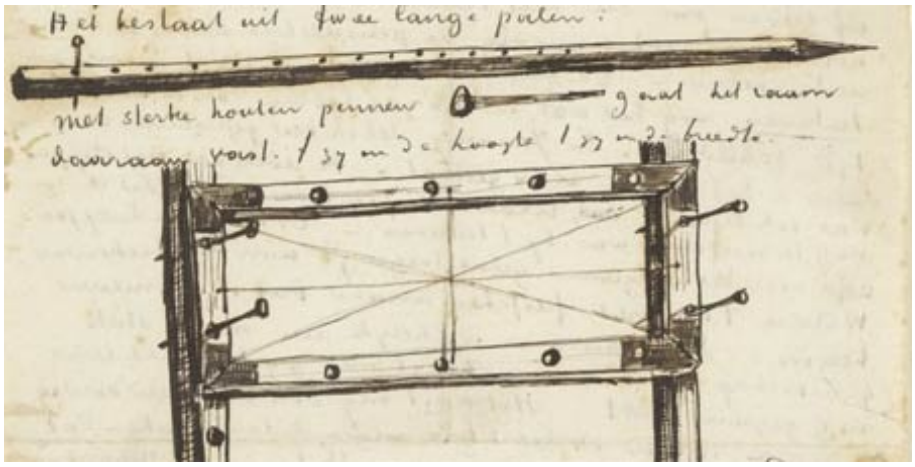


FIGURE 1.4 – Croquis d'un cadre perspectif extrait de la lettre 254 (La Hague, 5 août 1882) des correspondances de Van Gogh [1]). Cette lettre est conservée au Van Gogh Museum d'Amsterdam. (Source de l'image : site internet du Van Gogh Museum d'Amsterdam [28]).

œuvré pour perfectionner sa maîtrise technique de la peinture et pour élaborer au cours du temps son propre style.

Nous n'allons pas entrer ici dans les détails des différentes évolutions qu'a connues la peinture de Van Gogh en fonction de ses approches artistiques et des diverses sources d'inspirations et d'influences qu'il a rencontrées au cours de sa vie, tant il s'agit d'un sujet vaste et complexe. En quelques mots, après une peinture assez traditionnelle et l'utilisation d'une palette sombre pendant les premières années (figure 1.5 - F82 et F83), Van Gogh a développé au fil du temps une peinture riche en couleurs vives et en relief, qui caractérise notamment ses tableaux les plus célèbres et les plus appréciés aujourd'hui et que l'on retrouve dans les tableaux de la fin de sa vie, par exemple les fameux tournesols ou *La chambre de Van Gogh à Arles* (respectivement F458 et F483 dans la figure 1.5).
Il est important de souligner que les années passées à Paris constituent un tournant dans l'évolution de la peinture de Van Gogh [30]. En effet, il s'agit d'une période d'expérimentation et d'innovation où il est en proie à l'influence des nouveaux courants dans la peinture française et au contact de jeunes artistes. Notamment, pendant cette période, Van Gogh s'inspire des travaux de Monticelli, empâtés et variés en couleurs. Il expérimente également la peinture à l'essence au contact de Toulouse-Lautrec et une technique basée sur l'utilisation de touches en petits points et traits colorés, probablement sous l'influence du néo-impressionnisme. C'est également une période où il met en application des théories modernes de la couleur qu'il a découvertes quelques années auparavant notamment dans l'ouvrage de Charles Blanc [19]. De

plus, son amitié avec Bernard et les estampes japonaises qu'il collectionne inspirent également sa manière d'appréhender la peinture, comme l'illustre par exemple *Le Père Tanguy* (figure 1.5 - F363). On pourra se reporter à van Tilborgh (2011) [30] pour plus de détails sur l'évolution de la peinture de Van Gogh pendant cette période d'expérimentation et sur les éléments y ayant contribués.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés aux tableaux de la période française de Van Gogh (Paris, Arles, Saint-Rémy et Auvers-sur-Oise). Il est difficile de caractériser les tableaux de la période parisienne, période d'expérimentation et d'innovation, qui a beaucoup contribué au développement du style unique de Van Gogh. Il a continué à faire mûrir son œuvre pendant son séjour dans le sud de la France, inspiré par la lumière de Provence et les couleurs vives. Les tableaux des périodes d'Arles, de Saint-Rémy-en-Provence et d'Auvers-sur-Oise se caractérisent ainsi notamment par l'utilisation d'une palette très colorée, où souvent les couleurs complémentaires sont mises en opposition dans la composition (figure 1.5 - F504, F545, F483, F686), et par un relief important crée par des empâtements et des touches de pinceau très expressives manifestant toute la virtuosité de l'artiste.

Les sujets de composition des tableaux de Van Gogh sont très divers et variés (portraits, autoportraits, paysages de campagne ou ville, intérieurs, natures mortes, travaux de paysans, etc). Ceux-ci sont souvent fonction des différentes approches artistiques qu'a traversées l'artiste au cours de sa vie, ainsi que de l'environnement qui l'entoure dans les lieux où il a résidé. Van Gogh s'est souvent focalisé sur un sujet ou un même thème pendant un temps pour perfectionner certains aspects ou réaliser des séries, créant ainsi une succession de différentes "phases" des sujets traités. On pourra par exemple citer la série des 29 autoportraits de Paris, la série des arbres fruitiers, des champs de blés et des tournesols à Arles (exemples dans la figure 1.5, respectivement avec les peintures F320, F404, F545 et F458), ainsi que les séries inspirées des reproductions en noir et blanc d'œuvres d'artistres illustres (Millet, Delacroix, Rembrandt) qu'il a mises en couleurs (exemple de *La Méridienne* (F686), d'après Millet) dans la figure 1.5). Van Gogh a également réalisé à plusieurs reprise la répétition de ses propres tableaux : on citera par exemple les trois versions de *La Chambre à Arles* ou les cinq versions de *La Berceuse* (portrait d'Augustine Roulin) (exemples respectivement de F483 et F504 dans la figure 1.5).

FIGURE 1.5 – Sélection de quelques tableaux de l'œuvre de Van Gogh (de gauche à droite) : partie supérieure : ***Les mangeurs de pomme de terre* (F82)**, 1885, Nuenen, 82 x 114 cm, Van Gogh Museum, Amsterdam ; ***La chaumière* (F83)**, 1885, Nuenen, 66 x 79 cm, Van Gogh Museum, Amsterdam ; ***Le Père Tanguy* (F363)**, 1887, Paris, 92 x 73 cm, Musée Rodin, Paris ; partie intermédiaire : ***Portrait de l'artiste* (F320)**, 1887, Paris, 44 x 36 cm, Musée d'Orsay, Paris ; ***La Berceuse (Portrait d'Augustine Roulin)* (F504)**, 1889, Arles, 91 x 72 cm, Kröller-Müller Museum, Otterlo ; ***Vase avec quinze tournesols* (F458)**, 1889, Arles, 95 x 73 cm, Van Gogh Museum, Amsterdam ; ***Pêchers en fleurs* (F404)**, 1888, Arles, 81 x 59 cm, Van Gogh Museum, Amsterdam ; partie inférieure : ***Les Moissonneurs* (F545)**, 1888, Arles, 73 x 54 cm, Musée Rodin, Paris ; ***La chambre de Van Gogh à Arles* (F483)**, 1889, Saint-Rémy, 57 x 73 cm, Musée d'Orsay, Paris ; ***La Méridienne* (F686)**, 1890, Saint-Rémy, 73 x 91 cm, Musée d'Orsay, Paris. (Sources des images : C2RMF et sites internet du Van Gogh Museum d'Amsterdam, du Musée d'Orsay et de l'édition 2009 de la correspondance de Van Gogh [1, 28, 31]).

1.3.3 Matériaux utilisés

Il s'agit d'un sujet très vaste, c'est pourquoi nous allons principalement nous concentrer sur les matériaux employés pendant les périodes où Van Gogh a vécu en France (entre février 1886 et juillet 1890 : périodes de Paris, Arles, Saint-Rémy-de-Provence, Auvers-sur-Oise), qui constituent le cœur de notre étude. La correspondance de Van Gogh [1] est une source très importante d'informations sur les matériaux qu'il a utilisés, notamment par le biais des commandes qu'il passait à son frère Théo. A cela s'ajoutent les matériaux identifiés par les études réalisées par le passé sur les peintures de Van Gogh.
Après avoir présenté les principaux fournisseurs chez lesquels Van Gogh s'est approvisionné en matériaux de peinture, nous exposerons des éléments d'informations concernant les supports et couleurs employés par Van Gogh.

Fournisseurs principaux de matériaux de peinture

Nous allons donner quelques éléments d'informations sur les principaux fournisseurs de matériaux de peinture de Van Gogh qui ont été identifiés en fonction des différents lieux de résidence de Van Gogh lorsqu'il séjournait en France. On notera tout d'abord qu'il existe peu d'informations dans la correspondance de Van Gogh lorsqu'il vivait chez son frère Théo à Paris, contrairement aux nombreux renseignements qui figurent dans les lettres rédigées pendant les autres périodes et destinées principalement à son frère.
Cependant, l'étude menée par Hendriks (2006) [9, 13] sur un important corpus de 87 tableaux peints à Paris a permis d'identifier certains marchands de couleurs, que Van Gogh fréquentait pendant cette période, par le biais des tampons ou étiquettes sur les supports. Cette étude met en évidence que Van Gogh s'est approvisionné pendant son séjour à Paris chez *Tasset et L'Hôte* et le Père Tanguy, ainsi que chez d'autres marchands de couleurs que nous allons détailler par la suite.
La correspondance de Van Gogh met en évidence que lors de son arrivée à Arles, Van Gogh s'approvisionne localement pendant les premiers mois. Cependant il ne semble pas satisfait du marchand de couleurs local qu'il décrit comme "paresseux" à lui préparer ses toiles, et décide, à partir de début avril 1888, de faire venir ses supports et couleurs de Paris, en passant des commandes à son frère Théo (lettre 593 [1]). A partir de ce moment, et ce jusqu'à la fin de sa vie, la correspondance de Van Gogh indique que *Tasset et L'Hôte* et le Père Tanguy deviennent ses principaux fournisseurs de matériaux de peinture [1].

Tasset et L'Hôte
Lorsqu'il séjourne à Paris, Van Gogh commence à fréquenter la boutique *Tasset et L'Hôte*,

qui deviendra ensuite un de ses principaux fournisseurs de matériaux de peinture. Van Gogh mentionne dans sa correspondance que la magasin se situe rue Fontaine (lettre 593 [1]). En effet, la boutique de Guillaume Charles Tasset et de son associé L'hôte était située au 31, rue Fontaine-Saint-Georges dans le 9eme arrondissement de Paris [22] et semble avoir été active de 1885 à 1915 [13]. Cette boutique a également été fréquentée par des contemporains de Van Gogh, tels que Paul Signac, Alfred Sisley, Edgar Degas et Armand Guillaumin [13, 32]. La présence de tampon *Tasset et L'Hôte* (figure 1.6) sur les toiles ou les châssis originaux de quatres tableaux de Van Gogh, peints pendant la période Paris, met en évidence qu'il a acheté ce type de matériaux pendant cette période [13]. Il est probable qu'il y ait également acheté des couleurs pendant cette période, mais aucune preuve n'appuie cette hypothèse. A partir d'avril 1888, la correspondance de Van Gogh indique qu'il s'est très fréquemment approvisionné chez *Tasset et L'Hôte* en toiles préparées et en tubes de peinture : on pourra citer par exemple, de manière non exhaustive, les lettres 593, 639, 668, 674, 800, 869, 877 [1].

FIGURE 1.6 – Exemple d'un tampon de *Tasset et L'Hôte* sur la toile de *La Seine à Saint-Palais*, peint en 1892 par Armand Guillaumin et conservé au Wallraf-Richartz-Museum & Fondation Corboud de Cologne. (Source de l'image : site internet du *Research Project Painting Techniques of Impressionnism and Postimpressionism* [32]).

Julien-François Tanguy, dit le Père Tanguy

Le Père Tanguy (figure 1.5 - F363) et sa femme emménagent à Paris en 1860. Il entre comme broyeur à la maison Edouard, réputée comme un des meilleurs fournisseurs de couleurs de l'époque, située 6 rue Clauzel dans le 9eme arrondissement de Paris. En 1869, Edouard quitte ces locaux, et le Père Tanguy installe sa boutique dans la même rue, au 14, rue Clauzel [22]. Le magasin semble avoir été actif de 1874 à 1894 [13]. Dès l'automne 1886, Van Gogh est en contact avec le Père Tanguy (lettres 570 du 25 octobre 1886 [1]), qui demeurera par la suite un de ses fournisseurs principaux de matériaux de peinture avec *Tasset et L'Hôte*. A l'heure

actuelle, il n'a pas été identifié de tampon de la boutique du Père Tanguy, suggérant qu'il ne marquait pas les produits qu'il vendait. Cela rend plus difficile l'identification des supports qui pourraient provenir de chez Tanguy parmi ceux employés par Van Gogh. La lettre 571 de juillet 1887 [1] met en évidence que Van Gogh s'est procuré en matériaux de peinture chez Tanguy pendant la période où il résidait à Paris, cependant nous n'avons pas de détails sur le type de produits dont il s'agit. Pendant les périodes d'Arles, de Saint-Rémy et d'Auvers-sur-Oise, la correspondance de Van Gogh (par exemple les lettres 634, 677, 682, 687, 863, 869, 870 [1]) fait mention à plusieurs reprises de commandes de couleurs chez Tanguy. Cependant aucun élément ne manifeste qu'il y a également commandé des supports qu'il semble s'être essentiellement procurés chez *Tasset et L'Hôte*. Des peintres contemporains de Van Gogh, tels que Auguste Renoir, Paul Cézanne et Camille Pissarro ont également fréquenté la boutique du Père Tanguy [29].
Les toiles et couleurs de Tanguy ont la réputation de ne pas être de bonne qualité et sont vendues à des prix relativement bas. En effet, la comparaison des prix à partir de catalogues de l'époque met en évidence que les prix de Tanguy sont de l'ordre de 10 % inférieurs à ceux de plus grandes boutiques, telles que *Bourgeois Aîné* ou *Lefranc & Cie* [13]. Van Gogh se plaint en effet de la qualité des couleurs de Tanguy, cependant celles-ci semblent lui convenir tant qu'elles restent bon marché (lettres 629, 634, 677, 889 [1]).

Autres fournisseurs
L'étude d'Hendriks (2011) met aussi en évidence, par la présence de tampons ou d'étiquettes identifiés sur quelques supports des tableaux de Van Gogh, que ceux-ci proviennent probablement d'au moins sept autres boutiques que Van Gogh a également dû fréquenter pendant qu'il habitait à Paris. Tous ces magasins sont situés à Montmartre, où Van Gogh résidait, ou à ses alentours [13] :

- Rey et Perrot
- Pignel-Dupont
- Dubus
- A. Fermine
- Hardy-Alan
- Gust. Hennequin
- Hofer Frères

Ces tampons ou étiquettes ont été identifiés pour tous les fournisseurs sur des toiles ou des châssis, sauf pour *Pignel-Dupont* où cela n'a été observé que sur des supports en carton. De plus, une ancienne étiquette sur un moulage en plâtre que Van Gogh possédait suggère qu'il est possible que Van Gogh se soit également rendu dans le magasin de couleurs de Latouche,

situé à Paris [13]. Il est probable que Van Gogh ait également acheté d'autres matériaux de peinture dans ces magasins lorsqu'il y a acheté des supports, cependant aucune indication ne permet actuellement de le confirmer.

Le marchand de couleurs local à Arles chez lequel Van Gogh s'est approvisionné au début de son séjour dans le sud de la France n'a pas pu être clairement identifié. Van Gogh indique qu'il "*fau*[*dra*] *qu* [*'il*] *prenne* [*s*]*es couleurs et* [*s*]*es toiles soit chez un épicier soit chez un libraire*" (lettre 578 [1]). Peu de temps après, il mentionne avoir fait la connaissance d'un épicier qui vend des articles de peintures et qui est peintre-amateur (lettre 583 [1]). D'après les notes de l'édition de 2009 de la correspondance de Van Gogh [1], certains éléments prêtent à penser qu'il s'agit probablement de Jules Armand, mais il était également possible d'acheter des matériaux de peintures au magasin de papiers peints de Bompard fils. D'autre part, les notes de l'éditeur [1] mentionnent également que, selon les témoignages de Jeanne Calment qui aurait rencontré Van Gogh par son cousin, Van Gogh pourrait avoir acheté ses toiles dans le magasin de tissu de la tante de Jeanne. Cependant, il n'existe aucune preuve confirmant cette hypothèse.

Par ailleurs, des indications dans la correspondance de Van Gogh nous informent qu'il a acheté des matériaux de peinture de manière intermittente sur ses lieux de séjour dans le sud de la France afin de pallier aux ruptures de stock de ses commandes à Paris chez *Tasset et L'Hôte* et le Père Tanguy (par exemple les lettres 615, 656, 808 [1]). Notamment, pendant la période où Gauguin a séjourné à Arles chez Van Gogh (octobre-décembre 1888), deux semaines après l'arrivée de Gauguin, Van Gogh indique que Gauguin a acheté 20 mètres de toile très forte, manifestement localement (lettre 717 du 3 novembre 1888 [1]). Une lettre de Gauguin à Théo Van Gogh indique que Van Gogh a également employé cette toile pour peindre (lettre 778 [1]). Lorsqu'il réside à Auvers-sur-Oise, il n'est pas fait mention d'achat de fournitures localement, cependant il écrit "*ici on ne peut pas en trouver de bonnes de couleurs*" (lettre 902 [1]), suggérant qu'il est possible qu'il ait essayé les couleurs des marchands d'Auvers qui lui ont déplu et qu'il y ait acheté également des supports.

Supports

Le support que Van Gogh a le plus couramment utilisé est la toile, mais l'usage de support en carton a également été reporté pendant la période où il séjournait à Paris [9, 13, 33].
La toile pour peindre peut être achetée sous trois formes [9, 13] :

- des toiles préparées commercialement montées sur châssis à des formats standards qui peuvent être achetées directement chez le marchands de couleurs et qui ne nécessitent

aucune préparation supplémentaire.
- des toiles préparées commercialement sous forme de rouleaux et des châssis nus que le peintre pourra combiner par la suite lui-même. Cette option est moins coûteuse que la première et permet de découper la toile au format désiré, qui peut être non standard.
- des toiles brutes, mais qui sont préparées ensuite à la demande selon la convenance de l'artiste par le marchand de couleurs ou bien que l'artiste prépare lui-même. Ceci offre la possibilité à l'artiste de choisir le type de préparation qu'il souhaite et, tout comme l'option précédente, de découper la toile au format voulu.

Des indications mettent en évidence que Van Gogh a utilisé l'ensemble de ces options au cours de sa carrière de peintre.
L'étude menée par Hendriks (2006) atteste que Van Gogh a principalement employé des toiles préparées commercialement, probablement achetées prêtes à l'emploi comme le manifestent les formats souvent standards, pendant la période parisienne [9, 13].
Après son arrivée à Arles, Van Gogh commence également à utiliser à partir d'avril 1888 des toiles préparées commercialement qu'il commande à Paris, notamment chez *Tasset et L'Hôte* et peut être dans certains cas chez le Père Tanguy. La correspondance de Van Gogh indique qu'il semble avoir essayé plusieurs qualités de toiles chez *Tasset et L'Hôte* :

- une toile à 6 Frs le mètre, qu'il désigne comme "toile au plâtre" ou "toile absorbante"
- une toile à 4,50 Frs
- une toile à 5,50 Frs
- une toile à 2,50 Frs qu'il appelle "toile ordinaire"

Van Gogh mentionne avoir reçu des échantillons de la toile absorbante à 6 Frs le 13 avril 1888 et demande à Théo de lui en envoyer 3 mètres (lettre 597 [1]). Il a probablement reçu cette commande le 1er mai 1888 (lettre 602 [1]). Van Gogh ne paraît pas satisfait de la qualité de cette toile et il ne semble pas en avoir commandée de nouveau par la suite (lettre 610 [1]). Van Gogh se renseigne également sur les prix d'une toile à 4,50 Frs (lettres 631, 635, 639 [1]), qualité qu'il pourrait avoir essayée, mais il indique cependant qu'il serait mieux par la suite de commander de la "toile ordinaire" (lettre 639 [1]). Il a également essayé une toile à 5,50 Frs, dont il semble avoir reçu une commande durant la première quinzaine d'août 1888. Il indique trouver cette toile "très belle" et il planifie de l'utiliser avec parcimonie seulement pour certains tableaux, prenant le parti d'employer des toiles à bon marché pour les autres études (lettre 654 [1]). Van Gogh écrit à plusieurs reprises vouloir commander de la "toile ordinaire" à 2,50 Frs à partir de la mi-juin 1888 (lettre 625 [1]), mais semble l'avoir effectivement essayée seulement en août 1888. Il se dit satisfait de la "toile ordinaire" de *Tasset et L'Hôte* (lettre 666 du 21 ou 22 août 1888 [1]). La correspondance de Van Gogh atteste qu'il a commandé à nouveau cette qualité

de toile à plusieurs reprises, le 11 septembre et le 22 octobre 1888, par rouleau de 5 ou 10 mètres (lettres 680 et 710 [1]). Par la suite, pendant les périodes d'Arles, de Saint-Rémy et d'Auvers, de très nombreuses commandes montrent qu'il s'approvisionne en rouleaux de toile préparée chez *Tasset et L'Hôte*. Cependant Van Gogh ne mentionne plus la qualité de toile dont il s'agit, mais il semble très vraisemblable que ce soit la toile de qualité "ordinaire" à 2,50 Frs [1].

Plus occasionnellement, Van Gogh a utilisé des toiles qu'il a fait préparer à la demande ou qu'il a préparées lui-même. On pourra citer plusieurs périodes où Van Gogh semble employer plus régulièrement des toiles préparées à la demande par le marchand de couleurs ou des toiles qu'il prépare lui-même. Tout d'abord, lorsqu'il est à Paris, Van Gogh se met à expérimenter différents types de préparation à partir de début 1887. D'autre part, lors des premiers mois suivant son arrivée à Arles, Van Gogh s'est tout d'abord approvisionné en toile localement qu'il faisait préparer à la demande (lettre 583 [1]) ou préparait lui-même (lettre 610 [1]). D'autre part, lors de son séjour avec Gauguin, entre octobre et décembre 1888, l'étude de Hoermann Lister *et al* (2001) met en évidence que les deux artistes ont préparé de nombreuses toiles eux-mêmes, comme Van Gogh le prévoyait (lettre 712 [1]), notamment à partir de la toile forte que Gauguin a acheté qui s'avère être en jute [6].

Van Gogh a également réutilisé des supports qu'il avait déjà peints. Plusieurs exemples ont été identifiés de supports repeints pendant la période parisienne [9, 13, 34].

Couleurs

Pendant les périodes passées en France, Van Gogh a utilisé des peintures à l'huile commerciales en tube, comme en témoigne les nombreuses commandes dans sa correspondance [1]. Il les achète sous forme de petits, moyens ou grands tubes, essentiellement chez *Tasset et L'Hôte* et chez le Père Tanguy à partir d'avril 1888.
Il n'y a pas d'indications suggérant que Van Gogh ait parfois broyé ses couleurs lui-même pendant ces périodes. Cependant, lorsqu'il est à Arles, peu de temps avant l'arrivée de Gauguin, Van Gogh indique qu'ils vont probablement broyer les couleurs eux-mêmes lorsque Gauguin sera là (lettre 694 [1]). Néanmoins, d'après la correspondance de Van Gogh durant le séjour de Gauguin à Arles, il ne semble pas que cela ait été le cas.
La correspondance de Van Gogh constitue aussi une importante source d'informations concernant les pigments qu'il a employés, notamment par le biais des commandes de tubes de peinture qu'il passe à son frère : le tableau 1.1 répertorie les pigments que Van Gogh a fréquemment commandés dans ses lettres [1], attestant que Van Gogh les a utilisés dans ses peintures. Il s'agit

à la fois de pigments anciens (blanc de plomb, vermillon, mine orange, ocres), mais aussi de pigments modernes, développés pendant le XVIIIeme et le XIXeme siècle (jaune de chrome, vert Véronèse, vert émeraude, bleu de cobalt, bleu outremer, bleu de Prusse). Pendant la période où Van Gogh réside en France, on relève également une occurence de commande de noir d'ivoire (mélange de phosphate tricalcique ($Ca_3(PO_4)_2$ et de carbone), de terre de Sienne naturelle (mélange d'oxyde de fer, de manganèse et d'argile) et de cinabre vert (lettres 593 et 779 [1]). Le cinabre vert serait formulé à partir d'un mélange de jaune de chrome et de bleu de Prusse [35].

Van Gogh a également souvent commandé en France des laques. On répertorie dans sa correspondance différents types de laque [1] : la laque géranium (laque à base d'un colorant rouge, l'éosine (figure 1.7.a)), le carmin (laque à base d'acide carminique, extrait de cochenilles [36] (figure 1.7.b), et une laque que Van Gogh désigne sous le nom de "laque ordinaire". Nous n'avons pas d'informations sur le type de laque dont il s'agit.

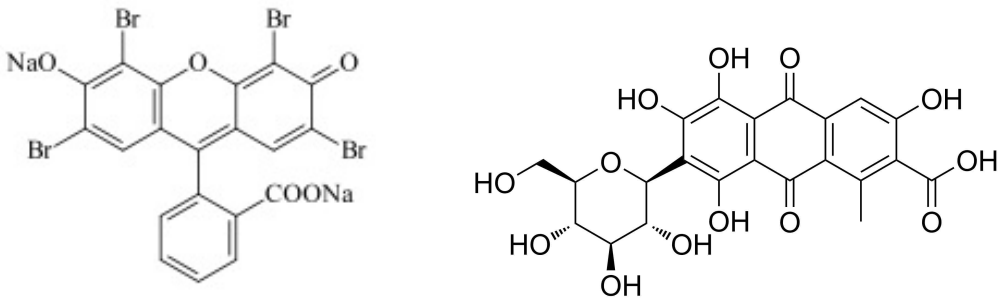


FIGURE 1.7 – a) Formule chimique de l'éosine (tétrabromofluorescine), qui est un colorant rouge utilisé dans la laque géranium (à gauche) ; b) formule chimique de l'acide carminique, extrait de cochenilles (à droite).

La correspondance de Van Gogh nous apporte également quelques éléments d'informations sur une propriété de la peinture en tube qu'il souhaite éviter. Lorsqu'il est à Arles, Van Gogh demande à *Tasset et L'Hôte* et au Père Tanguy de broyer les couleurs plus grossièrement, afin que les couleurs contiennent moins d'huile (lettres 674 et 677 [1]). Il mentionne en effet dans la lettre 668 : "*à moi il me semble que plus une couleur est broyée fine, plus aussi elle est saturée d'huile. Or nous n'aimons pas énormement l'huile, cela va sans dire*" [1]. Carlyle (2001) reporte que des auteurs de manuels et de traités de peinture reprochaient également l'excès d'huile dans les formulations des peintures en tube [35].

1.4 Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'introduire la peinture à l'huile de Van Gogh et les matériaux qu'il a employés en les replaçant dans le contexte de la peinture du XIXeme siècle. Dans le chapitre suivant, nous allons présenter les informations apportées par diverses études décrites dans la littérature.

TABLEAU 1.1 – Pigments fréquemment employés par Van Gogh d'après sa correspondance [1]. Pour chaque pigment, sont indiquées la formule chimique et quelques remarques concernant son usage et son développement.

Composé	Formule chimique	Remarques
		Pigments blancs
Blanc de plomb	$2PbCO_3.Pb(OH)_2/PbCO_3$	Pigment très ancien découvert depuis l'Antiquité, il a longtemps été le seul pigment blanc utilisé dans la peinture
Blanc de zinc	ZnO	Connu depuis l'Antiquité, mais utilisé dans la peinture seulement depuis la fin du XVIIIeme siècle
		Pigments rouges
Vermillon	HgS	Pigment très ancien, forme synthétique du cinabre
Mine orange	Pb_3O_4	Pigment très ancien, forme synthétique du minium
Ocre rouge	Fe_2O_3 ★	Pigment très ancien connu depuis la préhistoire ; la forme synthétique a été développé au XVIIIeme siècle (rouge de Mars)
		Pigments jaunes
Ocre jaune	$FeOOH$ ★	Pigment très ancien connu depuis la préhistoire ; la forme synthétique a été développé au début des années 1920 (jaune de mars)
Jaune de chrome	$PbCrO_4$	Pigment développé depuis le début du XIXeme siècle ; il existe plusieurs teintes de jaune de chrome, allant du jaune pâle à l'orange en fonction de la quantité de charges ajoutées et de la méthode de préparation, qui constitue des couleurs vendues sous des appellations différentes ; Van Gogh en a utilisé plusieurs teintes (jaune de chrome n° 1, 2 et 3)
		Pigments verts
Vert Véronèse	$Cu(CH_3COO)_3.3\ Cu(AsO_2)_2$	Pigment développé depuis le début du XIXeme siècle
Vert émeraude	$Cr_2O_3.2H_2O$	Pigment utilisé depuis le début du XIXeme siècle
		Pigments bleus
Bleu de cobalt	$CoO.Al_2O_3$	Pigment développé au début du XIXeme siècle
Bleu outremer	$Na_7Al_6Si_6O_{24}S_3$	Développé au XIXeme siècle ; forme synthétique du Lapis-Lazuli
Bleu de Prusse	$KFe_4\ (Fe(CN)_6)_3.H_2O$	Développé au début du XVIIIeme siècle

★ Pour les ocres (argiles riches en fer), nous avons indiqué uniquement la formule chimique de la matière colorante (hématite pour l'ocre rouge, gœthite pour l'ocre jaune).

Chapitre 2

Contexte bibliographique

Dans ce chapitre, nous allons présenter quelques éléments bibliographiques qui se rapportent aux études des tableaux de Van Gogh, aux formulations des tubes de peinture du XIXeme siècle et aux études concernant la consistance des peintures anciennes et leurs propriétés mécaniques.

2.1 Etudes concernant les tableaux de Van Gogh

2.1.1 Etudes sur les matériaux employés par Van Gogh

De nombreuses études ont été réalisées sur des corpus plus ou moins larges de tableaux de Van Gogh, permettant d'obtenir des informations sur les matériaux qu'a employés Van Gogh pendant la période française [2–13, 33].

Etudes des toiles préparées et des préparations

Nous allons présenter quelques éléments issus de ces études, en nous attachant aux informations concernant les toiles préparées commercialement.

L'étude de Hendriks (2006), réalisée sur 87 œuvres de la période parisienne, indique que les toiles préparées commercialement peintes à Paris sont notamment en lin, avec des tissages variables, allant de 11 à 30 fils/cm^2. Il semble cependant que de nombreuses toiles présentent un tissage proche de 12 x 12 fils/cm^2. De plus, cette étude met en évidence que la plupart des préparations de ces toiles sont à base de blanc de plomb et se divisent en trois types :

- le premier type de préparation, rencontré le plus couramment, consiste en une couche de préparation à base de blanc de plomb et d'huile. La préparation peut également contenir

des charges (sulfate de baryum, carbonate de calcium et/ou gypse) ainsi qu'une petite quantité de pigments qui donne une légère teinte à la préparation (ocre, noir de carbone, terre d'ombre).
- le deuxième type, identifié dans dix tableaux, comporte deux couches de préparation : une première couche apposée à la toile à base de carbonate de calcium et probablement de colle animale, et une deuxième couche plus épaisse à base de blanc de plomb et d'huile. On retrouve le même type de charges et de pigments que ceux décrits ci-dessus dans la première catégorie de préparation.
- le troisième type de préparation n'a été identifié que sur deux tableaux. Il s'agit d'une préparation composée de deux couches : une première couche, appliquée sur la toile, à base de carbonate de calcium et d'huile avec un peu de blanc de plomb ; et une deuxième couche plus fine à base de blanc de plomb et d'huile avec un peu de carbonate de calcium.

L'étude réalisée par Hoermann-Lister *et al* (2001) sur les supports utilisés par Van Gogh à Arles pendant le séjour avec Gauguin met en évidence l'utilisation de vingt toiles préparées commercialement. Parmi celles-ci, trois groupes de toiles émergent qui comportent des tissages très homogènes : trois toiles en lin avec un tissage de 12 x 12 fils/cm^2, sept toiles en lin avec un tissage de 15 x 12 fils/cm^2 et huit toiles en lin avec un tissage de l'ordre de 17 x 12 fils/cm^2. Les auteurs suggèrent que les deux derniers types de toiles pourraient être des toiles provenant de *Tasset et L'Hôte*, de différentes qualités. Les préparations de trois toiles de tissage 17 x 12 fils/cm^2 ont pu être analysées et comportent une ou deux couches de préparation à base de blanc de plomb avec dans certains cas la présence de sulfate de baryum et de silicium [6].
Les travaux de Ravaud (1999), de Hendriks et van Tilborgh (2001) et de Hendriks *et al* (2011) mettent en évidence que de très nombreuses toiles préparées commercialement ont été identifiées avec ce tissage caractéristique asymétrique de 17 x 12 fils/cm^2, notamment pour des toiles peintes à Saint-Rémy et Auvers-sur-Oise. La similarité du tissage de ces toiles atteste qu'il s'agit de la même qualité de toile : celle des rouleaux de toile *Tasset et L'Hôte* que Van Gogh a si fréquemment commandés à Saint-Rémy et à Auvers [5, 7, 12, 13]. Il s'agit très probablement de la qualité de toile "ordinaire" à 2,50 Frs que Van Gogh commence à employer assez régulièrement à Arles à partir d'août 1888 [7, 12]. Dans quelques cas, les préparations de ces toiles ont été analysées, mettant en évidence la présence de une ou deux couches de préparation, à base de blanc de plomb, avec la présence de différents composés en fonction des préparations (carbonate de calcium, sulfate de baryum, blanc de zinc et/ou lithopone) [7, 12].

Dans certaines études, des toiles préparées à la demande par des marchands de couleurs ou par Van Gogh ont pu être identifiées. Les préparations de ces toiles sont de formulations variées,

à base notamment de sulfate de baryum, de carbonate de calcium, de blanc de plomb, employés seuls ou en mélange, avec dans certains cas également la présence de blanc de zinc [4, 6, 9, 13].

L'étude de Marino (2006) se focalise sur l'étude d'un corpus d'échantillons de préparations de Van Gogh de la période parisienne aux caractéristiques très similaires. Ce travail met en œuvre le développement d'une méthode quantitative pour extraire certaines caractéristiques des échantillons (couleur, ainsi que la distribution, la taille et la composition des grains) à partir du traitement numérique des images de microscopie optique et des images des analyses de spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) afin d'identifier les éléments différenciant les préparations [33].

L'étude de Haswell *et al* (2005) met en évidence, à partir de peintures éprouvettes basées sur les ingrédients employés dans les préparations de Van Gogh, que les analyses par microscopie électronique à balayage couplée à un système d'analyse X dispersive en énergie (MEB-EDX) permettent d'évaluer avec une bonne précision (erreur relative de l'ordre de 10 % ou inférieure) la proportion de pigments et de charges présente dans les préparations [37].

Etudes des couches de matière picturale

Les travaux réalisés sur les peintures de Van Gogh ont permis également d'obtenir des informations concernant les pigments et les charges constituant les peintures, ainsi que, dans certains cas, de mieux comprendre leur altération.
Certaines études mettent ainsi en évidence l'emploi de pigments pendant la période française qui ne sont pas mentionnés dans la correspondance de Van Gogh : le bleu céruléum ($CoO.nSnO_2$), le jaune de Naples ($Pb(SbO_3)_2$), le jaune de zinc ($ZnCrO_4$), des pigments au cadmium (CdS), l'orange de chrome (Pb_2CrO_5), le vert de chrome (Cr_2O_3), le noir de carbone, le violet de cobalt ($Co_3(PO_4)_2$ ou $Co_3(AsO_4)_2$), ainsi que différents types de laques [2, 4, 6–11, 13, 38]. Des études se focalisent sur les laques utilisées par Van Gogh, en étudiant leur décoloration avec le temps [8, 10, 11, 39–41].
D'autre part, plusieurs études permettent aussi de mettre en évidence l'identification très courante de blanc de plomb et de blanc de zinc au sein d'un même tableau [2,4,9,13,33]. Cependant, dans le cas de l'étude menée par Hendriks (2006) sur un large corpus de tableaux peints à Paris, le blanc de plomb et le blanc de zinc ont été souvent détectés en faible quantité dans les échantillons de peintures étudiés, consistant souvent en un mélange complexe de divers pigments et de charges. L'auteur indique qu'il est alors impossible de distinguer si ces petites quantités de pigments blancs ont été ajoutés dans la formulation par les fabricants de tubes de peinture,

ou bien si ils ont été rajoutés par la suite. Néanmoins, Hendriks (2006) relève l'exemple d'un tableau peint à Paris, où le blanc de plomb et le blanc de zinc ont été employés en alternance dans les différentes couches de peinture, soulignant le souci de l'artiste d'exploiter les propriétés de deux types de peinture [9,13]. De plus, les commandes de Van Gogh attestent qu'il a employé pendant les périodes suivantes d'importantes quantités de blanc de plomb et de blanc de zinc dans ses peintures [1].
Par ailleurs, certaines charges ont été identifiées dans les couches de matière picturale de Van Gogh, notamment le gypse, le sulfate de baryum et le carbonate de calcium [4, 9, 13]. Hendriks (2006) mentionne l'identification d'une quantité inhabituellement importante de sulfate de baryum, sous forme de larges grains, dans une des peintures de Van Gogh. Ces grains sont similaires à ceux que l'on trouve dans les préparations de toiles qu'il a réalisées lui-même. Cela suggère que Van Gogh pourrait avoir ajouté du sulfate de baryum à la formulation de peinture en tube : il s'agirait de la première indication que Van Gogh ajustait peut être les propriétés des peintures en tube en ajoutant ses propres ingrédients [9, 13].

Dans le cadre de leur thèse, Van der Weed (2002) et Keune (2005) ont mis en évidence la présence de savons de zinc dans des zones de peintures altérées de deux tableaux de Van Gogh [42, 43].
En effet, des carboxylates métalliques, appelés savons métalliques, peuvent se former par la réaction entre un sel métallique, présent sous forme de pigment ou de siccatif dans la peinture, et les esters d'acides gras de l'huile [44]. La formation de savons métalliques au sein de la peinture, phénomène également observé sur des œuvres d'autres époques, peut avoir des effets très préjudiciables pour le tableau, tels que la formation de protubérances, le développement d'une transparence accrue de la peinture ou d'une texture granuleuse [42, 45].

2.1.2 Etudes numériques

Plusieurs types d'études ont été menées à partir des images numériques des tableaux de Van Gogh ou de leur radiographie.
Berezhnoy *et al* (2007) ont développé un outil permettant de mesurer l'usage de couleurs complémentaires dans un tableau à partir de l'image numérique, outil qu'ils ont appliqué sur un corpus très important d'images de tableaux de Van Gogh [46].
Une autre étude menée par Richard Johnson *et al* (2008) a développé un outil numérique permettant l'analyse des coups de pinceaux à partir d'images numériques de nombreuses peintures de Van Gogh, pour déterminer les caractéristiques de l'écriture picturale du peintre [47].
D'autre part, Johnson *et al* (2009) ont développé un algorithme numérique qui permet d'étudier

la densité des tissages des fils des toiles à partir de leur radiographie [48,49]. Cet outil caractérise ainsi numériquement la densité de fils de la toile en tout point de la radiographie, permettant d'obtenir aisément une valeur moyenne, mais aussi, grâce à l'irrégularité du tissage des toiles, de voir si les toiles de deux tableaux différents proviennent à l'origine d'une même pièce de tissu. Cet outil est particulièrement intéressant dans le cadre de l'étude de Van Gogh pour essayer de reconstituer les différents rouleaux de toile *Tasset et L'Hôte* fréquemment employés par l'artiste. Ceci pourrait permettre d'apporter des informations significatives pour la datation et l'authentification. Ainsi, cet outil a été utilisé sur un large corpus de radiographies de tableaux de Van Gogh, il a mis en évidence de nombreuses correspondances entre les toiles. Cependant, certains éléments laissent penser que les groupes de correspondances identifiés ne rassemblent pas toujours un seul rouleau de toiles commandé par Van Gogh, mais probablement plusieurs, mettant alors en évidence la nécessité d'affiner les groupes de correspondances à partir d'autres critères.

2.2 Informations relatives aux formulations des tubes de peinture du XIXeme siècle

L'ouvrage de Carlyle (2001) offre une synthèse des nombreuses informations issues des manuels et traités sur la peinture à l'huile publiés en Grande-Bretagne au XIXeme siècle, ainsi que des archives de certains fabricants britanniques de couleurs de l'époque (*Winsor and Newton*, *Reeves & sons*, *Roberson*, *Rowney & co*) [35].
Les auteurs des ouvrages du XIXeme siècle ne donnent que peu d'informations sur les peintures en tube. Ils fournissent surtout des éléments concernant les médiums, ajoutés par l'artiste à la peinture, pour en modifier les propriétés.
Le reproche principal fait par les auteurs aux formulations des peintures en tube est l'excès d'huile, pour à la fois rallonger la durée de vie des peintures en tube, mais aussi réduire le coût de fabrication. Pour compenser l'excès d'huile qui rend la peinture très fluide, les fabricants ont recours à l'ajout de cires, telles la cire d'abeille, la cire de Myrte ou la cire de paraffine, qui permet aussi d'éviter la formation de dépôt. Il est reporté qu'un excès de cire induit différents effets préjudiciables, tels que la mauvaise adhérence entre les couches de peintures, la réduction de l'opacité et de l'intensité de la couleur de la peinture et enfin l'altération des couleurs. La cire de paraffine paraît favoriser également la formation de craquelures.
Des composés à base d'aluminium ont également été ajoutés dans les formulations de peintures en tube. Les termes employés pour désigner ces composés ne permettent pas toujours de les

identifier, mais il semble s'agir notamment de savons d'aluminium (stéarate, linoléate ou oléate d'aluminium). Leur rôle dans la formulation paraît être le même que celui joué par la cire, à savoir réduire la fluidité des peintures et conserver les pigments en suspension dans l'huile. Carlyle (2001) indique qu'il n'y a pas d'informations sur la période où ces composés à base d'aluminium ont commencé à être introduits dans la formulation des peintures en tube [35].
Carlyle (2001) rapporte que l'ouvrage de Vibert (1891) reproche aux peintures en tube de ne pas être prêtes à l'emploi pour l'artiste, celui-ci devant rajouter différents composés, comme des médiums, vernis, essence, siccatifs, pour améliorer la fluidité, la siccativité et la transparence de la pâte de peinture [50]. Il semble cependant que progressivement les fabricants de couleurs eurent plus à cœur de proposer des peintures en tube prêtes à l'emploi pour l'artiste et jouèrent alors sur la formulation pour essayer de trouver le meilleur compromis entre leurs contraintes et les propriétés recherchées par les artistes. Il s'avère ainsi qu'à la fin du XIXeme siècle, les formulations des peintures ne sont plus de simples mélanges pigment - huile, mais des mélanges bien plus complexes. Il est donc probable que des composés tels que les médiums, à l'origine rajoutés par les artistes aux peintures en tube, soient de plus en plus couramment insérés directement dans les formulations par les marchands de couleurs au fil du XIXeme siècle.
Il existe une grande diversité de médiums proposés au XIXeme siècle. Ceux-ci sont composés d'huile mélangée avec de nombreuses substances telles que des résines, des cires, de l'œuf, de l'amidon, de la silice, de la gélatine, du borax. Nous allons brièvement donner des informations sur trois types de médiums, on pourra se reporter à Carlyle (2001) pour plus de détails [35].
Le megilp est un médium à base d'huile et de vernis mastic. Il permet d'améliorer les qualités de la consistance de la pâte en la rendant plus fluide lors de son application, tout en la conservant suffisamment ferme pour éviter les coulures. Ce type de produit a été proposé par des marchands de couleurs britanniques à partir des années 1840. Le megilp a été utilisé par exemple par le peintre Turner (1775-1851) [51].
Des médiums à base de cire (souvent de la cire d'abeille, mais aussi de la cire de myrthe ou de la cire paraffine) étaient également employés. Les autres constituants dans ce type de médiums sont l'huile, des résines ou les deux. Comme mentionné précédemment, la présence de cire permet d'obtenir une texture plus ferme de la peinture.
Des médiums à base de résine de copal sont également proposés, par exemple par Roberson à partir des années 1840. La résine de copal est un ingrédient populaire dans les médiums au XIXeme siècle. Certains auteurs de l'époque suggèrent qu'il permet une meilleure conservation de la matière picturale des tableaux que le megilp. Cependant sa consistance plus fluide nécessite souvent l'ajout d'autres composés, tels que le mastic ou la cire. La résine de copal pouvait également être ajoutée dans les megilps et dans les médiums à base de cire [35].

2.3 Etudes de la consistance des peintures anciennes

Parmi d'autres travaux, nous citerons quelques exemples d'études qui ont permis d'obtenir des informations sur la consistance des peintures anciennes.
Dans le cadre du projet HART (Historically Accurate Reconstructions Techniques) du programme De Mayerne, des reconstitutions de peintures et de préparations du XIXeme ont été effectuées de manière traditionnelle en se basant sur les sources historiques à partir de matériaux les plus proches possible de ceux employés à l'époque [52,53]. Cette étude permet une meilleure compréhension des propriétés des peintures de blanc de plomb (consistance, pouvoir couvrant, couleur, transparence), mais aussi des comportements de ces peintures lors de leur application sur les différents types de préparations identifiées dans les tableaux de Van Gogh. Hendriks *et al* (2006) et Hendriks (2008) s'appuient sur les résultats de cette recherche appliquée aux peintures de Van Gogh pour essayer de mieux comprendre les choix de préparations effectués par l'artiste et les effets obtenus [54, 55].
D'autre part, de Viguerie *et al* (2009) ont exploré les propriétés rhéologiques de liants et médiums employés au cours du temps dans la peinture à l'huile, à partir de peintures éprouvettes préparées sur la base de recettes anciennes afin d'avoir une meilleure compréhension de leur influence sur l'aspect final des tableaux [56, 57].
Les travaux de Beck *et al* (2007, 2008) ont permis le développement d'une méthode permettant d'estimer le ratio entre la phase minérale et la phase organique dans les peintures, à partir de coupes de peintures. Cette méthode se base sur la combinaison de deux techniques d'analyses par faisceau d'ions, l'émission de rayons X induite par particules (PIXE) et la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) [58, 59]. Cette approche permet alors d'évaluer la proportion entre pigment et liant dans les couches de matière picturale, paramètre fondamental de la formulation des peintures, qui détermine de nombreuses propriétés de la peinture, notamment sa consistance [60, 61].

2.4 Etudes scientifiques réalisées sur les propriétés mécaniques des peintures d'art

Une des altérations les plus dommageables qui affecte les tableaux avec le temps est l'altération mécanique des couches picturales, sous forme de craquelures, mais aussi de clivage entre les couches ou de formation de lacunes. Dans le domaine de la conservation et de la restauration, la maîtrise du comportement mécanique du système multicouches que constituent les tableaux est ainsi une préoccuppation importante pour essayer de réduire les effets préjudiciables qui

pourraient dégrader le tableau. Au cours de la vie d'une peinture, une première source de contraintes est la tension résiduelle suite au séchage et à la réticulation de la peinture [62, 63], tandis que des contraintes additionnelles sont provoquées par des facteurs environnementaux tels que l'humidité relative et la température [64–68]. La déformation du support est également une source supplémentaire de contraintes pour les couches de peinture.
La formation de craquelures se produit naturellement pour relaxer les contraintes accumulées dans les couches de peintures qui sont devenues relativement rigides. Lorsqu'une toile est étirée, pour une déformation donnée, l'énergie élastique accumulée dans la couche de peinture est proportionnelle à son module d'Young. Cette énergie accumulée peut être à l'origine de la formation de craquelures. Cependant, si la peinture possède un comportement non-élastique tel que la viscoélasticité ou la viscoplasticité, l'énergie élastique accumulée peut être relaxée plus progressivement, causant alors moins de dégradations mécaniques à la peinture.
Des recherches sur le comportement mécanique des peintures ont commencé à se développer à partir de la fin des années 1960. Pour ce faire, une grande variété de techniques ont été utilisées. Notamment, dans de nombreuses études, des tests mécaniques macroscopiques ont été effectués sur des films de peintures éprouvettes, appliqués sur un support, généralement en polyester ou en verre. Après plusieurs mois de séchage, les films de peintures sont retirés de leur support, et caractérisés par essai de traction sous forme de bandes de taille centimétrique. Ces études apportent une meilleure connaissance de l'influence, sur les propriétés mécaniques des films de peintures, du type de pigment, du vieillissement de la peinture, de la température, de l'humidité relative et des solvants [66, 67, 69–72]. L'effet des solvants et de l'humidité relative sur les propriétés de la peinture a également été étudié par des mesures thermomécaniques sur de petits échantillons de peintures éprouvettes, permettant d'obtenir des informations indirectement reliées aux propriétés mécaniques, telles que la compressibilité en fonction de la température ou le comportement viscoélastique [73, 74]. L'ensemble de ces résultats souligne que la peinture à l'huile est un système qui subit une lente évolution sur le long terme. Le séchage de la peinture et la réticulation sont en effet des processus qui s'opèrent sur de très longues périodes : il est difficile d'extrapoler au comportement des peintures sur plusieurs siècles, les résultats obtenus à partir de l'évolution des peintures éprouvettes sur le court terme.
Ces aspects mettent en évidence que pour une bonne compréhension du comportement mécanique des peintures anciennes, il ne suffit pas d'étudier seulement des peintures éprouvettes.
Quelques études se basent sur l'utilisation d'échantillons centimétriques provenant de tableaux ou de toiles préparées anciennes pour explorer le comportement mécanique des peintures [64, 75, 76]. Cependant, on ne peut pas généraliser l'emploi de ces méthodes aux peintures anciennes, puisqu'il est impossible de prélever un échantillon d'une telle taille sur des tableaux anciens de valeur. Il semble ainsi nécessaire de trouver une méthode moins destructive pour étudier les

propriétés mécaniques de peintures. L'étude de la morphologie et de la distribution des craquelures sur des tableaux anciens permet d'acquérir une meilleure compréhension des facteurs influençant leur formation [63, 77]. Le comportement mécanique d'un tableau va être le résultat de la réponse mécanique individuelle de chacune des couches, mais aussi du contraste des propriétés mécaniques qui peut exister entre les différents matériaux de ce système complexe. Il parait ainsi également pertinent de caractériser mécaniquement individuellement chacun de ses matériaux pour mieux comprendre le comportement mécanique de l'ensemble du système.

2.5 Conclusion

Ces différents éléments bibliographiques mettent en évidence que de nombreuses informations sont disponibles sur les pigments et les charges composant la matière picturale de Van Gogh, mais celles concernant leur formulation et leurs propriétés sont bien plus réduites. Certaines études que nous avons présentées s'intéressent à la consistance des peintures, ce sont des méthodes tout à fait pertinentes pour explorer les propriétés de la peinture de Van Gogh.
L'approche numérique développée pour trouver des correspondances d'anomalies de tissage constitue une base très intéressante pour déterminer des critères discriminant les différentes toiles préparées *Tasset et L'Hôte*.
Enfin, nous avons souligné qu'il serait pertinent de trouver une méthode permettant d'obtenir des informations relatives au comportement mécanique des peintures anciennes à partir de microéchantillons.
Dans le chapitre suivant, nous allons présenter les différentes méthodes et techniques d'analyse qui constituent l'approche classique d'étude des peintures à l'huile afin de fournir un aperçu des outils traditionnellement utilisés dans les laboratoires de recherche et de restauration des peintures anciennes.

Deuxième partie

Protocole analytique

Chapitre 3

Illustration de l'approche classique d'étude des peintures à l'huile

Lors de l'étude d'une peinture pour un musée, un éventail d'examens et de techniques non destructives est développé et utilisé de manière quasi systématique afin de révéler notamment des informations relatives aux matériaux utilisés (support, préparation, pigments utilisés dans la matière picturale), à l'état de conservation de l'œuvre, ainsi qu'aux différentes étapes de sa réalisation. Ces techniques et examens constituent ainsi l'approche classique de l'étude des peintures, ensuite complétée par d'autres analyses en fonction des problématiques énoncées.
Nous allons illustrer brièvement les informations que peuvent apporter les examens, les techniques d'imagerie et d'analyses, à partir de l'étude complète de quatre tableaux par l'approche classique que nous avons réalisée au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF) durant la thèse.

3.1 Peintures étudiées

Les quatres peintures ont été étudiées dans le cadre de la collaboration avec le Van Gogh Museum et le RCE. Présentons succinctement ces tableaux. Il s'agit de deux tableaux de Van Gogh et de deux tableaux de ses contemporains (Paul Signac et John Peter Russell).

- *Les Andelys* de Signac - Musée d'Orsay, Paris
  Dans le cadre du projet "Van Gogh's Studio Practice in context", il a été choisi d'explorer la technique d'atelier de Paul Signac que Van Gogh a rencontré lorsqu'il séjournait à Paris (mars 1886 - février 1888) et avec qui il est resté par la suite en contact. Cela présente un intérêt tout particulier, car Van Gogh a lui-même expérimenté pendant le printemps-été

1887 la technique pointilliste, technique que Signac a couramment utilisée. De plus, tout comme Van Gogh, Signac s'est également approvisionné à l'occasion chez le Père Tanguy. *Les Andelys* (figure 3.1.a) est un tableau peint par Signac pendant l'été 1886 lorsqu'il séjournait dans cette ville au bord de la Seine. Le tableau a été étudié afin d'approfondir les connaissances de la technique pointilliste et les matériaux utilisés par Signac et de les comparer à ceux utilisés par Van Gogh dans les peintures de la même période. Cette œuvre a notamment été choisie, car elle a été exposée au Salon de la Société des Artistes Indépendants en 1887 à Paris, exposition que Van Gogh a visitée [31].

- *Nu de Mrs Russell* de Russell - Musée de Morlaix
  John Peter Russell était élève à l'atelier Cormon lorsque Van Gogh l'était également au printemps 1886. Russell et Van Gogh sont restés en contact par la suite [1]. Il a donc paru intéressant d'explorer des œuvres datant de cette période dans le cadre du projet "Van Gogh's Studio Practice in context". Cette peinture (figure 3.1.c) représente l'épouse de Russell et a été peinte en deux étapes : Russell a réalisé une première ébauche en 1883 dans un décor qui semble se situer en intérieur, puis il a repris la composition en 1887 lorsqu'il était à Belle-Ile-en-Mer pour placer un décor de bord de mer.

- *Le train bleu* de Van Gogh (F398) - Musée Rodin, Paris
  Le tableau (figure 3.1.b) a été peint par Van Gogh à Arles en mars 1888. Le tableau a été étudié au laboratoire préalablement à sa restauration. Son étude est particulièrement intéressante car il a été peint au début du séjour de Van Gogh à Arles, lorsque vraisemblablement, d'après sa correspondance [1], il se fournissait localement en matériel de peinture, tandis que par la suite il les a principalement fait venir de Paris. Il s'insère dans un corpus de quatre autres peintures peintes à la même période, au printemps 1888, étudiées par nos homologues hollandais pour le projet "Van Gogh's Studio Practice in context".

- *La chambre de Van Gogh à Arles* de Van Gogh (F483) - Musée d'Orsay, Paris
  La correspondance de Van Gogh met en évidence qu'il a peint sa chambre à Arles à trois reprises [1] : une première version le 16 octobre 1888 lorsqu'il habitait à Arles, une deuxième version un an plus tard, les 5 et 6 septembre 1889, à Saint-Rémy, et enfin quelques jours plus tard une troisième version. L'œuvre conservée au musée d'Orsay (figure 3.1.d) correspond à la troisième version, aisément identifiable car peinte sur un format plus petit que les deux premières versions, conservées au Van Gogh Museum d'Amsterdam (F482) et au Art Institute de Chicago (F484). Les trois versions ont été étudiées dans le cadre

d'une recherche qui visait notamment à déterminer, par comparaison des trois œuvres (matériaux utilisés, technique et composition), laquelle des versions d'Amsterdam ou de Chicago a été peinte en premier [12].

FIGURE 3.1 – a) *Les Andelys* de Signac, Musée d'Orsay (en haut à gauche) ; b) *Le train bleu* de Van Gogh, Musée Rodin (en haut à droite) ; c) *Nu de Mrs Russell* de Russell, Musée de Morlaix (en bas à gauche) ; d) *La chambre de Van Gogh à Arles* de Van Gogh, Musée d'Orsay (en bas à droite) (source des images : C2RMF).

3.2 Techniques et examens constituant l'approche classique

Dans cette partie, nous allons expliquer succinctement les informations que peuvent fournir les examens, techniques d'imagerie et d'analyses utilisés classiquement pour étudier les peintures, et les illustrer à partir des résultats obtenus sur les œuvres présentées précédemment.

Lors de l'étude d'une peinture, dans un premier temps, on procède à une étude globale de l'œuvre qui consiste à examiner le tableau à l'œil nu et au microscope binoculaire. On utilise ensuite généralement les techniques d'imagerie (photographies (rasantes, sous infrarouge, sous ultraviolet), réflectographie infrarouge et radiographie) pour acquérir une meilleure connaissance du tableau. Dans un deuxième temps, pour approfondir certaines problématiques, on peut réaliser une approche locale qui met en jeu l'éventail de techniques d'analyse. Celles-ci peuvent s'effectuer directement sur la peinture (analyse non invasive : spectrométrie de fluorescence X (XRF [1]), diffraction de rayons X (XRD), spectroscopie Raman, spectrocolorimétrie) ou bien à partir d'un microprélèvement, préparé généralement sous forme de coupe stratigraphique (analyse invasive) après observation au microscope optique. Les analyses invasives, selon qu'elles détériorent ou non l'échantillon, peuvent être destructives (tests microchimiques, chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)) ou non destructives (MEB-EDX, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), spectroscopie Raman, μXRD).

L'ensemble de ces examens et techniques pour l'étude des peintures sont résumées dans la figure 3.2.

3.2.1 Examen au microscope binoculaire

Cet examen permet d'obtenir de nombreuses informations sur l'œuvre et s'avère très utile pour les constats d'état. Les observations apportant des informations pertinentes peuvent être enregistrées sous forme de macrophotographies. Nous allons donner quelques exemples des informations que l'examen binoculaire peut apporter.
L'observation au microscope peut fournir des informations sur le support (identification du type de fibre de la toile ou de bois) et sur la préparation (présence ou absence, commerciale ou appliquée par l'artiste en fonction de l'homogénéité de son application sur la toile). Ainsi,

1. La signification des sigles est présentée dans l'annexe A.

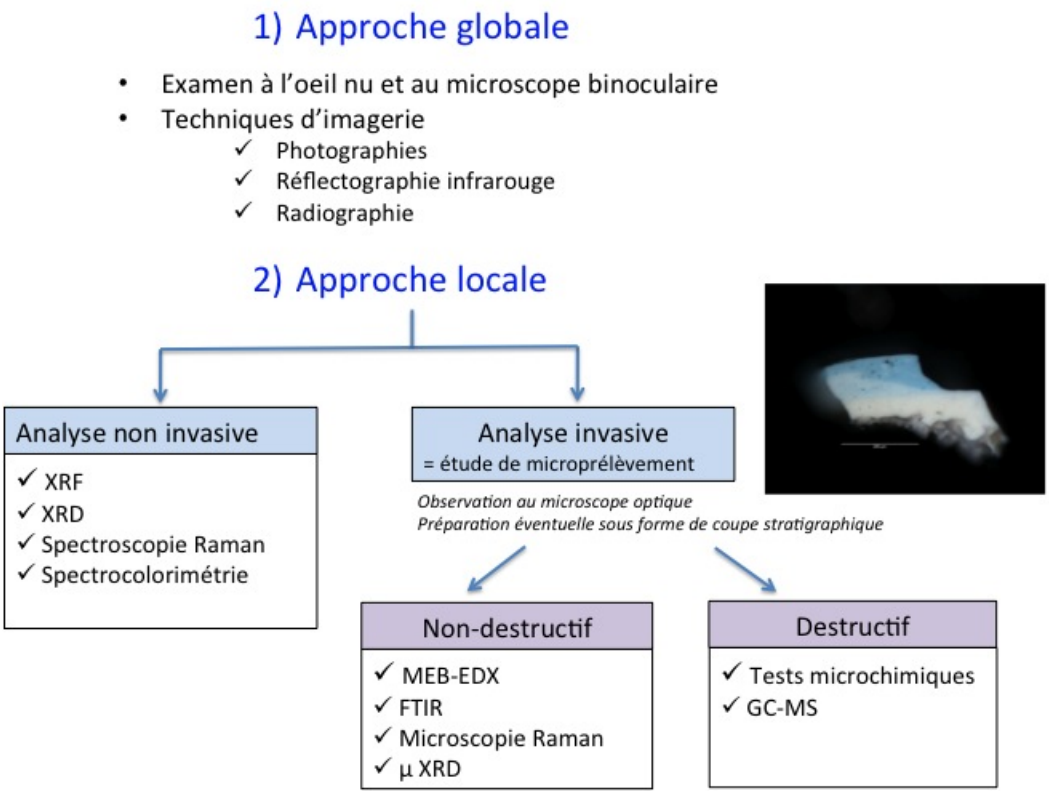


FIGURE 3.2 – Schéma indiquant les différents examens et techniques d'imagerie et d'analyses utilisés couramment dans l'étude des peintures.

Les Andelys a été peint sur une toile non préparée (figure 3.3.a), tandis que *La chambre de Van Gogh à Arles* comporte une préparation commerciale blanc cassé appliquée de manière très homogène (figure 3.3.b). La toile de *Le train bleu* semble, quant à elle, avoir été préparée par l'artiste, en raison de la répartition très hétérogène de son application (figure 3.3.c).
D'autre part, le dessin ou les tracés préliminaires sous-jacents peuvent être observés lorsqu'ils sont apparents dans certaines zones de l'œuvre. De même, l'observation au microscope binoculaire peut permettre de déterminer la technique d'exécution et l'ordre d'application des différentes couches de matière picturale de la composition. Pour le mur bleu de *La chambre de Van Gogh à Arles*, l'examen binoculaire révèle qu'il se compose de trois couches de bleu successives, appliquées sur la préparation blanc cassé qui a été laissée visible dans certaines zones (figure 3.3.b).
L'examen, dont l'efficacité est liée à l'expertise de l'observateur, permet d'identifier, par son aspect caractéristique, la présence de laques (figure 3.3.d). Des informations sur les outils utilisés (couteau, pinceau et taille, etc) peuvent également être obtenues (par exemple figure 3.3.b et c).
Des indications de la dégradation de la matière picturale (lacunes, détachement, craquelures,

protubérance) et de l'altération de sa couleur (décoloration, noircissement, blanchissement, perte d'opacité) peuvent être détectées lors de l'examen binoculaire. La figure 3.3.e montre dans *Le train bleu* la présence d'une lacune, qui met également en évidence le noircissement en surface de la peinture verte à base de vert Véronèse.
L'identification de repeints, de falsification des lacunes et de craquelures simulées est également possible par examen microscopique.
Enfin, l'observation de détails divers apporte une source intéressante d'information. Par exemple, des traces de l'empreinte d'une toile ont pu être observées dans la matière picturale de *La chambre de Van Gogh à Arles* (figure 3.3.f). Ceci indique qu'une autre toile a été déposée par dessus *La chambre de Van Gogh à Arles* tandis que la matière picturale de cette dernière n'était pas encore sèche. Il s'agit d'une pratique courante chez Van Gogh qui empilait les toiles peintes sous son lit en attendant qu'elles sèchent pour ensuite les envoyer à son frère [1].

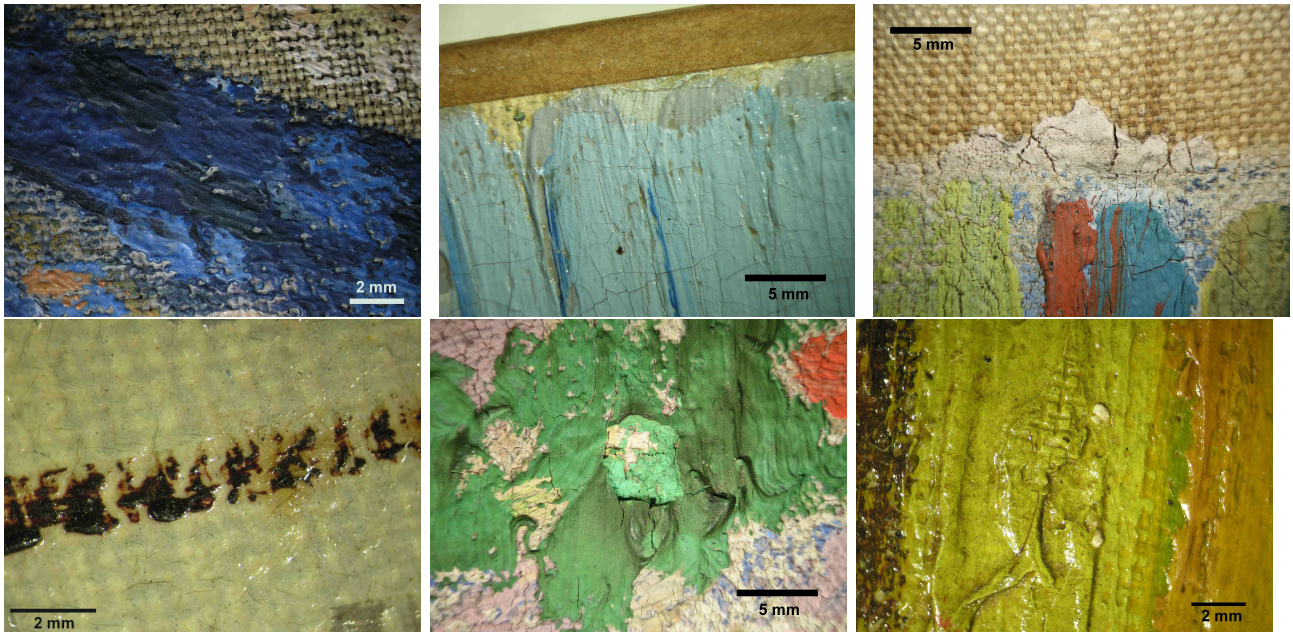


FIGURE 3.3 – Exemples d'éléments qui peuvent être observés lors de l'examen binoculaire : a) détail du bateau en bas à droite de *Les Andelys* montrant la toile apparente (en haut à gauche) ; b) détail du mur de *La chambre de Van Gogh à Arles* montrant la couche de préparation blanc cassé apparente et les différentes couches bleues appliquées par l'artiste (en haut au milieu) ; c) détail de la partie supérieure de *Le train bleu* montrant la présence d'une préparation grisâtre hétérogène appliquée sur la toile et recouverte partiellement des couches de matière picturale (en haut à droite) ; d) détail du sol de *La chambre de Van Gogh à Arles* montrant la présence d'une laque (en bas à gauche) ; e) détail de l'herbe au premier plan de *Le train bleu* illustrant une lacune et l'altération de la couleur verte (en bas au milieu) ; f) détail au niveau du lit de *La chambre de Van Gogh à Arles* révélant la marque d'une toile (en bas à droite) (source des images : C2RMF).

3.2.2 Techniques d'imagerie

Photographies en lumière rasante

La photographie en lumière rasante joue un rôle clé dans le contrôle de la conservation des peintures. En effet, celle-ci met en évidence le relief et les aspérités de la surface de l'œuvre (craquelure, lacune, soulèvement ou enfoncement de la surface) et permet de renseigner sur l'état de la surface et du support et de prendre les précautions nécessaires éventuelles. Ce document permet aussi de mettre en valeur les empâtements et les touches de peinture employées par l'artiste, comme le montre la figure 3.4 pour *La Chambre de Van Gogh à Arles*.

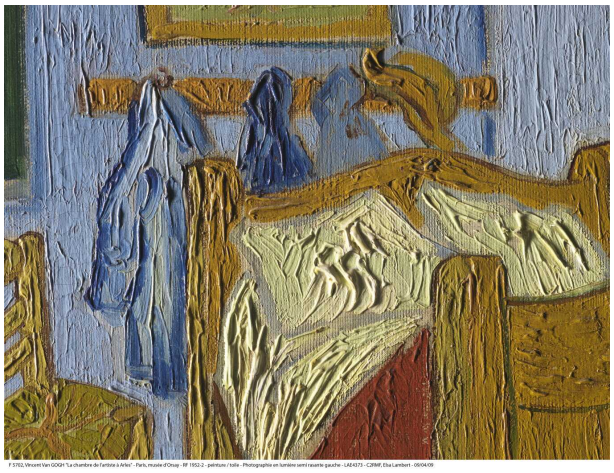


FIGURE 3.4 – Détail de l'image en lumière rasante de *La chambre de Van Gogh à Arles* permettant de mettre en valeur le relief de la matière picturale et les empâtements (source de l'image : C2RMF).

Photographies en lumière infrarouge

La photographie en lumière infrarouge permet d'obtenir une image contrastée en fonction de l'absorption ou de la réflection des infrarouges par les éléments constitutifs des différentes couches de matériaux jusqu'à la préparation. Le cliché en lumière infrarouge permet de distinguer des pigments de natures chimiques différentes ayant une couleur très similaire en lumière visible, d'identifier les repeints ou falsification des lacunes, et dans certains cas d'observer le dessin sous-jacent ou des inscriptions. Pour une lecture plus facile de la photographie sous infrarouge en échelle de gris, un travail sur l'image sous infrarouge et sur l'image en lumière visible est souvent effectué afin d'obtenir une image infrarouge fausses couleurs. Le principe consiste à obtenir une image RGB en affectant :

- la bande spectrale acquise dans les longueurs d'ondes du vert, issue de l'image en lumière visible, à la composante bleue

- la bande spectrale acquise dans les longueurs d'onde du rouge, issue de l'image en lumière visible, à la composante verte
- la bande spectrale de la région de l'infrarouge, issue de l'image en lumière infrarouge, à la composante rouge [78].

La figure 3.5 montre un exemple de l'image en lumière visible et de l'image infrarouge fausses couleurs obtenue. Cela met en évidence que deux pigments verts différents (l'un apparaît en bleu et l'autre en rose dans l'image infrarouge fausses couleurs) ont été utilisés pour peindre le cadre de la fenêtre de *La chambre de Van Gogh à Arles*, alors que cela n'était pas perceptible en lumière visible.

D'autre part, la réalisation d'une photographie infrarouge en transmission peut permettre d'observer les changements opérés par l'artiste pendant l'élaboration de la composition. Par exemple, dans le *Nu de Mrs Russell*, la comparaison de la photographie en lumière visible et celle en infrarouge par transmission met en évidence le fait que Russell a modifié la position de son épouse dans la composition, à l'origine légèrement tournée vers la droite (figure 3.6).

FIGURE 3.5 – Détail de la fenêtre de *La chambre de Van Gogh à Arles* en lumière réfléchie (à gauche) et en infrarouge fausses couleurs (à droite) (source des images : C2RMF).

Réflectographie infrarouge

Le principe de la réflectographie infrarouge est d'exposer l'objet à un rayonnement dans le proche infrarouge et de détecter le rayonnement réfléchi par l'objet. Cette technique a été développée en 1968 par Jan van Asperen de Boer pour la détection des dessins sous-jacents des peintures [79]. Cette méthode joue sur le fait que, dans la bande spectrale dans laquelle on se place, les couches de peintures, pour la plupart des pigments, se laissent traverser par

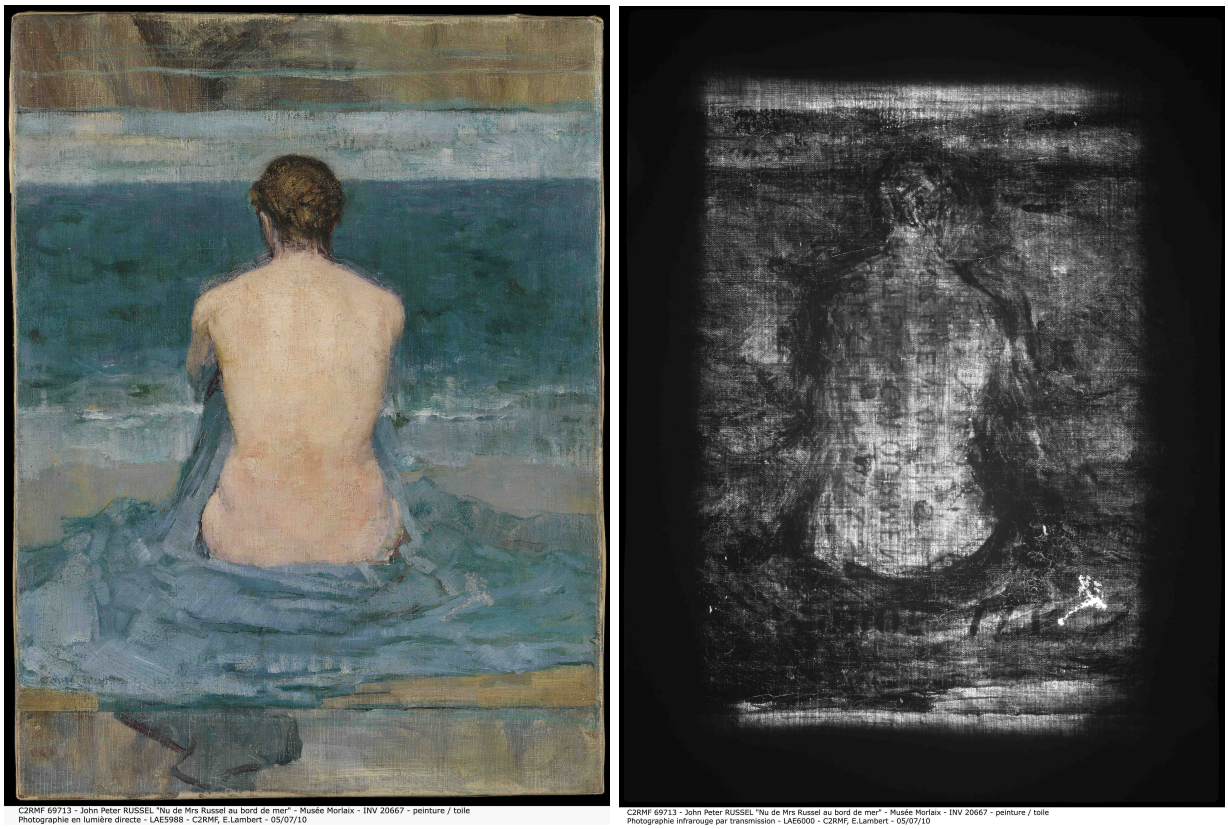


FIGURE 3.6 – Photographies du *Nu de Mrs Russell* en lumière réfléchie (à gauche) et en lumière infrarouge par transmission (à droite) (source des images : C2RMF).

le rayonnement infrarouge si elles ne sont pas trop épaisses, tandis qu'à l'opposé, le carbone et ses dérivés l'absorbent. Ainsi la réflectographie infrarouge est un outil très performant pour localiser les dessins sous-jacents tracés avec des matériaux carbonés (fusain, noir de carbone, graphite). Un exemple de dessin sous-jacent observé sur un détail du réflectogramme infrarouge de *Les Andelys* est présenté dans la figure 3.7.
De plus, la réflectographie infrarouge est également un bon outil pour détecter la signature ou des inscriptions peu ou pas discernables en lumière visible et pour identifier les repeints ou les falsifications de lacunes, au même titre que la photographie sous lumière infrarouge.

Photographie en lumière ultraviolette

Le principe consiste à exposer l'objet à des radiations ultraviolettes de grande longueur d'onde (320 à 400 nm) afin d'exciter la propriété de certaines molécules d'émettre une fluorescence lumineuse qui va pouvoir être photographiée en lumière visible. Chaque matériau réagit différemment à l'excitation et émet donc une fluorescence qui est fonction de sa nature chi-

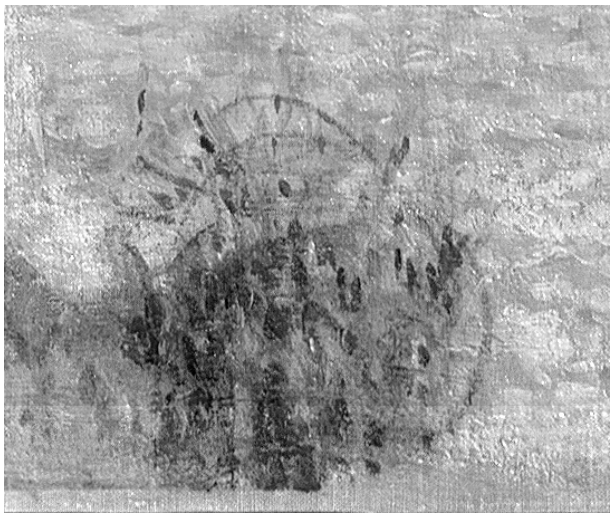


FIGURE 3.7 – Détail de la réflectographie infrarouge de *Les Andelys* montrant un exemple de dessin sous-jacent visible par cette technique (source de l'image : C2RMF).

mique. Le rayonnement ultraviolet pénètre les couches les plus superficielles du tableau. La fluorescence du vernis est donc provoquée par l'exposition sous ultraviolet, ce qui contraste avec les repeints qui auraient pu être apposés sur le vernis et aussi les altérations du vernis. Dans les deux cas, ils apparaissent sous forme de tâches sombres.
De même que pour l'image infrarouge fausses couleurs, une image fausses couleurs peut être construite à partir de la photographie en lumière visible et celle en lumière ultraviolette pour mieux visualiser les informations. Dans ce cas, la bande spectrale acquise dans la région de l'ultraviolet est affectée à la composante bleue, tandis que celles acquises dans la bande spectrale des longueurs d'onde du bleu et du vert sont affectées respectivement aux composantes verte et rouge [78].

Radiographie

Le principe de la radiographie est d'enregistrer sous forme d'une image l'atténuation des rayons après traversée d'un objet. Ceux-ci sont plus ou moins absorbés en fonction notamment des éléments chimiques composant l'objet et de l'épaisseur traversée. Ainsi les pigments à base d'éléments chimiques lourds, tels que le blanc de plomb et le vermillon par exemple, absorbent de manière importante les rayons X et apparaissent en clair dans la radiographie. A l'inverse, les composés à base d'éléments chimiques plus légers (outremer, composés organiques) absorbent peu les rayons X et apparaissent en sombre dans le cliché radiographique. La radiographie permet ainsi d'obtenir de nombreuses informations. Nous allons seulement en mentionner quelques exemples ; pour une étude approfondie, on pourra consulter la thèse d'Elisabeth Ravaud (2011) soutenue récemment au C2RMF qui traite de la technique radiographique et de ses apports

pour l'étude des peintures [80].
La radiographie permet par exemple d'observer les traits d'ébauche préliminaire sous-jacents dans le cas de *Les Andelys* : en effet, ceux-ci ont été tracés avec une matière picturale très opaque au rayons X, apparaissant en blanc, probablement du blanc de plomb (figure 3.8).
La radiographie, par les contrastes de composition chimique, peut également mettre en évidence la présence de lacunes ou de repeints.
D'autre part, bien que le support (bois, toile) soit de faible densité radiographique, il est souvent visible sur la radiographie car recouvert dans de nombreux cas d'une couche de préparation. L'image du support qu'on observe est alors l'empreinte de la couche de préparation au contact du support. Cela permet alors de pouvoir compter le nombre de fils par centimètre carré à partir de l'image radiographique et d'obtenir des informations sur le type et la qualité de toile utilisée, et même dans certains cas de la provenance de la toile. Par exemple, dans le cas de *La chambre de Van Gogh à Arles*, la radiographie permet de compter 17 x 12 fils/cm^2, tissage asymétrique caractéristique d'une des qualités de toile provenant de *Tasset et L'Hôte* [5, 7]. Les travaux de Johnson *et al* (2009) mentionnés dans le chapitre 2 s'effectuent également à partir du support radiographique pour réaliser le comptage de fils numériques des toiles et pour permettre de trouver éventuellement des correspondances entre les toiles [48, 49]. La radiographie peut aussi permettre, lorsque la toile est visible, d'observer si des guirlandes de tension sont présentes, ce qui fournit des informations sur le format de la toile au moment de sa préparation.

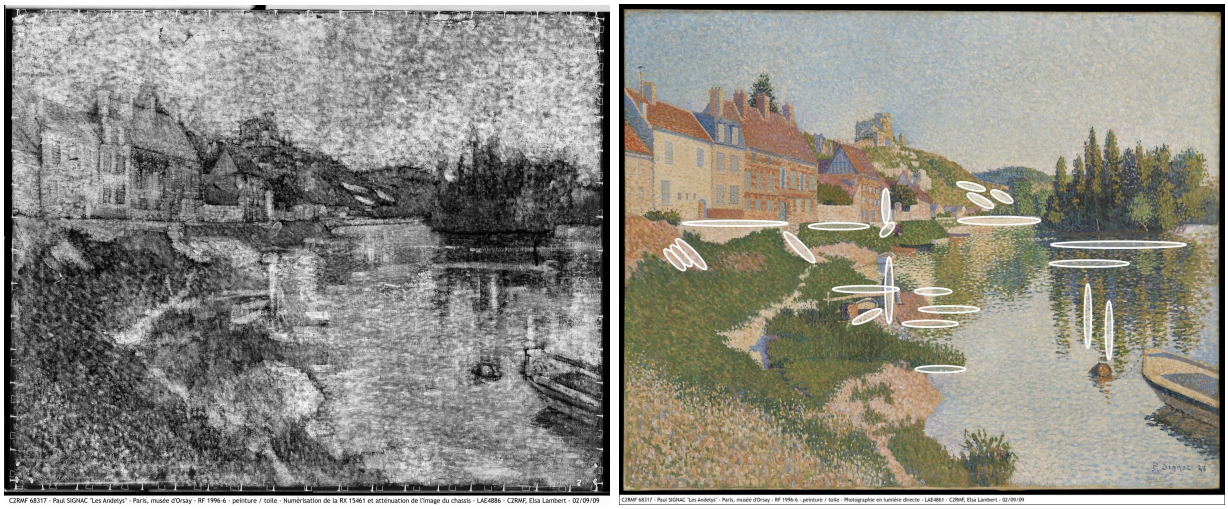


FIGURE 3.8 – a) Radiographie de *Les Andelys* de Signac (à gauche) où l'on peut observer des traits d'ébauche préliminaires apparaissant en blanc ; b) Schéma (à droite) indiquant les traits de pinceaux, visibles en radiographie, de mise place des principaux éléments de la composition (source des images : C2RMF).

3.2.3 Techniques d'analyse

Analyses non invasives

XRF

La XRF est une technique d'analyse élémentaire non-destructive basée sur l'interaction entre un faisceau de rayon X et le cortège électronique des atomes constituant le matériau étudié. Sous certaines conditions, l'interaction avec un faisceau de rayons X peut provoquer l'éjection d'un électron d'énergie E_1 en couche profonde de l'atome cible, créant alors une lacune au sein du cortège électronique de l'atome. Ceci engendre une réorganisation électronique permettant le retour à l'équilibre : la lacune électronique est comblée par un électron d'énergie E_2 d'une couche plus externe. Il s'agit d'une transition électronique, qui s'accompagne du relâchement de l'excédent d'énergie, se traduisant par l'émission d'un rayons X d'énergie E_2 - E_1, caractéristique de l'atome cible. Il s'agit de fluorescence X. En fonction du niveau électronique auquel appartient l'électron éjecté (nombre quantique principal n = 1, 2 ou 3), différentes raies d'émission seront détectées (respectivement des raies d'émission dites K, L ou M).

L'analyse XRF s'effectue sans contact avec l'objet et apporte donc une connaissance de la composition élémentaire du matériau par des analyses de courte durée (de l'ordre de quelques minutes par pointé). Dans de nombreux cas, cela permet d'avoir une première idée des pigments constituant le matériau, notamment lorsque des éléments chimiques caractéristiques de certains pigments sont détectés (par exemple la présence de mercure pour le vermillon ou la présence conjointe de cuivre et d'arsenic pour le vert Véronèse). La couleur de la couche superficielle est évidemment une information à prendre en compte. Il faut cependant rester prudent avec les analyses XRF, car certaines émissions détectées ne proviennent pas de la couche superficielle de peinture, mais des couches sous-jacentes. Ceci dépend des éléments chimiques et de l'épaisseur des couches.

Cependant, l'analyse XRF n'apporte pas d'information sur l'organisation moléculaire et structurale des composés présents. Ainsi, lorsque l'identification des pigments reste incertaine à partir des analyses XRF, des analyses non-destructives complémentaires, telles que la XRD ou la spectrométrie Raman, sont alors nécessaires pour identifier sans ambiguïté les pigments présents.

XRD

La diffraction de rayons X est le phénomène de diffusion cohérente et élastique résultant de l'intéraction entre les rayons X et la matière organisée. Les matériaux cristallins sont constitués d'atomes régulièrement agencés dans l'espace. Ils peuvent être considérés comme un ensemble de plans réticulaires contenant une densité plus ou moins importante d'atomes et séparés par

une distance inter-réticulaire $d_{h,k,l}$ caractéristique de chaque minéral ou cristal. h, k et l sont les indices de Miller qui permettent de désigner les plans dans un cristal. L'onde diffractée détectée est le résultat des interférences constructives des ondes diffusées par chaque atome. Les conditions de diffraction sont régies par la loi de Bragg :

$$2d_{h,k,l} \sin \theta_{h,k,l} = n\lambda \tag{3.1}$$

où $d_{h,k,l}$ est la distance inter-réticulaire du plan cristallographique correspondant, $\theta_{h,k,l}$ l'angle de diffraction correspondant, λ la longueur d'onde du rayonnement X utilisé et n l'ordre de diffraction.
Pour le premier ordre de diffraction, soit lorsque n égal 1, la condition de Bragg est réalisée lorsque la longueur d'onde λ du rayonnement incident est de l'ordre de grandeur des distances inter-réticulaires. Les intensités du rayonnement diffracté sont enregistrées en fonction de l'angle $2\theta_{h,k,l}$: il s'agit d'un diffractogramme. Pour une longueur d'onde λ donnée, la position des pics de diffraction dans le diffractogramme est donc à un angle $2\theta_{h,k,l}$ spécifique de la distance inter-réticulaire $d_{h,k,l}$. La position et la taille relative des pics de diffraction sont donc caractéristiques d'un composé minéral donné, permettant leur identification.
L'analyse XRD, non-destructive et s'effectuant sans contact avec l'œuvre, est donc un outil précieux pour l'identification des pigments composant les couches picturales. Cependant, le temps d'analyse étant plus long que l'analyse XRF (une vingtaine de minutes contre quelques minutes pour la XRF), ce type d'analyse est souvent utilisé lorsque la XRF n'a pas permis de conclure : par exemple, la détection de zinc dans une préparation de la fin du XIXeme par XRF peut être interprétée comme la présence de blanc de zinc ou bien de lithopone. L'analyse XRD permettra de trancher par la détection respectivement d'oxyde de zinc ou bien de sulfure de zinc.

Spectrométrie Raman
La spectrométrie Raman est une technique d'analyse non-destructive, basée sur le phénomène physique de diffusion Raman. Ce phénomène, mis en évidence par le physicien indien Raman en 1928, est la diffusion inélastique d'une radiation monochromatique (généralement générée de nos jours par un laser) par un matériau donné, engendrée par le couplage entre le champs électromagnétique incident et la vibration des molécules. Cela génère l'émission d'un rayonnement Stokes et d'un rayonnement anti-Stokes, qui sont symétriquement décalés par rapport à la longueur d'onde d'excitation. Ce décalage correspond à la longueur d'onde de vibration des molécules. Le spectre Raman, obtenu à partir de la mesure de l'intensité diffusée, constitue une empreinte structurale du matériau étudié et renseigne sur la composition chimique, la structure et les intéractions moléculaires du matériau.
La spectrométrie Raman est un outil très utile dans l'étude des peintures, car au même titre

que la XRF et la XRD, elle ne nécessite aucun contact avec l'œuvre. Cependant, cette technique s'utilise surtout pour les tableaux qui ne sont pas vernis, car la présence d'un vernis provoque généralement des effets de fluorescence qui perturbent les analyses.
Un atout important de cette technique d'analyse, notamment pour l'étude de matériaux hybrides tels que la peinture, est qu'elle peut être utilisée pour caractériser aussi bien les matériaux amorphes que cristallins, et la matière organique aussi bien que minérale. L'identification du liant est ainsi possible avec la spectrométrie Raman, mais souvent difficile à cause des changements engendrés par le vieillissement de la peinture. Elle s'avère très utile pour détecter des composés organiques tels que le noir de carbone par exemple.
De plus, dans le cas de la microspectrométrie Raman, l'observation et l'analyse peuvent être effectuées au travers d'un microscope optique, ce qui permet l'analyse très locale de grains et la détection de composés présents en faible quantité, ce qui est particulièrement intéressant dans le cas des couches de matière picturale, souvent hétérogènes. Par exemple, dans *La chambre de Van Gogh à Arles*, la spectrométrie Raman a permis l'identification de grains d'outremer dans la matière picturale de la porte, composée majoritairement de blanc de zinc et de bleu de cobalt.

Spectrophotocolorimétrie
Les analyses spectrophotocolorimétriques mesurent la variation du facteur de réflectance d'un matériau en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident dans le domaine visible. L'allure du spectre de réflectance issu de cette mesure est caractéristique des composés que le rayonnement lumineux a rencontré lors de son parcours au sein du matériau. La comparaison avec une base de données de pigments de référence permet ainsi de caractériser la présence de certains pigments. Cependant, l'identification de pigments reste souvent très difficile lorsque ceux-ci sont présents sous forme de mélange complexe, comme dans le cas de la matière picturale de Van Gogh. La mesure spectrocolorimétrique s'avère très utile pour caractériser la différence de teinte entre deux zones de couleurs très similaires et mieux en comprendre l'origine. De même, c'est un outil précieux pour mettre en évidence et caractériser l'altération de la couleur de la matière picturale (noircissement, décoloration, blanchissement). Pour plus de précisions, on pourra se référer à la thèse de Guillaume Dupuis menée au C2RMF et visant à développer les applications de la spectrophotocolorimétrie pour l'étude de la matière picturale [81].

Analyses invasives

Pour une étude plus approfondie, il est parfois possible de réaliser un microprélèvement sur la peinture pour répondre à des problématiques en suspens. Ceci ouvre alors le champs à l'utilisation d'un nouveau panel de techniques d'analyse : les analyses invasives, qui peuvent

être non destructives ou destructives. Pour réaliser la plupart des analyses invasives, les microprélèvements sont préparés sous forme de coupes stratigraphiques.
Nous allons présenter tout d'abord la préparation de coupes, puis donner brièvement quelques éléments d'informations sur quelques exemples d'analyses invasives qui peuvent être employées.

Préparation des échantillons de peinture sous forme de coupes stratigraphiques
Après avoir été observés au microscope optique, les microfragments de peinture sont enrobés dans de la résine époxy. Une fois que celle-ci est solidifiée, les blocs de résine sont coupés avec une scie perpendiculairement à la surface faisant apparaître la stratigraphie des différentes couches composant le fragment au niveau de la surface de l'échantillon de résine. La surface est ensuite polie avec des grains de carbure de silicium de rugosité décroissante, puis avec des grains de quartz. Un exemple de coupe de peinture ainsi obtenue peut être observé sur la figure 3.9.a, où l'on aperçoit la stratigraphie des différentes couches qui sont numérotées du support (toile) vers la surface extérieure.

Analyses non destructives
A partir des coupes de peintures, il est possible d'effectuer de nombreuses analyses non destructives localement sur les différentes couches de peintures (MEB-EDX, FTIR, μXRD, microspectroscopie Raman, etc). Certaines techniques peuvent être également effectuées par des rayonnements synchrotron (SR-FTIR, SR-XRD, SR-XRF), permettant alors d'obtenir à partir d'une source d'une brillance bien supérieure à celle des sources de laboratoire, un faisceau de plus faible taille avec une meilleure résolution spatiale. Le principe de la XRD et de la spectroscopie Raman ont déjà été évoqués précédemment dans ce chapitre. Nous allons donner quelques éléments d'informations concernant les techniques MEB-EDX et FTIR, et leurs applications.

<u>MEB-EDX</u>
La technique MEB-EDX est une méthode d'observation et d'analyse très couramment utilisée pour l'étude des coupes de peintures. Elle nécessite de recouvrir préalablement les coupes d'une fine couche de carbone ou de platine (métallisation) afin de rendre la surface conductrice.
Le principe de cette méthode repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons d'une vingtaine de keV avec la matière, permettant l'observation de la surface et de l'hétérogénéité de l'échantillon, ainsi que son analyse chimique élémentaire. En effet, les interactions des électrons présents dans le petit volume irradié de l'échantillon (quelques μm^3) conduisent notamment à la formation d'électrons secondaires (SE), d'électrons rétrodiffusés (BSE) et une émission de rayons X. Trois types d'informations sont ainsi fournies par la technique MEB-EDX :

- une image en électrons secondaires permettant d'obtenir une information topographique

de la surface de l'échantillon
- une image en électrons rétrodiffusés offrant la possibilité de visualiser le contraste chimique dans l'échantillon (figure 3.9.b). Cela permet de distinguer les différentes couches de peintures composant l'échantillon, ainsi que les grains de pigments à l'intérieur des couches.
- une analyse élémentaire de la composition chimique de l'échantillon, à partir de l'émission de rayons X recueillis par un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie. En effet, les rayons X émis correspondent à des transitions électroniques au sein des atomes de l'échantillon. Ces transitions produisent des raies discrètes caractéristiques des éléments chimiques composant l'échantillon. Le détecteur de rayons X fournit ainsi un spectre de raies (figure 3.9.c) dont les énergies sont spécifiques des éléments chimiques présents et dont les intensités sont fonction de la proportion de chaque élément chimique. Cela permet d'obtenir une analyse élémentaire semi-quantitative. La principale limite de cette technique concerne la détection des éléments légers.

La figure 3.9 présente une illustration des informations obtenues par MEB-EDX sur une coupe de peinture.
Au microscope optique, la coupe semble comporter deux couches de peinture : une couche blanche et une couche bleue. L'image BSE observée au MEB met en évidence par le contraste chimique que la couche blanche est en fait constituée de deux couches : la couche 1 et la couche 2. La coupe comporte donc trois couches au total.
D'autre part, l'analyse MEB-EDX permet de caractériser les éléments chimiques composant les différentes couches. Cette information, combinée à la couleur de la couche au microscope optique, permet souvent d'identifier les pigments principaux des couches. Par exemple, dans la couche 3 de couleur bleue, on détecte la présence conjointe de cobalt et de l'aluminium, et du zinc : ceci suggère la présence de bleu de cobalt ($CoO.Al_2O_3$) et de blanc de zinc (ZnO). D'autre part, les couches 1 et 2 (couches blanches au microscope optique) sont composées principalement d'un pigment blanc à base de plomb : il s'agit de blanc de plomb (carbonate de plomb). On détecte également une quantité importante de calcium dans la couche 1, il s'agit probablement de carbonate de calcium ou de sulfate de calcium, qui sont les deux charges principales à base de calcium qui sont utilisées dans la peinture.

<u>FTIR</u>
L'analyse FTIR est une technique d'analyse qui permet de caractériser les fonctions chimiques de composés organiques, inorganiques, cristallisés ou amorphes.
Le principe consiste à exposer l'échantillon à des radiations infrarouges de différentes longueurs d'onde. Les molécules de l'échantillon peuvent absorber certaines d'entre elles à des longueurs

d'onde qui correspondent aux fréquences de vibration des groupements chimiques qui les constituent. L'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde est mesurée : on obtient alors un spectre qui est caractéristique des différents groupements chimiques présents. La comparaison des spectres avec des composés de référence permet d'identifier certaines substances présentes. Cette technique offre notamment l'avantage dans le domaine de la peinture de pouvoir obtenir des informations sur le(s) type(s) des composés organiques présents (huile, cire, résine, protéine, savons métalliques, etc). On pourra se reporter à l'ouvrage de Derrick *et al* (1999) qui décrit les caractéristiques des spectres infrarouges de différents composés que l'on trouve dans l'étude des matériaux de peinture [82]. L'analyse FTIR permet également de suivre certaines modifications chimiques qui se produisent dans la matière picturale au cours du temps lorsque celle-ci est soumise à des conditions expérimentales spécifiques pour en étudier l'influence (chauffage, vieillissement accéléré, etc).

Analyses destructives

Tests microchimiques

Des tests microchimiques peuvent être effectués sur les coupes de peinture, afin de mettre en évidence par exemple la présence d'un pigment, de protéines ou d'un liant oléagineux. L'ouvrage de Pinna *et al* (2009) détaille les différents tests qui peuvent être effectués en fonction du composé recherché [78]. Le principal inconvénient de ce type de tests est qu'ils sont très spécifiques : chaque test ne permet de mettre en évidence la présence (ou l'absence) que d'un seul type de constituant.

GC-MS

La GC-MS permet d'obtenir des informations sur les composés organiques de la peinture. La GC-MS est le couplage de la chromatographie en phase gazeuse (GC) et d'un spectromètre de masse (MS). L'analyse s'effectue directement sur le microéchantillon qui est injecté dans le chromatographe. La GC-MS permet de séparer les constituants composant l'échantillon par chromatographie et de recueillir leur spectre de masse afin de les identifier. La présence d'huile, de cires, de résines, de gommes polysaccharides et de colles animales peut ainsi être mise en évidence dans des échantillons de peinture. Cette technique ne permet cependant pas d'analyser les produits non volatils, qui composent souvent la plus grande partie des peintures anciennes. En l'absence de composés volatils, on peut avoir recours à la chromatographie en phase gazeuse après pyrolyse des matériaux.

3.3 Conclusion

Nous avons ainsi présenté sommairement les différentes méthodes d'examens et techniques d'imagerie et d'analyse employées couramment dans l'étude des peintures anciennes pour accéder à une meilleure connaissance des œuvres et des pratiques des artistes, et répondre aux différentes problématiques pour assurer au mieux leur restauration et conservation. Nous allons dans le chapitre suivant présenter les œuvres et microéchantillons sur lesquels s'est basée notre étude.

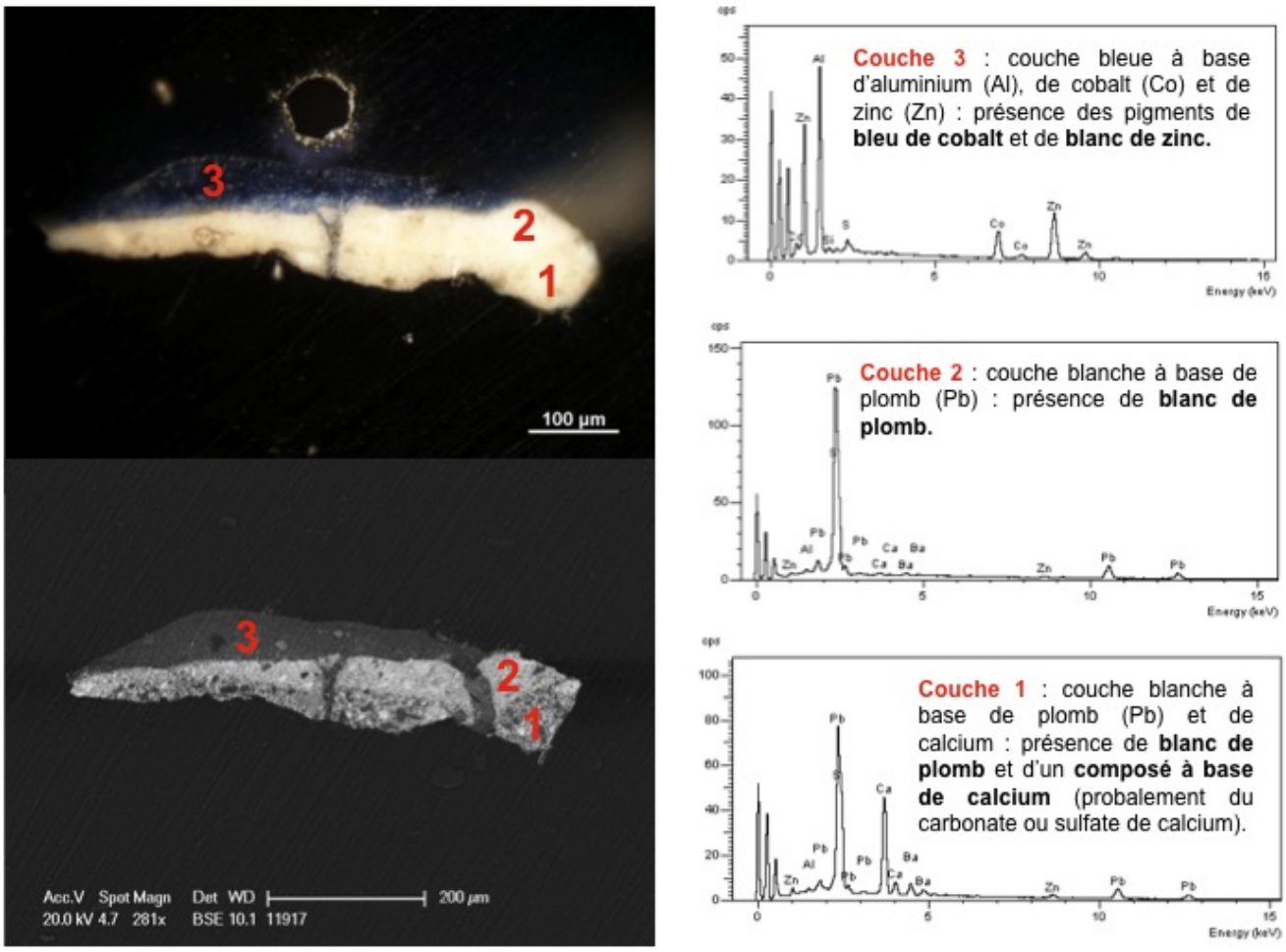


FIGURE 3.9 – Illustration des informations apportées par l'observation et l'analyse par MEB-EDX pour une coupe de peinture. a) Image au microscope optique de la coupe de peinture, où l'on peut observer une couche blanche (1 et 2) et une couche bleue (3) (en haut à gauche) ; b) Image MEB-BSE de la coupe, mettant en évidence la présence de trois couches de peintures (en bas à gauche) ; c) Spectres obtenus lors de l'analyse par MEB-EDX de chacune de trois couches de peinture.

Chapitre 4

Présentation, classification et sélection du corpus d'échantillons

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à deux axes de recherche :

- la caractérisation des propriétés physico-chimiques des peintures à base de pigments blancs (blanc de plomb et blanc de zinc) et leur emploi par Van Gogh.
- la caractérisation des préparations commerciales à base de blanc de plomb en fonction de leur provenance.

Pour ce faire, notre recherche s'est basée sur deux types d'échantillons de peintures : des échantillons-éprouvettes synthétisés pendant la thèse et des échantillons prélevés sur des objets du XIXeme siècle (tableaux, palette, tubes de peinture).

Nous présenterons tout d'abord les formulations de peintures éprouvettes que nous avons choisies d'étudier, ainsi que le protocole pour leur préparation. Nous allons ensuite détailler le corpus d'échantillons anciens, en classer les éléments en fonction des analyses préliminaires (MEB-EDX, μXRD [1]) afin de sélectionner les échantillons les mieux adaptés pour répondre aux problématiques de nos deux axes de recherche, en vue de leur implication dans d'autres analyses plus poussées.

1. La signification des sigles est présentée dans l'annexe A.

4.1 Echantillons-éprouvettes

La peinture, en fonction de sa consistance, peut permettre de peindre en forts empâtements comme le faisait Van Gogh, ou bien d'estomper les coups de pinceaux pour obtenir une surface lisse. La consistance de la peinture est ainsi une propriété essentielle pour l'artiste.
Dans le cadre de notre axe de recherche sur les propriétés physico-chimiques des peintures blanches (peintures de blanc de plomb et peintures de blanc de zinc) et de leur emploi par Van Gogh, il nous a paru fondamental de comparer la consistance des peintures de blanc de plomb et de blanc de zinc lorsqu'elles étaient fraîches, ainsi que d'étudier l'influence sur la consistance de plusieurs paramètres de la formulation.
Pour ce faire, sur la base des formulations de peintures de Van Gogh et du XIXeme siècle, nous avons ainsi réalisé des peintures-éprouvettes dont nous avons caractérisé la consistance par l'étude de leurs propriétés rhéologiques. Nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres de la formulation (type d'huile, type de pigment, concentration massique en pigment, ajout d'additifs) sur la consistance des peintures, c'est-à-dire sur leur comportement rhéologique.
Nous allons présenter les différentes formulations de peintures éprouvettes que nous avons réalisées.

4.1.1 Produits et formulations

Nous avons préparé des formulations de peintures à base de pigments en poudre (blanc de plomb ou blanc de zinc) broyés dans de l'huile. Le protocole de préparation des échantillons de peinture est décrit dans la section suivante.

Pour bien comprendre les choix que nous avons faits dans la confection de ces échantillons-éprouvettes, nous pensons utile de présenter ci-dessous les étapes des recherches qu'ils nous ont permis de conduire.
Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de différentes huiles sur la consistance des peintures pour des formulations à base d'un même pigment, le blanc de zinc. Ceci avait également pour objet de choisir l'huile que nous allions par la suite utiliser pour l'ensemble des formulations.
Dans un deuxième temps, nous avons comparé le comportement rhéologique de peintures à base de blanc de plomb avec celui de peintures à base de blanc de zinc, à différentes teneurs volumiques en pigment.
Dans un troisième temps, nous nous sommes intéressés à l'étude de peintures à base des deux pigments blancs (blanc de plomb et blanc de zinc) en mélange, ainsi qu'en mélange avec une faible quantité de pigment bleu que Van Gogh a également utilisé, le bleu de cobalt.

Enfin, nous avons étudié des peintures de blanc de plomb et de blanc de zinc avec l'ajout d'un troisième constituant : le megilp ou la cire d'abeille.
Nous nous sommes également intéressés pour terminer à deux autres pigments, des pigments bleus que l'on retrouve dans la palette de Van Gogh, le bleu de cobalt et le bleu outremer, pour lesquels nous avons réalisé quelques formulations de peintures. Nous avons étudié deux tons de bleu de cobalt pour évaluer l'influence de la taille des grains pour une même composition chimique du pigment. Nous avons étudié des peintures de bleu outremer qui présentent un comportement rhéologique particulier dans certaines conditions, afin de caractériser ce dernier et de mettre ainsi en évidence la diversité des propriétés rhéologiques que l'on peut observer dans les peintures en fonction de la nature du pigment.

Nos intentions étant ainsi précisées, nous allons indiquer ci-après le choix de l'huile des échantillons-éprouvettes, et les différentes formulations de peintures préparées en les ventilant en trois catégories :
- les peintures à base d'un seul pigment
- les peintures à base de deux pigments
- les peintures à base d'un seul pigment auxquelles un troisième constituant a été ajouté.

Choix de l'huile

Nous avons préalablement préparé des peintures à base de 78 % massique de blanc de zinc (Kremer #46300) broyé dans différentes huiles pour étudier leur influence sur la consistance et pour choisir celle que nous allions utiliser ensuite pour l'ensemble de nos formulations. Nous avons utilisé deux huiles fréquemment employées au XIXeme siècle : l'huile de lin et l'huile d'œillette. Nous avons ainsi testé trois huiles de lin et une huile d'œillette (tableau 4.1).
Nous avons choisi d'étudier plusieurs huiles de lin, provenant de deux fournisseurs différents (Laverdure et Talens) et qui ont subi des traitements différents, afin d'évaluer l'influence sur le comportement rhéologique. Cependant, les informations sur les traitements qu'ont subis les huiles du commerce sont souvent réduites, les fournisseurs ne souhaitant pas les divulguer. Nous avons donc dû nous contenter des termes employés pour désigner les huiles sur leur flacon ou sur les sites internet des fournisseurs, termes qui sont souvent d'ordre général par rapport aux traitements effectués. Ceux-ci sont présentés dans le tableau 4.1.

Nous avons testé deux huiles de lin pressées à froid de chez Laverdure qui, a priori, ne diffèrent que par leur traitement : l'une a été seulement purifiée (catégorie A), tandis que l'autre, après avoir été purifiée, a été également raffinée (catégorie B). Nous avons également testé une huile d'œillette raffinée, ainsi qu'une huile de lin qui a été cuite avec ajout de siccatifs que nous

TABLEAU 4.1 – Caractéristiques des différentes huiles testées : fournisseur, type d'huile et informations complémentaires relatives à leur préparation et à leur traitement.

Fournisseur	Type d'huile	Informations relatives à leur préparation et traitement
Laverdure	lin	catégorie A : pressée à froid, purifiée catégorie B : pressée à froid, raffinée
Talens	lin	cuite avec ajout de siccatifs
Kremer	œillette	raffinée

n'avons hélas pas pu identifier. Pour des informations sur les différents traitements des huiles, on peut se reporter au chapitre 1.

Suite à ces premiers tests, nous avons choisi d'utiliser l'huile de lin raffinée de catégorie B de Laverdure pour l'ensemble de nos formulations, sauf mention contraire, celle-ci permettant d'obtenir les résultats les plus reproductibles pour les mesures de rhéologie. Nous verrons en effet dans le chapitre 7 que l'huile a une forte influence sur la consistance de la peinture, et de ce fait, sur l'obtention de formulations suffisamment homogènes pour pouvoir effectuer des mesures rhéologiques valides.

Formulations de peintures

Nous allons donner de plus amples précisions sur les formulations que nous avons préparées. L'ensemble des formulations ont été réalisées avec de l'huile de lin raffinée Laverdure (catégorie B), sauf mention spécifique.

Peintures à base d'un seul pigment

Des peintures à base d'un seul pigment à différents pourcentages massiques ont été réalisées pour cinq pigments : le blanc de zinc, le blanc de plomb, le bleu de cobalt, le bleu de cobalt clair et le bleu outremer (tableau 4.2).

Pour les peintures à base de blanc de zinc et de blanc de plomb, nous avons couvert tout l'éventail de concentrations pigmentaires possibles permettant d'obtenir une pâte de consistance adéquate pour peindre. Pour les bleus de cobalt (moyen et clair) et le bleu outremer, nous avons seulement réalisé des peintures à deux ou trois pourcentages massiques différents. La gamme des pourcentages massiques en pigment des formulations préparées, ainsi que celle des concentrations volumiques en pigment correspondantes, sont indiquées dans le tableau 4.2.

TABLEAU 4.2 – Formulations employées pour préparer les peintures éprouvettes. Les fournisseurs et la densité des pigments sont indiqués, ainsi que la gamme des pourcentages massiques de pigment employés dans les formulations et des concentrations volumiques pigmentaires correspondantes, calculées à partir des densités et celle de l'huile de lin [83].

Pigment	Fournisseur	Densité	Gamme de % massiques de pigment	Gamme de concentrations volumiques pigmentaires (%)
Blanc de zinc	Kremer (#46300)	5,6	60 à 85	19,9 à 48,5
Blanc de plomb	Natural pigments	6,5	79 à 91	35 à 59,1
Bleu de cobalt moyen	Kremer (#45710)	4,3	69,5 et 76,2	33 et 41
Bleu de cobalt clair	Kremer (#457141)	3,4	64,3 et 71,8	33 et 41
Bleu outremer	Kremer (#45010)	2,3	62 ; 64 et 73	39,7 ; 41,8 et 52,2

Peintures à base de deux pigments

Les peintures blanches peuvent être employées en mélange (peinture mixte blanc de plomb/blanc de zinc), mais aussi avec un pigment de couleur, souvent en petite quantité, pour colorer la matière picturale. Nous avons ainsi réalisé des peintures à base de deux pigments avec le blanc de plomb, le blanc de zinc et le bleu de cobalt moyen :

- des peintures à base de blanc de plomb et de blanc de zinc
- des peintures à base de blanc de zinc et de bleu de cobalt
- des peintures à base de blanc de plomb et de bleu de cobalt

Dans chaque cas, les deux pigments en poudre ont été mélangés puis broyés dans l'huile. Les mêmes références de pigment en poudre que celles décrites dans le tableau 4.2 ont été utilisées. Les différentes formulations de peintures à base de deux pigments sont indiquées dans le tableau 4.3.

TABLEAU 4.3 – Formulations de peintures à base de deux pigments broyés dans l'huile de lin B de Laverdure (en pourcentages volumiques (%)).

	Pourcentages volumiques (%)			
	Blanc de zinc	Blanc de plomb	Bleu de cobalt	Huile de lin B Laverdure
Peintures de	8,5	25,5		66
blanc de zinc &	17	17		66
blanc de plomb	25,5	8,5		66
Peintures de	30		10	60
blanc de zinc &	35		5	60
bleu de cobalt	39		1	60
Peintures de		30	10	60
blanc de plomb &		35	5	60
bleu de cobalt		39	1	60

Peintures à base d'un seul pigment avec ajout d'un autre constituant
De nombreux additifs pouvaient être ajoutés dans les peintures du XIXeme siècle. Nous avons choisi d'étudier l'influence de deux additifs sur le comportement rhéologique des peintures : le megilp, qui est un médium utilisé en peinture à l'huile à base d'huile et de vernis mastic, et la cire d'abeille.

Formulations de peintures avec du megilp
Le megilp a été préparé d'après la recette du XIXeme de Templeton, reportée dans l'ouvrage de Carlyle (2001) [35].
Une masse m d'huile de lin est mélangée avec une masse $m/2$ de solution d'acétate de plomb saturée (rapport massique 2 :1). A cette préparation est ajoutée une masse m de vernis mastic préparée quelques jours auparavant à partir de 30 % de résine mastic et de 70 % d'essence de térébenthine. On obtient alors du megilp qui est homogénéisé sous agitation pendant 4 heures avant d'être employé. Nous avons utilisé de l'huile de lin catégorie B de Laverdure et de la gomme de résine mastic de Chios (# 60050) de Kremer pour la préparation du vernis mastic.

Des formulations à base de megilp et de peintures de blanc de plomb (89,5 % massique de pigment, correspondant à une concentration volumique en pigment de l'ordre de 56%) ou de peintures blanc de zinc (75,8 % massique de pigment, correspondant à une concentration volumique en pigment de l'ordre de 34%), broyées dans de l'huile de lin cuite Talens, ont été réalisées. Le megilp a été ajouté à une concentration massique de 0,4 % pour la peinture de blanc de plomb et de 2 % pour celle de blanc de zinc. Il est à noter que lorsque nous étions en rupture de stock d'huile de lin B de chez Laverdure, nous avons utilisé, sans conséquence, l'huile de lin cuite Talens pour la préparation des peintures.

Formulations de peintures avec de la cire d'abeille
Nous avons utilisé de la cire d'abeille blanche Sennelier. La cire d'abeille a été préparée en la diluant dans 71 % massique d'essence de térébenthine birectifiée. Nous avons ajouté 2 % massique de cire préparée, comme suggéré par Doerner [84], à des formulations de peintures à base de 75,8 % massique de blanc de zinc broyé dans de l'huile de lin B Laverdure.

4.1.2 Protocole de préparation des échantillons

Les formulations de peinture éprouvette, décrites précédemment, ont été réalisées à partir de pigments en poudre et d'huile. Dix à vingt grammes de peinture ont été préparés pour les différentes formulations. Après avoir mélangé l'huile aux pigments à l'aide d'un couteau de

peintre, les pigments sont broyés dans l'huile avec une molette sur une plaque de verre (figure 4.1) par tiers pendant 120 secondes. Les trois tiers sont ensuite mélangés ensemble pour homogénéiser la pâte qui est rebroyée de nouveau par tiers pendant 40 secondes.

FIGURE 4.1 – Plaque de verre, molette et couteau de peintre utilisés pour la préparation des échantillons-éprouvettes de peinture.

Ces peintures ainsi préparées ont été étudiées en rhéologie dès leur préparation et ont ensuite été appliquées sur des toiles préparées commercialement. Dans certains cas, les échantillons de peintures ont été étudiés par cryo-TEM ou par spectrocolorimétrie (chapitre 7).

Quelques mois après leur application sur les toiles, une fois les formulations de peintures sèches au toucher, des prélèvements ont pu être effectués dans certains cas et être enrobés dans de la résine et polis sous forme de coupes en suivant le protocole de préparation des coupes qui a été décrit dans le chapitre 3.

Ces coupes ont été utilisées pour la mise en place du protocole expérimental des études de nanoindentation et pour évaluer les résultats obtenus en nanoindentation sur des échantillons de formulations connues afin de les confronter à ceux de la littérature pour d'autres techniques d'analyses, et à ceux obtenus sur les peintures anciennes par nanoindentation (chapitre 7).

4.2 Présentation du corpus d'échantillons anciens

Le corpus d'échantillons anciens étudiés comprend 54 microéchantillons (provenant de 21 tableaux, une palette et des tubes de peinture), de quelques centaines de micromètres, prélevés pendant les 50 dernières années au C2RMF lors d'études antérieures, généralement pour des dossiers de restauration ou pour des demandes d'expertise. Ceci explique l'hétérogénéité de la répartition du corpus. La critique de la représentativité du corpus est discutée à la fin de ce chapitre.

A cela s'ajoute un corpus de 18 échantillons provenant de la base d'échantillons du RCE d'Amsterdam et du Courtauld Institute of Art de Londres. Ces 18 échantillons supplémentaires, issus de 15 tableaux, ont pu être étudiés par certaines techniques (SR-XRF/XRD et SR-FTIR), dans le cadre de cette thèse et de la collaboration avec les deux instituts.

Ces 72 échantillons sont donc issus de 36 tableaux, d'une palette et de tubes de peinture de la fin du XIXeme siècle. Les microéchantillons prélevés sur les tableaux et la palette ont été étudiés sous forme de coupes de peinture, tandis que les échantillons issus des tubes de peinture anciens ont été étudiés sans aucune préparation.

4.2.1 Echantillons prélevés sur des tableaux

63 microéchantillons ont été prélevés par le passé sur des tableaux pour des études antérieures. Il s'agit de 35 tableaux de Vincent Van Gogh et d'un tableau d'Henri de Toulouse-Lautrec (numéro de référence S274), peints entre novembre 1885 et juillet 1890. Il sera fait référence par la suite aux tableaux de Van Gogh par leur numéro La Faille (cf section 1.3.1), tandis que les coupes seront désignées par leur numéro de référence dans les différents instituts, auquel est apposé en préfixe le numéro La Faille du tableau dont elles sont issues. La correspondance entre les numéros La Faille (ou de référence), les tableaux et les échantillons peut être consultée en annexe B, où chaque tableau est présenté ainsi que les échantillons qui en sont issus. Les tableaux sont classés par ordre croissant des numéros La Faille (ou de référence) dans l'annexe B.

4.2.2 Echantillons prélevés sur la palette

Une palette employée par Van Gogh fait partie de la collection du Docteur Gachet conservée au Musée d'Orsay (figure 4.2). La palette est demeurée intacte depuis la mort de l'artiste, ayant

été soigneusement conservée par le Docteur Gachet, puis par son fils, Paul Gachet. Selon ce dernier, cette palette appartenait à son père et avait été prêtée à Van Gogh le 29 juin 1890 pour finir de peindre le portrait de *Mademoiselle Gachet au piano* (F772, Kunstmuseum, Bâle), l'artiste ayant oubliée la sienne à l'auberge Ravoux, où il résidait [85]. Le témoignage de Paul Gachet ne mentionne pas si la palette a été prêtée neuve ou si elle avait déjà été employée par son père auparavant. L'aspect de la palette sur l'ensemble de la surface semble témoigner de gestes rapides et libres, correspondant bien plus à ceux de Van Gogh qu'à ceux du Docteur Gachet. Ceci suggère qu'il s'agit plus vraisemblablement de la première hypothèse [10].
Six échantillons sont issus de la palette et sont présentés dans l'annexe B. Les numéros de ces échantillons sont composés de leur numéro C2RMF auquel est apposé la lettre P (pour Palette). .

4.2.3 Echantillons prélevés sur des tubes de peinture anciens

Trois échantillons (T1, T2, T3) ont été prélevés dans trois tubes de peinture commerciale de la fin du XIXeme siècle qui font partie de cette même collection du Docteur Gachet (figure 4.3). Il s'agit d'un tube de laque géranium de *Tasset et L'Hôte* (échantillon T1), et de tubes de jaune de chrome de deux tons différents de *Berthaut* (T2 et T3). Nous n'avons pas trouvé de mention du marchand de couleurs *Berthaut* sous cette orthographe [22].
La correspondance de Van Gogh nous indique clairement que Van Gogh a utilisé de la laque geranium de *Tasset et L'Hôte*, par le biais des commandes à son frère (lettres 593, 595, 654, 659, 863, 877 [1]). Ainsi dans la lettre 863 du 29 avril 1890 [1], Van Gogh écrit à son frère :
"Voici la liste des couleurs qu'il me faudrait
Grands Tubes.
- 12 blanc de zinc, 3 Cobalt, 5 Vert Veronèse
- Laque ordinaire
- Vert émeraude, 4 Chrome 1, 2 chrome 2
- Mine Orange, 2 Outremer
Puis (mais chez Tasset) 2 laque géranium, tubes moyen format."

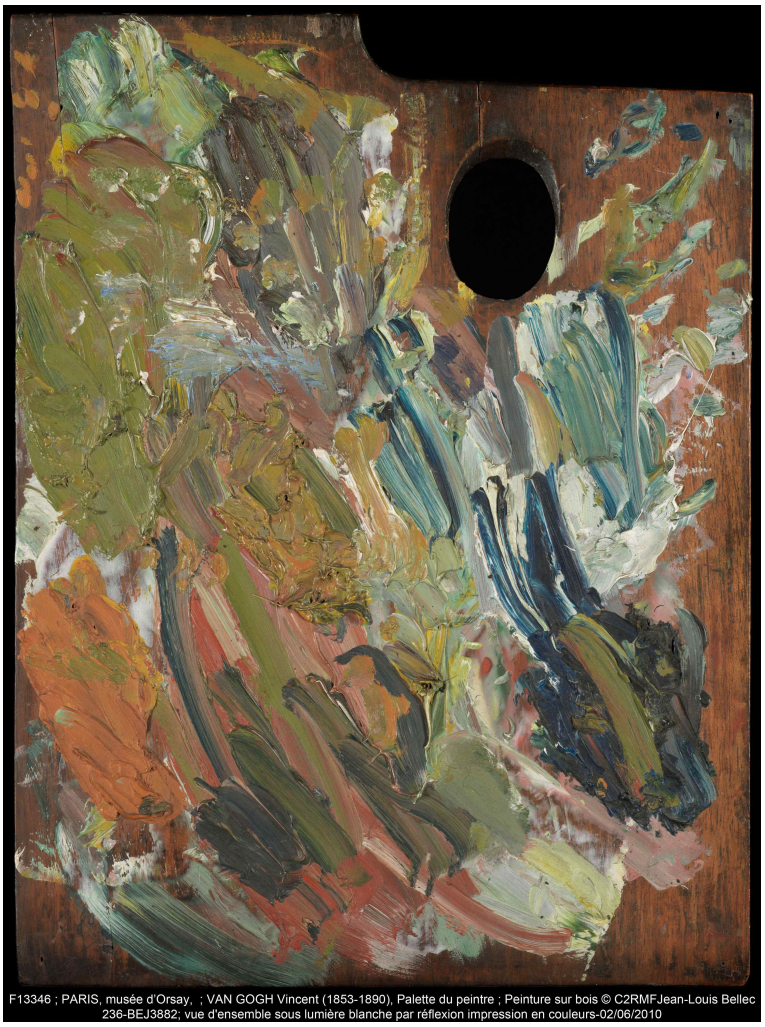


FIGURE 4.2 – Palette, conservée au Musée d'Orsay, que Van Gogh aurait employée pour peindre *Mademoiselle Gachet au piano* (F772, Kunstmuseum, Bâle) lorsqu'il séjournait à Auvers-sur-Oise (source de l'image : C2RMF).

FIGURE 4.3 – Tube de laque géranium de *Tasset et L'Hôte* de la collection du Docteur Gachet (Musée d'Orsay). L'échantillon T1 est issu de ce tube de peinture (source de l'image : C2RMF).

4.3 Classification du corpus de coupes d'échantillons anciens

Nous avons classifié le corpus très important de coupes de peintures anciennes en fonction de nos deux axes de recherche qui sont, rappelons-le :

- la caractérisation des propriétés physico-chimiques des peintures à base de pigments blancs (blanc de plomb et blanc de zinc) et leur emploi par Van Gogh.
- la caractérisation des préparations commerciales à base de blanc de plomb en fonction de leur provenance.

Pour réaliser cette classification, nous avons préalablement caractérisé les coupes de peintures. L'objectif était tout d'abord de déterminer le nombre de couches dont les coupes sont constituées, ainsi que leur épaisseur. On notera que, dans l'ensemble de cette thèse, les couches des coupes stratigraphiques seront toujours numérotées du support (toile, palette) vers la surface extérieure (figure 4.4).
Il s'agissait ensuite d'identifier pour chaque couche le pigment principal et le type de couche (couche de préparation ou couche de matière picturale). Pour ce faire, toutes les coupes ont été observées de manière systématique au microscope optique et analysées au MEB-EDX avec une métallisation au carbone. Dans le cas des échantillons provenant du C2RMF, des analyses semi-quantitatives par MEB-EDX ont été effectuées sur toutes les coupes, ainsi que, dans certains cas, des analyses complémentaires de μXRD lorsque l'analyse élémentaire ne permettait pas de statuer sur l'identité du pigment, et que la taille de la couche était suffisamment importante par rapport à celle du faisceau de la microdiffraction X du C2RMF. Les conditions expérimentales sont celles décrites dans la partie 5.1.1 du chapitre suivant. Les études MEB-EDX pour les échantillons provenant du RCE et du Courtauld Institute of Art ont été effectuées par les instituts d'où proviennent les échantillons.

Nous allons illustrer ce travail de caractérisation pour la coupe F754-10536 (corpus du C2RMF), provenant du *Portrait du Docteur Gachet*, peint par Van Gogh et conservé au Musée d'Orsay. L'observation de cette coupe au microscope optique permet d'identifier une couche blanc cassé, dont l'aspect et la couleur suggèrent qu'il s'agit d'une couche de préparation, par dessus laquelle a été apposée une couche bleue, qui clairement de par sa couleur est une couche de matière picturale (figure 4.4). L'observation au MEB en mode BSE de la coupe nous montre que la couche blanc cassé est en fait composée de deux couches de compositions chimiques différentes (couches 1 et 2) (figure 4.4).

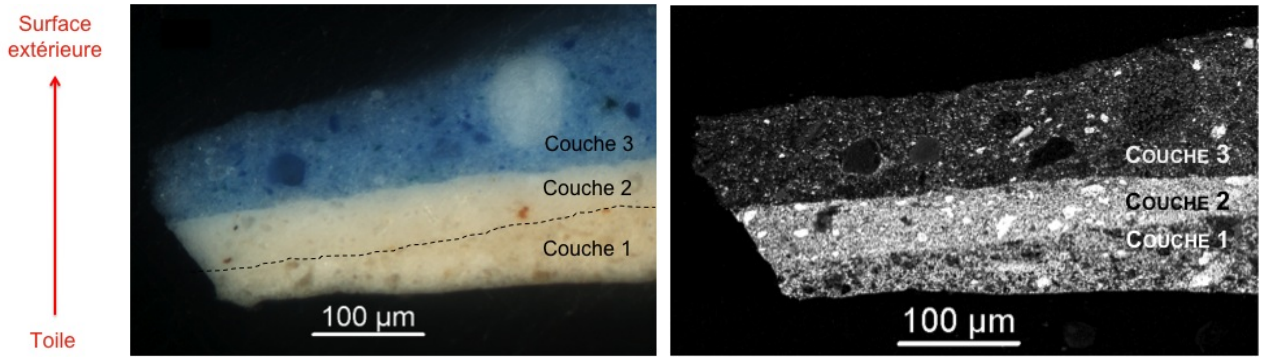


FIGURE 4.4 – a) Photographie au microscope optique de la coupe F754-10536 montrant les deux couches de préparation blanc cassé (couches 1 et 2, appliquées sur la toile) et la couche de matière picturale bleue (couche 3, appliquée sur les couches de préparation) (à gauche) ; b) Image MEB-BSE de la coupe F754-10536 montrant les trois couches (à droite). Les couches sont numérotées dans la coupe stratigraphique du support (toile) vers la surface extérieure.

L'analyse MEB-EDX semi-quantitative des couches 1 et 2 détecte une quantité importante de plomb, indiquant qu'il s'agit de couches à base de blanc de plomb. De plus, la détection de calcium dans ces deux couches, suggérant la présence de carbonate et/ou de sulfate de calcium, et la présence conjointe de baryum, de soufre et de zinc dans des proportions stoechiométriques, évoquant la présence de lithopone, indiquent la présence de charges qu'on trouve typiquement dans les couches de préparation. Ceci met en évidence que les couches 1 et 2 sont des couches de préparation. Dans le cas de la couche 3, une quantité importante de zinc est détectée, avec la présence de cobalt et d'aluminium, permettant d'identifier qu'il s'agit d'une couche à base de blanc de zinc avec du bleu de cobalt, responsable de la couleur bleue de la couche.

L'étude de la coupe F754-10536 nous a donc permis de la caractériser. Elle comporte trois couches : les couches 1 et 2 sont des couches de préparations à base de blanc de plomb, tandis que la couche 3 est une couche de matière picturale à base de blanc de zinc.

Nous avons ainsi étudié de la même manière les 69 coupes de peinture.

Ces coupes présentent ainsi une à cinq couches de peintures, d'une épaisseur allant de 10 à 600 μm, avec dans certains cas, un fragment de toile sous-jacent. D'autre part :

- 51 coupes, issues de 35 tableaux, comportent des couches de préparation, avec ou sans couche de matière picturale.
- 52 coupes, issues de 29 tableaux et de la palette, comportent des couches de matière picturale, avec ou sans couche de préparation.

Dans un premier temps, dans l'optique de choisir les échantillons pertinents pour notre premier axe de recherche, nous allons présenter la classification des coupes en fonction du pigment principal constituant les différentes couches. Dans un deuxième temps, nous allons exposer la classification des préparations dans la perspective de la sélection des échantillons pour notre deuxième axe de recherche.

4.3.1 Classification en fonction du pigment principal

Au sein des couches de chaque coupe, nous avons identifié le composé principal présent : il s'agit soit d'un pigment coloré (bleu de cobalt, outremer, bleu de Prusse, vermillon, minium, jaune de chrome, jaune de cadmium, vert Véronèse, vert de chrome), soit d'un pigment blanc (blanc de plomb, blanc de zinc), soit de charges (carbonate de calcium, sulfate de baryum, lithopone).
Pour notre axe de recherche, ce sont les coupes comportant des couches à base de blanc de plomb et/ou de blanc de zinc qui nous ont intéressés. Il s'agit d'un lot de 58 coupes, qui proviennent de 33 tableaux et de la palette (tableau 4.4). L'annexe B détaille la correspondance entre les numéros de référence et les tableaux dont il s'agit. Nous avons donc basé notre étude sur ce lot de 58 coupes pour notre recherche sur les propriétés des peintures à base de blanc de plomb et de blanc de zinc. Des informations supplémentaires sur ce lot d'échantillons seront fournies dans la partie III.

Tableau 4.4 – Détail de la provenance des 58 coupes contenant des couches à base de blanc de plomb et/ou de blanc de zinc. Chaque tableau est indiqué par son numéro La Faille ou de référence. Pour chaque tableau et la palette, le nombre de coupes présentant des couches à base de pigments blancs est indiqué entre parenthèses.

Tableaux et palette dont sont issues les 58 coupes comportant des couches à base de blanc de plomb et/ou de zinc (nombre de coupes)							
E1491 (1)	F44 (1)	F215d (1)	F238 (1)	F363 (2)	F398 (2)	F405 (1)	F458 (1)
F462 (1)	F483 (1)	F514 (1)	F527 (1)	F545 (2)	F547 (1)	F607 (1)	F627 (1)
F632 (1)	F634 (1)	F651 (1)	F659 (3)	F670 (1)	F686 (1)	F697 (1)	F754 (4)
F755 (3)	F756 (3)	F764 (5)	F783 (2)	F789 (2)	F792 (2)	OCP1 (1)	F822 (1)
S274 (2)	Palette (5)						

4.3.2 Classification des préparations

Nous avons à notre disposition 51 coupes, prélevées sur 35 tableaux (cf p.86), contenant des couches de préparation. Pour notre axe de recherche sur la caractérisation des préparations commerciales à base de blanc de plomb en fonction de leur provenance, il nous faut dans un premier temps trier les tableaux dont les coupes sont issues, en fonction de leur type de préparation (commerciale ou préparée par l'artiste). Dans un deuxième temps, nous allons classer les couches de préparation en fonction de leur composition chimique.

Les examens binoculaires des 35 tableaux, effectués dans le cadre d'études antérieures au C2RMF, au Van Gogh Museum, au RCE ou au Courtauld Institute, ont permis par le passé de classer leur toile préparée en deux groupes (Tableau 4.5) :

- les toiles préparées commercialement (33 tableaux)
- les toiles préparées par l'artiste (2 tableaux)

De plus, comme décrit précédemment, les analyses MEB-EDX sur les coupes issues de ces tableaux, et dans certains cas de μXRD, ont permis également de les classer en fonction de leur composition chimique. Les toiles préparées commercialement sont constituées d'une couche de préparation à base de lithopone (cas de trois peintures) ou bien d'une ou deux couches de préparation à base de blanc de plomb, ce qui est le cas de la majorité des peintures étudiées (30 tableaux). Dans le cas des deux peintures préparées par l'artiste, celles-ci ne comportent qu'une couche de préparation à base de sulfate de baryum (F320) ou de sulfate de baryum et de blanc de zinc (F398). Les différents groupes de préparation en fonction de la composition chimique sont précisés dans le tableau 4.5, qui indique la répartition des tableaux dans chaque groupe en les désignant par leur numéro La Faille. On pourra se reporter à l'annexe B pour voir la correspondance entre les numéros La Faille et les tableaux dont il s'agit.

Le groupe de coupes de préparation qui nous intéresse pour notre recherche est donc celui issu des 30 tableaux comportant une préparation commerciale à base de blanc de plomb. Il s'agit de 43 coupes. Ces 30 tableaux, désignés par leur numéro La Faille ou leur numéro de référence, ainsi que le nombre de coupes de préparation correspondantes, sont présentés dans le tableau 4.6.

Nous avons donc travaillé sur ce lot de 43 coupes pour étudier la provenance des préparations commerciales à base de blanc de plomb. Des informations supplémentaires sur ces échantillons seront fournies dans la partie IV.

TABLEAU 4.5 – Classification des 35 tableaux étudiés en fonction de leur préparation : type de préparation (préparation commerciale ou préparée par l'artiste) et composition chimique. Le nombre de tableaux dans chaque catégorie est indiqué, ainsi que les références La Faille de ces différents tableaux avec entre parenthèses le nombre de coupes.

Type de préparation	Composés principaux de la préparation	Nombre de tableaux	Tableaux correspondants (nombre de coupes)
Commerciales	Blanc de plomb	30	Détails dans le tableau 4.6
	Lithopone ($xBaSO_4$. yZnS)	3	F547 (1), F789 (1), F821 (2)
Préparées par l'artiste	Sulfate de baryum	1	F320 (2)
	Sulfate de baryum, blanc de zinc,	1	F398 (2)

TABLEAU 4.6 – Détail des 30 tableaux comportant une préparation commerciale à base de blanc de plomb. Pour chaque tableau, désignés par leur numéro La Faille ou leur numéro de référence, le nombre de coupes présentant une couche de préparation est indiqué entre parenthèses (43 coupes au total).

Tableaux comportant des préparations commerciales à base de blanc de plomb (nombre de coupes)							
E1491 (1)	F44 (1)	F215d (1)	F238 (1)	F363 (2)	F405 (1)	F458 (1)	F462 (2)
F483 (1)	F514 (1)	F527 (1)	F545 (2)	F607 (1)	F632 (1)	F634 (1)	F627 (1)
F651 (1)	F659 (3)	F670 (1)	F686 (1)	F697 (1)	F755 (2)	F754 (1)	F756 (3)
F764 (3)	F783 (2)	F792 (2)	OCP1 (1)	F822 (1)	S274 (2)		

4.4 Sélection des échantillons pour des analyses complé--mentaires en fonction des deux axes de recherche

La caractérisation systématique des coupes présentées précédemment nous a permis d'identifier deux lots de coupes pertinents pour l'étude de nos deux axes de recherche : un lot de 58 coupes pour la caractérisation des propriétés physico-chimiques des peintures à base de blanc de plomb et de blanc de zinc (cf section 4.3.1), et un lot de 43 coupes pour la caractérisation des préparations commerciales à base de blanc de plomb en fonction de la provenance (cf section 4.3.2). Toutes ces coupes n'ont pas pu être analysées par les différentes techniques d'analyses complémentaires que nous avons souhaité utiliser pour notre étude. Il a ainsi été nécessaire de réaliser une sélection des coupes les plus pertinentes parmi chaque lot pour nos deux axes de recherche.

Axe de recherche sur la caractérisation des propriétés physico-chimiques des peintures blanches et de leur emploi par Van Gogh

Parmi le lot de 58 coupes comportant des couches à base de blanc de plomb et/ou des couches de blanc de zinc décrit précédemment, nous avons sélectionné 21 échantillons pour des analyses complémentaires (tableau 4.7) :

- 17 coupes pour les analyses de PIXE-RBS pour l'étude de la proportion de pigment-liant
- 10 coupes pour les études de propriétés mécaniques en nanoindentation
- 15 coupes pour l'étude de l'altération des peintures en SR-FTIR

Les différents échantillons ont été sélectionnés afin d'analyser, par chacune des différentes techniques, un nombre similaire de couches à base de blanc de plomb et de couches à base de blanc de zinc. Les coupes de peintures contenant les deux types de couches sont particulièrement intéressantes pour notre étude et ont été priviligiées pour la sélection.

Dans le cadre de cet axe d'étude, nous avons également étudié les trois microfragments (T1, T2 et T3) provenant des tubes de peinture commerciale, qui sont décrits dans la section 4.2.3. En effet, bien que n'étant pas à base de blanc de plomb ou de blanc de zinc, il nous a paru intéressant de caractériser la phase organique et la proportion pigment/liant respectivement par GC-MS et PIXE-RBS, afin d'obtenir des informations sur les formulations des tubes de peinture de l'époque de Van Gogh.

Les échantillons étudiés par ces différentes techniques pour cet axe de recherche (◊) sont indiqués dans le tableau 4.7 qui présente également le nombre de couches pour chaque échantillon. Il est mentionné pour chaque couche (C), numérotée du support à la surface extérieure (C1, C2, etc), si celle-ci est base de blanc de plomb (★) ou de blanc de zinc (△) ou des deux. L'absence de symbole indique que la couche est à base de d'autres pigments ou charges, ou bien que l'information n'est pas disponible (coupes appartenant à d'autres instituts).

Axe de recherche sur la caractérisation des préparations commerciales à base de blanc de plomb en fonction de leur provenance

De même, pour ce second axe de recherche, parmi le lot de 43 coupes de préparation à base de blanc de plomb, nous avons sélectionné 33 coupes pour des analyses complémentaires :

- 30 coupes pour la caractérisation par analyse SR-XRF/XRD des phases minérales présentes dans chaque couche de préparation
- 12 coupes pour la caractérisation par analyse SR-FTIR des composés présents dans les couches de préparation

- 13 coupes pour les analyses de PIXE pour la détection d'éléments traces et l'étude des ingrédients composant les préparations

Les coupes analysées par ces techniques pour cet axe de recherche (♦) sont également présentées dans le tableau 4.7, suivant les mêmes principes que précédemment.

Certaines coupes présentent un intérêt pour les deux axes de recherche, ce qui explique le recoupement des deux lots d'échantillons. L'étude de ce type de coupes a évidemment été privilégiée pour les analyses PIXE-RBS et SR-FTIR permettant d'obtenir des réponses pour les deux axes d'étude.

TABLEAU 4.7 : Echantillons étudiés par les différentes techniques d'analyse pour l'axe de recherche sur la caractérisation des propriétés physico-chimiques des peintures blanches (◊) et pour l'axe de recherche sur la caractérisation des préparations commerciales à base de blanc de plomb en fonction de leur provenance (⧫). Les couches (C) pour chaque coupes sont numérotées du support à la surface (C1, C2, etc). Elles sont classées dans deux colonnes en fonction de leur type : couche de préparation ou couches de matière picturale. Il est indiqué si elles sont à base de blanc de plomb (★) ou de blanc de zinc (▽). L'absence de symbole indique qu'elles sont à base d'un autre pigment ou charge, ou bien que cette information n'est pas disponible (échantillons appartenant à d'autres instituts (RCE et Courtauld Institute of Art). Les croix (x) indiquent que les analyses ont été réalisées.

Axe de recherche		Numéro d'échantillon	Couche de préparation	Couche de matière picturale	PIXE-RBS	GC-MS	SR-FTIR	Nano-indentation	SR-XRF/XRD
◊		T1			x	x			
◊		T2			x	x			
◊		T3			x	x			
◊		P-10442		C1▽			x		
◊		P-10455		C1, C2▽, C3	x			x	
◊		F398-17178	C1▽	C2▽, C3▽, C4▽	x		x	x	
◊		F398-17179	C1▽	C2▽	x			x	
◊		F547-10873		C1▽	x		x	x	
◊	⧫	F238-11885	C1★	C2★▽	x		x		
◊	⧫	F363-79	C1, C2★	C3	x		x		x
◊	⧫	F483-11888	C1★, C2★		x			x	x
◊	⧫	F527-1	C1★	C2▽			x		x
◊	⧫	F545-74bis	C1★	C2★, C3★, C4▽, C5★▽	x		x	x	x
◊	⧫	F627-10473	C1★		x		x		x
◊	⧫	F670-2	C1★, C2★	C3▽			x		x
◊	⧫	F686-11889	C1★		x		x		x
◊	⧫	F754-10536	C1★, C2★	C3▽	x		x	x	x
◊	⧫	F755-10605	C1★		x				x
◊	⧫	F756-10482	C1★, C2★	C3★, C4▽	x		x	x	x
◊	⧫	F783-10479	C1★, C2★	C3▽★	x			x	x

Suite à la page suivante

Tableau 4.7 - suite

Axe de recherche	Numéro d'échantillon	Couche de préparation	Couche de matière picturale	PIXE-RBS	GC-MS	SR-FTIR	Nano-indentation	SR-XRF/XRD
◊ ♦	F783-10603	C1★, C2★		x		x		
◊ ♦	F792-11917	C1★, C2★	C3▽	x				x
◊ ♦	F822-12112	C1★, C2★		x		x	x	x
◊ ♦	S274-4	C1★	C2			x		
♦	S274-3	C1★	C2					x
♦	F44-3	C1★, C2★	C3					x
♦	F215d-1	C1★	C2					x
♦	F405-2	C1★, C2★	C3, C4					x
♦	F458-483	C1★	C2, C3					x
♦	F462-1770	C1★	C2, C3					x
♦	F514-1	C1★						x
♦	F607-1	C1★, C2★	C3					x
♦	F632-2	C1★	C2, C3					x
♦	F634-2	C1★, C2★	C3					x
♦	F651-4404	C1★, C2★						x
♦	F659-4348	C1★, C2★						x
♦	F659-4355	C1★, C2★	C3					x
♦	F659-4357	C1★, C2★	C3					x
♦	F697-2	C1★, C2★	C3, C4, C5					x
♦	F764-10546	C1★, C2★	C3					x
♦	E1491-1	C1★	C2					x

4.5 Critique de la représentativité des corpus d'échantillons

Il est important de noter que les corpus de coupes présentés pour nos deux axes de recherche comportent des biais dont nous avons tenu compte dans cette étude :

- La taille de l'échantillonnage des tableaux, très faible en regard de la production monumentale de Van Gogh pendant la période française (de l'ordre de 600 tableaux).
- La nature du corpus de tableaux de provenance aléatoire dans la chronologie des œuvres de Van Gogh : le choix de notre corpus de tableaux s'est effectué parmi les tableaux qui ont déjà été étudiés dans le passé par le C2RMF, le RCE ou le Courtauld Institute of Art, et sur lesquels des prélèvements avaient été réalisés pour des raisons variées non systématiques.
- Les prélèvements : les informations sont la représentation seulement locale du tableau. Toutefois, dans le cadre de l'axe de recherche sur la caractérisation des préparations commerciales à base de blanc de plomb employées par Van Gogh, l'impact de ce biais paraît limité : en effet, les préparations commerciales, réalisées en large quantité et bien homogénéisées, peuvent être considérées comme suffisamment homogènes à l'échelle de la coupe pour apporter des informations représentatives de l'ensemble de la coupe. Ceci sera présenté dans le chapitre 8.

4.6 Conclusion

Nous avons présenté les deux corpus d'échantillons sur lesquels nous avons basé notre recherche. Parmi ceux-ci, nous avons sélectionné des échantillons pour des analyses complémentaires. Dans le chapitre suivant, nous allons introduire les principes, l'instrumentation et les protocoles expérimentaux des différentes techniques d'analyses que nous avons employées.

Chapitre 5

Techniques d'analyses et protocoles expérimentaux

Ce chapitre présente les protocoles expérimentaux pour les différentes techniques d'analyses que nous avons utilisées dans le cadre de cette thèse.
Tout d'abord, pour les techniques d'analyses déjà mentionnées dans le cadre de la présentation de l'approche classique (MEB-EDX, XRD, XRF, FTIR, GC-MS [1]), les conditions expérimentales seront indiquées.
Ensuite, en plus du protocole expérimental, des informations supplémentaires seront présentées pour les techniques d'analyses et d'études auxquelles le domaine des peintures anciennes n'a eu jusqu'à présent que trop rarement recours (techniques d'analyses PIXE-RBS, rhéologie), ainsi que pour la nanoindentation dont nous avons développé l'utilisation pour l'étude des peintures d'art.
Ainsi, nous présenterons tout d'abord le principe des analyses PIXE et RBS, la méthode pour évaluer la proportion pigment-liant et les conditions expérimentales.
Puis, nous présenterons une introduction à la rhéologie, l'instrumentation et les mesures rhéologiques effectuées.
Enfin, nous exposerons les principes de la nanoindentation et le protocole expérimental, ainsi que les éléments ayant permis la mise en place de la méthodologie.

1. La signification des sigles est présentée dans l'annexe A.

5.1 Techniques d'analyses de l'approche classique utilisées et conditions expérimentales

Dans cette partie, nous allons décrire les conditions expérimentales des techniques d'analyses présentées dans le chapitre 3 dans le cadre de l'introduction à l'approche classique. Il s'agit des analyses réalisées au C2RMF (MEB-EDX et μXRD), au RCE (GC-MS) et de celles effectuées avec rayonnement synchrotron à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) de Grenoble (SR-FTIR et SR-XRF/XRD).

5.1.1 Techniques d'analyses réalisées au C2RMF et au RCE

MEB-EDX

Les analyses MEB-EDX effectuées au C2RMF ont été réalisées sur un microscope électronique à balayage Philips XL30CP équipé d'un système de spectroscopie X à dispersion d'énergie Link Isis 300. Les coupes ont été métallisées sur la surface contenant l'échantillon par une fine couche de carbone.
Les analyses et l'acquisition des images ont été réalisées à une tension d'accélération des électrons de 20 kV avec un courant autour de 100 μA, en mode BSE. La calibration pour les analyses semi-quantitatives a été effectuée avec une référence de cobalt. Afin de s'affranchir de l'hétérogénéité de la composition des couches, trois à cinq zones de la taille la plus importante possible ont été analysées pour chaque couche. Les analyses semi-quantitatives ont été réalisées pendant une durée de 300 secondes (temps actif). Le logiciel ISIS (Oxford) permet de sélectionner les éléments présents et de retourner les pourcentages massiques et atomiques pour chaque analyse après avoir appliqué une correction ϕ-ρ-z. L'oxygène a été sélectionné pour toutes les analyses, mais les résultats ont été normalisés sans tenir compte du pourcentage de carbone et d'oxygène.

μXRD

Un appareillage récemment développé au C2RMF comprenant un tube à rayons X Rigaku MSC Micromax-002 avec une anode de cuivre (longueur d'onde λ = 1,5418 Å) et un micro-faisceau de 20 μm de diamètre et de 30 W de puissance a été utilisé. La réflexion du faisceau sur un miroir Kirkpatrick-Baez permet d'obtenir un faisceau quasi parallèle, de flux important pour un faible diamètre (flux de 2 x 10^8 photons/s pour un diamètre de faisceau de 200 μm (divergence résiduelle de 3,2 mrad)). L'échantillon est positionné à l'aide de deux lasers et d'une

caméra CCD. Un système d'imaging plate et d'un scanner R-Axis IV (détecteur 2D) permet la détection des images de diffraction. Le logiciel Fit2D [86] permet la transformation des images 2D ainsi détectées en diagrammes de diffraction, qui sont ensuite exploités par le logiciel EVA (Brüker AXS) pour identifier les phases cristallines présentes. La calibration des paramètres géométriques du système est effectuée sur une référence de corindon (α-Al_2O_3). L'acquisition des données dure entre 5 et 15 minutes.

GC-MS

Les analyses ont été réalisées au RCE par transméthylation thermiquement assistée (THM) par la pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse (THM-GC-MS). La mise en suspension des échantillons a été effectuée avec quelques gouttes d'une solution d'hydroxyde de tétraméthylammonium ($C_4H_{13}NO$) dans du méthanol. La pyrolyse de la suspension s'effectue à 625° C, avec une température initiale à 290° C. Les composants constituant l'échantillon sont séparés par une colonne SLB5-ms (Supelco) par chromatographie en phase gazeuse et les différentes molécules séparées sont détectées par spectrométrie de masse. Le pyrolyseur utilisé est un pyrolyseur point de curie GSG, le chromatographe est un Thermo Quest 8000^{top} et le spectromètre de masse est de marque $Voyager^{plus}$. Le pyrolyseur est directement couplé à la colonne SLB5-ms (longueur de 20 m, diamètre interne de 0,18 mm, épaisseur de film de 0,18 μm). Une injection avec division est utilisée directement après la chambre de pyrolyse. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium avec un débit de 0,8 mL/min. La température du four est maintenue à 35 ° C pendant une minute, puis élevée jusqu'à 110 ° C à 60° C/min, puis ensuite jusqu'à 240° C à 14° C/min, et enfin à 315° C à 5° C/min. La température de 315° C est maintenue pendant deux minutes. La colonne est directement couplée à la source d'ions du spectromètre de masse. La température de la ligne de transfert est de 240° C et celle de la source de 220° C. Les spectres de masses sont enregistrés de 35 jusqu'à 600 amu (unité de masse atomique) avec une vitesse de 7 scans par seconde.

5.1.2 Techniques d'analyses à rayonnement synchrotron réalisées à l'ESRF

SR-FTIR

Les analyses de SR-FTIR ont été réalisées sur la ligne ID21 du synchrotron de l'ESRF de Grenoble. L'instrumentation comprend un spectromètre Nexus couplé à un microscope confo-

cal Continuum. Les mesures ont été réalisées directement sur les coupes de peintures, sans préparation préalable, en mode ATR (Réflexion Totale Atténuée) avec une source à émission synchrotron. La taille du faisceau est de 28 x 28 μm^2, avec une résolution réelle de 7 x 7 μm^2. Un pas de 7 μm a été utilisé dans les deux directions. Un nombre moyen de 60 balayages a été effectué pour chaque spectre. Les mesures ont été réalisées dans le moyen infrarouge, dans des gammes de longueur d'onde allant de 700 à 4000 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 8 cm^{-1}. La taille de la région analysée est variable en fonction de la taille des échantillons. Celle-ci a été ajustée afin d'analyser toutes les couches constituant l'échantillon sur une largeur suffisamment importante. Le logiciel Omnic de Nicolet et le logiciel PyMCA [87] permettent d'accéder aux données enregistrées et de les traiter.

SR-XRF et SR-XRD

Les analyses combinées de SR-XRF et SR-XRD ont été réalisées sur la ligne ID18F de l'ESRF. Le montage expérimental est composé d'un dispositif de focalisation, d'une fenêtre (pinhole), d'une tête goniométrique disposée sur des moteurs pour permettre les déplacements dans les trois directions de l'espace, d'un vidéomicroscope et de détecteurs du signal de fluorescence X (Si(Li) Gresham), de diffraction des rayons X (caméra Mar 165 CCD) et de normalisation. Des informations complémentaires sur le montage expérimental de la ligne ID18F et ses caractéristiques techniques peuvent être consultées dans l'article de Somogyi *et al* (2001) [88].

Nous avons travaillé à une énergie d'excitation de 28 keV, ce qui correspond à une longueur d'onde de 0,44278 Å. Les analyses de SR-XRD ont été réalisées en transmission. Le faisceau a été focalisé à une taille de 5 x 2 μm^2 (Horizontal x Vertical). Les analyses ont été réalisées directement sur les coupes de peintures. Pour chaque échantillon, une cartographie 2D d'une taille d'environ 60 x 100 μm^2 (H x V) avec une taille de pixel de la taille du faisceau et un temps de balayage de l'ordre de 10 secondes par pixel. Un standard de silicium pur en poudre (NIST SRM640b) a été analysé pour calibrer les paramètres géométriques du système, tandis que des poudres d'hydrocérusite et de cérusite ont été analysées en tant que références pour le traitement des données. Après extraction des données de l'image de diffraction avec le logiciel Fit2D [86], le logiciel PyMCA [87] a été utilisé pour exploiter les cartographies de SR-XRF et SR-XRD.

5.2 Techniques d'analyses PIXE et RBS

Nous avons utilisé la technique d'analyse PIXE afin de détecter des éléments traces qui n'auraient pas été détectés par les analyses MEB-EDX et qui pourraient permettre de discri-

miner la provenance des préparations commerciales à base de blanc de plomb.
De plus, nous souhaitions évaluer la proportion pigment-liant dans les peintures de Van Gogh pour caractériser la matière picturale qu'il a utilisée. Pour ce faire, nous avons employé une méthode couplant simultanément l'association de deux techniques d'analyses par faisceaux d'ions : les analyses PIXE et RBS.

Nous allons présenter les techniques PIXE et RBS, ainsi que la méthode pour accéder au ratio pigment-liant par PIXE-RBS et les conditions expérimentales.

5.2.1 Principe des techniques d'analyses PIXE et RBS

Les techniques d'analyses par faisceau d'ions sont basées sur la détection des rayonnements secondaires issus de l'interaction de nature atomique ou nucléaire entre la matière et le faisceau de particules chargées de quelques MeV. La mise en œuvre de ces techniques nécessite l'utilisation d'un accélérateur de particules, qui permet de générer un faisceau d'ions légers tels que des protons, des deutons ou des particules alpha. Typiquement, les accélérateurs utilisés pour ce type d'analyses sont de type Van de Graaff : ils se composent d'un générateur électrostatique à l'origine de la tension accélératrice, et d'un tube accélérateur sous vide combiné à une source d'ions générant le faisceau d'ions chargés. Pour une description approfondie du principe de fonctionnement des analyses par faisceaux d'ions et son application à l'étude des matériaux du patrimoine, on pourra se référer notamment à Amsel *et al* (1986) et Calligaro *et al* (2004) [89, 90].
Le type d'analyse est défini par la nature du rayonnement secondaire détecté. Ainsi l'analyse PIXE se focalise sur la détection des rayons X émis induits par des particules chargées, tandis que l'analyse RBS est basée sur la détection du nombre et de l'énergie de particules chargées diffusées élastiquement par les noyaux constituant l'échantillon.

Technique d'analyses PIXE

Cette technique d'analyse est basée sur l'ionisation des couches internes de l'atome cible (K, L ou M) de l'échantillon par la particule chargée, et la détection du rayonnement X émis suite au réarrangement électronique. Ce rayonnement X est caractéristique de l'élément ionisé, permettant ainsi de déterminer la composition élémentaire du matériau étudié. En effet, la loi de Moseley relie l'énergie E de chaque photon au numéro atomique Z de l'atome émetteur du rayonnement X :

$$E = C(Z - s)^2 \tag{5.1}$$

où C et s sont des constantes

Le faisceau incident est généralement constitué de protons d'énergie comprise entre 2 et 3 MeV. L'utilisation d'un semi-conducteur au silicium, tel que celui que nous avons utilisé pour nos analyses, permet de détecter les rayons X émis jusqu'à une énergie minimum de l'ordre d'1 KeV. Cela permet alors la détection de tous les éléments de numéro atomique Z supérieur à 11 (sodium). L'intensité du fond continu est très réduite pour les analyses PIXE par rapport à d'autres techniques tel que la microsonde, ce qui va conférer à l'analyse PIXE une limite de détection pouvant atteindre l'ordre du partie par million (ppm). Ceci rend l'analyse PIXE particulièrement adaptée à la détection des éléments traces. L'intensité d'une raie d'émission est en première approximation proportionnelle à la concentration de l'élément. Cependant, la quantification des mesures est complexifiée par divers effets de matrice (ralentissement des protons incidents dans l'épaisseur de l'échantillon, l'atténuation des rayons X émergents, fluorescence secondaires). La prise en compte de ces effets complexes a nécessité le développement de logiciels, tel que GUPIX [91], pour permettre une bonne quantification de la composition des matériaux étudiés. La méthode PIXE permet à l'heure actuelle de caractériser la composition élémentaire avec une précision de l'ordre de 5 %.

Technique d'analyses RBS

La technique d'analyses RBS est fondée sur la diffusion élastique de l'ion incident due à l'interaction coulombienne électrostatique entre celui-ci et l'atome cible. Cette technique se focalise sur la détection du nombre et de l'énergie des particules rétrodiffusées, et permet de différencier les éléments en fonction de leur masse atomique. En effet, l'énergie de l'ion rétrodiffusé E, pour un angle de diffusion q donné, est liée à l'énergie de l'ion incident E_0 par le facteur cinématique K par la relation $E = K^2 \cdot E_0$, avec K qui dépend de la masse des noyaux de l'atome projectile et de l'atome cible, et de l'angle de diffusion q. L'énergie des particules rétrodiffusées est donc caractéristique de la masse du noyau cible pour un angle de diffusion q donné et permet d'identifier les éléments présents dans l'échantillon.
La sensibilité de la méthode dépend de la probablilité de diffusion, et donc de la section efficace. Pour des ions incidents de masse bien inférieure à celle des atomes cibles, la probabilité de diffusion est régie par la loi de Rutherford, c'est-à-dire proportionnelle à $(Z_0 Z_1)^2 \cdot (E_0)^{-2} \cdot (\sin \frac{q}{2})^{-4}$, avec Z_0 et Z_1 numéros atomiques respectivement de l'ion incident et de l'élément cible, E_0 l'énergie de l'ion incident et q l'angle de diffusion. Ainsi la section efficace dépend de quatre facteurs principaux :

– dépendance en Z_0^2 : la section efficace sera d'autant plus importante que le numéro ato-

mique du projectile est important.

- dépendance en Z_1^2 : les atomes lourds vont avoir une meilleure probabilité de diffuser les particules incidentes que les atomes légers : la technique est donc particulièrement appropriée pour la détection des éléments lourds ou intermédiaires dans une matrice légère.

- dépendance en E_0^{-2} : plus la particule incidente a une énergie importante, moins elle intéragit : on utilise donc en général des particules incidentes aux énergies faibles (inférieure à 3 MeV).

- dépendance en $\sin\frac{q}{2}^{-4}$: la section efficace augmente rapidement lorsqu'on diminue l'angle de diffusion. Cependant on travaille généralement avec un angle de diffusion proche de 180° (de l'ordre de 150-170°) pour optimiser la sélectivité. En effet, il est nécessaire d'avoir une différence d'énergies de rétrodiffusion entre les différents atomes suffisamment importante pour pouvoir identifier les atomes cibles.

Le spectre RBS pour une cible épaisse est consitué de marches successives dont le front est à une énergie caractéristique de l'élément chimique, et la hauteur est approximativement proportionnelle à sa concentration et à la section efficace. La largeur de la marche donne une information sur la distribution en profondeur des éléments constituant l'échantillon et permet d'estimer l'épaisseur traversée : cela est dû à la perte en énergie de l'ion durant son trajet aller et retour.

Comme mentionné précémment, la technique d'analyse RBS est bien adaptée à la détection des éléments lourds ou intermédiaires dans une matrice légère. Cependant, dans notre cas, on souhaite détecter et quantifier le carbone et l'oxygène qui sont les éléments constitutifs du liant. L'exploitation des écarts à la diffusion de Rutherford dans le cas d'interactions avec des noyaux légers, tels que ^{12}C et ^{16}O, permet de privilégier la détection des éléments légers avec cette technique d'analyse. En effet, dans le cas des éléments légers, la hauteur de la barrière coulombienne est faible et, avec une énergie incidente suffisamment importante, la distance entre le projectile et l'atome cible est petite, induisant l'intervention des forces nucléaires à courte portée : le calcul de la section efficace n'est alors plus régi par la loi de Rutherford. Pour des protons de 3 MeV, les sections efficaces de diffusion non Rutherford pour le carbone et l'oxygène sont nettement plus importantes (respectivement 15 fois et 9 fois) que les sections efficaces de diffusion Rutherford [92]. C'est cet aspect de l'écart à la diffusion de Rutherford que nous allons utiliser pour l'analyse du carbone et l'oxygène.

5.2.2 Principe de la méthode pour évaluer le ratio pigment-liant

Cette méthode a été développée par Beck *et al* (2007, 2008, 2010) [58–61]. Cette méthode nécessite une connaissance préalable des pigments et charges constituant l'échantillon, par XRD par exemple. Les analyses PIXE et RBS sont réalisées simultanément, ce qui permet d'analyser strictement la même zone par les deux techniques d'analyse.

Les analyses PIXE, avec l'utilisation du logiciel GUPIX [91], vont permettre de quantifier la composition élémentaire de l'échantillon pour les éléments chimiques de numéro atomique supérieur à 11, c'est-à-dire pour la partie minérale (pigments et charges) de l'échantillon.
La simulation des spectres RBS pour les parties Rutherford et non Rutherford permet, à l'aide du logiciel SIMNRA [93], d'accéder aux concentrations absolues de chaque élément majeur, c'est-à-dire des éléments chimiques principaux intérmédiaires et lourds constituant la phase minérale, mais aussi les éléments légers tels que le carbone et l'oxygène. Il est à noter que l'hydrogène ne contribue pas au spectre RBS et ne sera donc pas quantifié. Cependant sa concentration atomique peut être considérée comme négligeable et influence peu la justesse des calculs.
La connaissance de la nature des pigments présents, et donc de leur formule chimique, permet de calculer la contribution de la phase minérale en carbone et en oxygène. En soustrayant la contribution en carbone et en oxygène de la phase minérale de la contribution totale en carbone et en oxygène, on obtient la contribution en carbone et oxygène du liant. En faisant la somme de ces deux dernières, on obtient alors la contribution totale du liant.

Cette méthode permet donc d'évaluer la proportion entre pigment et liant dans les échantillons de peinture. La validité de la méthode a été testée par Beck *et al* (2007) sur des échantillons de peinture préparés de formulations connues : des mélanges simples monocouches de pigments blancs et d'huile et des mixtures plus complexes comprenant plusieurs couches de peintures, chacune à base de un ou deux pigments [58,60,61]. Notamment, des formulations à base d'huile de lin et de blanc de zinc ou de blanc de plomb ont été analysées, la validité des résultats sur ces échantillons nous intéresse tout particulièrement puisque, dans le cadre de cette thèse, les échantillons étudiés sont à base de ces deux pigments. Les résultats montrent qu'on obtient une bonne corrélation entre la proportion pigment-liant calculée à partir des analyses PIXE-RBS et la proportion réelle de l'échantillon : par exemple pour la formulation à base de 52 % massique de blanc de zinc et de 48 % massique d'huile de lin (proportion pigment-liant de 1.1), les analyses donnent un pourcentage massique de 57 % de pigment et de 43 % de liant (proportion pigment-liant de 1.3), mettant en valeur que cette méthode donne une bonne estimation de la proportion pigment-liant [60]. Il semble cependant que la proportion en pigment puisse être

légèrement surestimée dans certains cas, cela est probablement dû à l'absorption partielle de l'huile par la toile [61].

5.2.3 Conditions expérimentales

Nous nous sommes placés dans les mêmes conditions expérimentales que les études de de Viguerie *et al* et de Beck *et al* [60, 61]. Les analyses des coupes de peinture ont été ralisées sur l'accélérateur de particules AGLAE (Accélérateur Grand Louvre pour l'Analyse Elémentaire) du C2RMF. Il s'agit d'un accélérateur tandem pelletron (6SDH-2, National Electrostatic Corporation, USA) [94]. Les analyses ont été effectuées avec le faisceau extrait sous un flux d'hélium de 4,5 L/min. Le montage expérimental permet de réaliser les analyses PIXE et RBS simultanément : il est équipé de deux détecteurs à rayons X Si(Li), et d'un détecteur à barrière de surface qui permet la collection du signal RBS et la mesure de la dose. En effet, la mesure de la dose est fondamentale pour l'exploitation des données RBS. Celle-ci est mesurée en défléchissant le faisceau sur une feuille d'or pendant une fraction du temps de l'analyse : les particules rétrodiffusées sur la feuille d'or sont comptées par le détecteur à barrière de surface, ce qui permet de contrôler la dose [95].

Un faisceau de protons de 3 MeV a été utilisé pour effectuer les analyses, tout comme dans les études de de Viguerie *et al* (2009) et Beck *et al* (2007 et 2010) [58,60,61]. En effet, les études préliminaires de Beck *et al* (2007) [58] ont montré que ces conditions expérimentales permettaient de sonder une plus grande profondeur de matière et d'obtenir des sections efficaces non Rutherford intenses pour les éléments légers. Cela permet d'avoir une plus grande sensibilité de détection de l'oxygène et du carbone, et donc de la matière organique.
Les analyses ont été réalisées directement sur les coupes de peintures. La taille du faisceau a été réduite, inférieure à 20 μm. Des standards (DR-N (diorite du massif du Champs de Feu (Vosges, France)) [96], carbonate de plomb, une couche d'or sur de la silice (pour évaluer la taille du faisceau)) ont été mesurés entre chaque analyse de coupes de peintures. Des profils traversant les différentes couches composant la stratigraphie des coupes ont été effectués par pas de 5 à 20 μm, pas adapté en fonction de l'épaisseur des couches à analyser.

Le traitement des données PIXE est effectué à l'aide du logiciel GUPIX [97] et d'une version adaptée par Laurent Pichon (C2RMF), Traupix [98]. Pour calculer les concentrations, GUPIX réalise une simulation en définissant la matrice par itérations avec le spectre collecté par le détecteur basse énergie, et ensuite en calculant les éléments traces à partir du spectre collecté par le détecteur haute énergie. Nous avons pris en compte les concentrations élémentaires retournées par ce calcul, lorsque celles-ci étaient deux fois supérieures à la limite de détection

calculée pour chaque élément. Pour le traitement des données RBS, le logiciel de simulation SIMNRA a été utilisé [93].

5.3 Etudes de rhéologie

La consistance des matériaux a une grande importance en fonction de l'usage recherché dans de nombreux domaines, tels que par exemple l'industrie cosmétique ou agro-alimentaire. La rhéologie permet de caractériser cette propriété. Dans le cas de la peinture, les propriétés rhéologiques vont déterminer les effets que l'on peut obtenir : un bon nivellement ou bien une peinture en empâtements. Ainsi, pour modeler la peinture comme l'a fait Van Gogh, il est nécessaire que les peintures soient suffisamment pâteuses pour conserver les effets de relief donnés à la peinture par l'artiste, tout en étant assez maléables pour pouvoir peindre.
L'objectif de notre étude est de caractériser l'influence de différents facteurs sur les propriétés rhéologiques des peintures afin de mieux appréhender le type de formulations des peintures en tube qui ont pu être employées par Van Gogh pour réaliser les empâtements et d'acquérir une meilleure connaissance des choix de matériaux effectués par l'artiste. Il s'agit ici d'une démarche de "reverse engineering".
Nous avons ainsi réalisé des études de rhéologie sur des peintures éprouvettes à partir de matériaux similaires à ceux qui ont pu être employés au XIXeme siècle afin d'évaluer l'influence de plusieurs paramètres de la formulation. Les formulations étudiées et leur protocole de préparation ont été décrites dans le chapitre 4.
Dans cette section, après une brève introduction à la rhéologie, nous présenterons l'instrumentation utilisée et le protocole expérimental pour les mesures que nous avons choisies de réaliser.

5.3.1 Introduction à la rhéologie

Le terme rhéologie a été introduit en 1929 par Eugène Cook Bingham. La rhéologie est l'étude de l'écoulement et de la déformation de la matière lorsqu'elle est soumise à une contrainte. Dans le domaine industriel, cela permet d'obtenir des informations sur le comportement d'une formulation lorsqu'elle sera utilisée, consommée, appliquée ou stockée et de permettre ainsi son ajustement en fonction du domaine d'application et des propriétés recherchées pour l'usage souhaité.
Deux types de mesures peuvent être réalisés : les mesures dynamiques dans le domaine linéaire et les mesures statiques dans le domaine non linéaire, qui respectivement permettent de décrire

la viscoélasticité et l'écoulement des matériaux étudiés.

Les mesures dynamiques dans le domaine linéaire : viscoélasticité

Les mesures en régime dynamique permettent de visualiser le comportement des échantillons dans le domaine des faibles déformations sinusoïdales. Dans ce type de mesures qui s'appliquent à l'étude de systèmes complexes, le matériau est soumis à une déformation oscillante γ de faible amplitude, $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$ de fréquence ω. Cette déformation engendre dans le matériau une contrainte $\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta)$, avec δ le déphasage entre la déformation appliquée et la réponse du matériau, variant entre 0 et 90 °. Aux déformations suffisamment faibles pour que le système complexe reste en équilibre, la déformation γ et la contrainte τ sont reliés par une relation linéaire :

$$\tau(t) = G^*(\omega)\gamma(t) \tag{5.2}$$

Le module complexe G*(ω) comporte une partie réelle G' (ω) et une partie imaginaire G'' (ω) et s'écrit selon cette équation :

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + i \cdot G''(\omega) \tag{5.3}$$

avec G' le module de conservation, $G' = \frac{\tau}{\gamma} \cdot \cos\delta$, et G'' le module de perte, $G'' = \frac{\tau}{\gamma} \cdot \sin\delta$.

Le module de conservation G', ou module élastique, représente la composante élastique du matériau, c'est-à-dire l'énergie élastique emmagasinée puis restituée par le matériau. Le module de perte G'', ou module visqueux, représente quant à lui la composante visqueuse du matériau, c'est-à-dire l'énergie dissipée par le matériau sous forme de frottements visqueux. Ainsi, on a deux cas extrêmes idéaux : lorsque le déphasage δ est égal à 0°, le matériau est 100% élastique (G''=0) ; lorsque le déphasage δ est égal à 90°, le matériau est visqueux (G'= 0). Dans le cas de matériaux viscoélastiques, le déphasage est compris entre 0 et 90°. Le comportement d'un matériau peut aussi dépendre du temps.

Ainsi l'évolution des modules élastique G' et visqueux G'' en fonction de la fréquence ω dans le domaine linéaire permet d'accéder à des informations sur la nature du système (figure 5.1).

Lorsque le module élastique G' est supérieur au module visqueux G'', le système est élastique, tandis que dans le cas inverse, le système est visqueux. En fonction du temps, le système peut présenter les deux types de comportement : le système est viscoélastique.

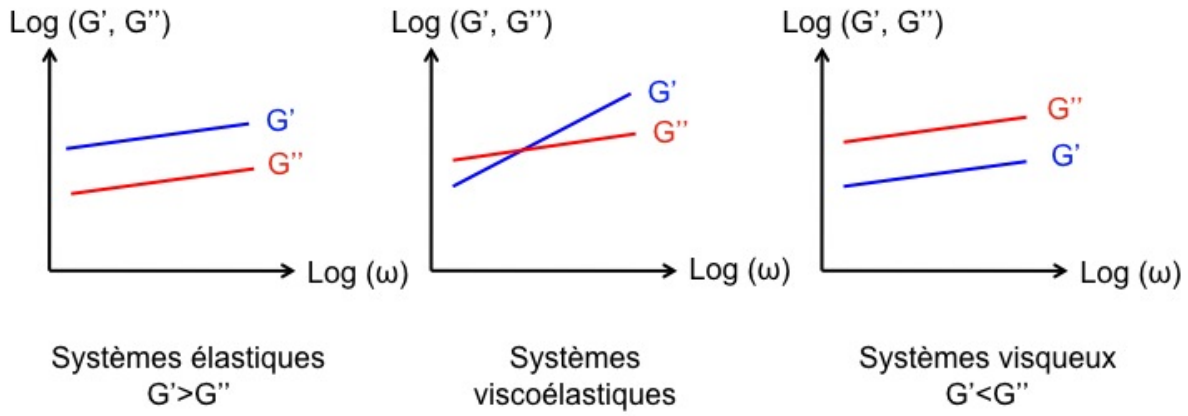


FIGURE 5.1 – Représentation schématique en échelle logarithmique de l'évolution des modules élastique G' et visqueux G'' en fonction de la fréquence dans le domaine linéaire pour des systèmes élastiques, viscoélastiques et visqueux.

Les mesures statiques dans le domaine non linéaire : écoulement/viscosité

Dans ce type de mesures, le matériau est soumis à de grandes déformations, loin de l'équilibre. La contrainte de cisaillement τ développée dans le matériau est mesurée lorsque celui-ci est soumis à un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. Le taux de cisaillement est défini comme la dérivée de la déformation γ par rapport au temps. La contrainte de cisaillement τ est exprimée en Pascal (Pa), la déformation γ en pourcents et le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ en s^{-1}.

Il existe différents types de comportements rhéologiques. La figure 5.2 donne une représentation schématique de l'évolution de la contrainte τ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour les principaux comportements qui sont évoqués ci-dessous [99] :

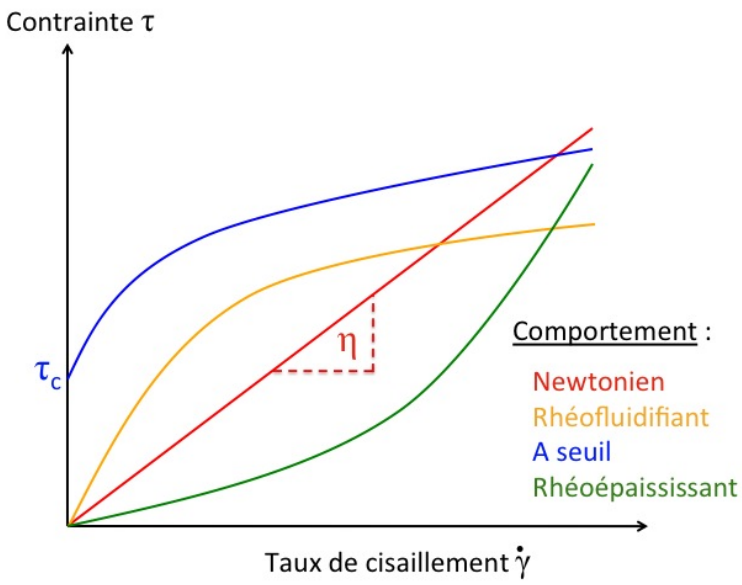


FIGURE 5.2 – Représentation schématique de l'évolution de la contrainte τ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour les différents types de comportements rhéologiques principaux : newtonien (en rouge), rhéofluidifiant (en jaune), à seuil (en bleu) et rhéoépaississant (en vert).

- **Comportement newtonien** (en rouge sur la figure 5.2) : la contrainte de cisaillement τ et le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ sont reliés par la loi de Newton :

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \tag{5.4}$$

  avec η la viscosité en Pa.s, définie comme le rapport entre la contrainte de cisaillement et le taux de cisaillement. La viscosité d'un fluide caractérise sa résistance à l'écoulement.

Pour les systèmes au comportement newtonien, la viscosité est indépendante du taux de cisaillement. L'eau et les huiles par exemple ont ce type de comportement.

- **Comportement rhéofluidifiant** (en jaune sur la figure 5.2) : pour ce type de systèmes, la viscosité diminue lorsque que le taux de cisaillement augmente. C'est le cas par exemple des shampoings et des yaourts brassés.

- **Comportement à seuil** (en bleu sur la figure 5.2) : les systèmes rhéofluidifiants qui s'écoulent au-delà d'une contrainte seuil sont dits "à seuil" ou "plastique". Cette force minimale est le seuil d'écoulement τ_c exprimé en pascal. Les peintures en tube ont généralement ce type de comportement, tout comme le dentifrice et le gel coiffant.

- **Comportement rhéoépaississant** (en vert sur la figure 5.2) : la viscosité de ces systèmes augmente lorsqu'il sont soumis à un taux de cisaillement. Ce comportement est assez rare.

- **Comportement thixotrope** : il s'agit ici d'un comportement défini à partir de l'évolution de la viscosité en fonction du temps. La viscosité de ces systèmes diminue, à taux de cisaillement constant, et lorsque le cisaillement est arrêté, ces systèmes ont la particularité de retrouver leur viscosité initiale au bout d'un certain temps qui peut être plus ou moins long. C'est ce deuxième aspect, le retour à la viscosité initiale, qui permet de classer un comportement comme thixotrope. Les peintures indutrielles sont généralement décrites dans la littérature comme manifestant ce type de comportement [100].

5.3.2 Instrumentation et protocole expérimental

Les études de rhéologie ont été réalisées au laboratoire de Physico-chimie des Polymères et Milieux Dispersés - Sciences et Ingénierie de la Matière Molle (UMR 7615), en collaboration avec Guylaine Ducouret.

Instrumentation

Les rhéomètres sont constitués d'une partie fixe (stator) et d'une partie mobile (rotor). L'échantillon est cisaillé entre ces deux surfaces de la géométrie. Deux types de rhéomètres ont été utilisés pour les mesures :

- Un **rhéomètre ARES à déformation imposée** (figure 5.3) : ce rhéomètre permet de mesurer la contrainte développée dans l'échantillon lorsqu'il est soumis à un cisaillement

ou à une déformation sinusoïdale.

- Un **rhéomètre Haake RS600 à contrainte imposée** : la déformation induite dans l'échantillon est mesurée lorsque celui-ci est soumis à une contrainte continue ou sinusoïdale.

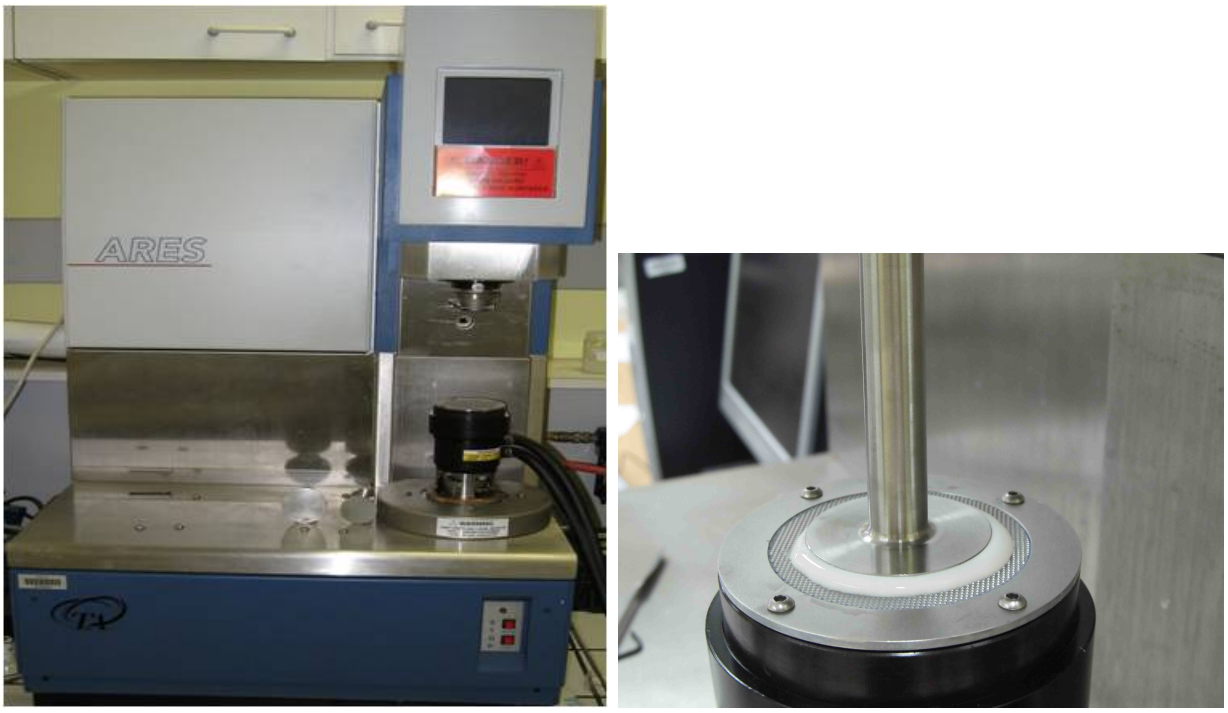


FIGURE 5.3 – a) Rhéomètre ARES à déformation imposée (à gauche) ; b) Exemple d'une formulation placée dans l'entrefer de la géométrie plan-plan quadrillé du rhéomètre ARES (à droite).

Plusieurs paramètres sont à choisir pour effectuer la mesure en fonction de la consistance de la formulation à étudier, ainsi que de la quantité disponible pour la mesure. Ceux-ci sont énumérés ci-dessous.

- La **géométrie** du système, c'est-à-dire du stator et du rotor. Celle-ci est à adapter en fonction de la consistance de la formulation à étudier. Nous avons utilisé deux types de géométries (figure 5.4) : la géométrie plan-plan quadrillés pour les formulations pâteuses afin d'éviter les phénomènes de glissement, et la géométrie cône-plan sablée pour les formulations plus fluides.
- Le **diamètre** du système, qui va être choisi en fonction de la quantité de matériau que l'on souhaite étudier et de sa consistance.
- L'**entrefer**, c'est-à-dire l'espace séparant le rotor du stator. Ce paramètre est également

fonction de la quantité d'échantillon à mesurer.

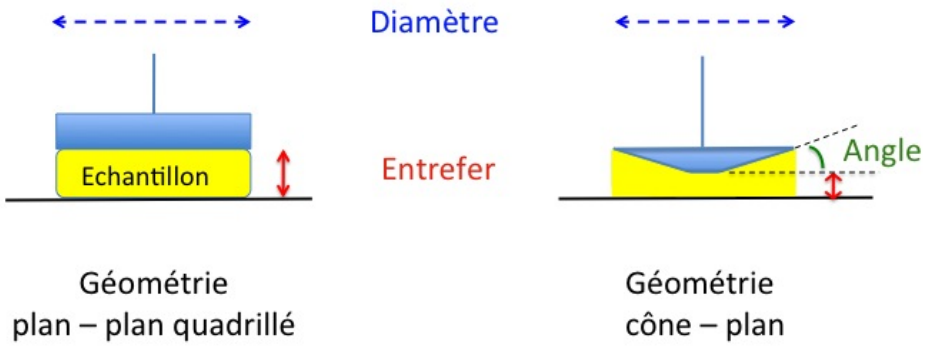


FIGURE 5.4 – Schéma des géométries plan-plan quadrillés (à gauche) et cône-plan (à droite) représentant l'échantillon (en jaune) positionné entre les deux éléments de la géométrie et indiquant les paramètres de la mesure à choisir en fonction de la quantité d'échantillon et de sa constistance : l'entrefer (en rouge) et le diamètre (en bleu). Dans le cas de la géométrie cône-plan, l'angle (en vert) formé entre le plan du rotor et du stator est également une caractéristique de la géométrie.

Le rhéomètre ARES est équipé d'une géométrie quadrillée plan-plan de diamètre 25 ou 40 mm et d'une géométrie cône-plan sablée de diamètre 50 mm (angle de 0,04 radians). Le rhéomètre RS600 est doté d'une géométrie quadrillé-quadrillé de diamètre 35 mm et d'une géométrie cône-plan sablée de diamètre de 35 mm (angle de 2°). Toutes les géométries sont en acier inoxydable, à l'exception du cône en titane de l'ARES.

Protocole expérimental

Toutes les mesures ont été effectuées à 25° C. Le rhéomètre ARES a été utilisé pour réaliser la plupart des mesures, seules quelques mesures ont été effectuées avec le rhéomètre RS600. Les formulations préparées ayant généralement une forte consistance, les géométries plan-plan quadrillées ont été utilisées pour la majorité des mesures avec un entrefer fixé entre 0,5 et 2,1 mm. Seules quelques formulations, de consistance plus fluide, ont été testées avec la géométrie cône-plan avec un entrefer fixé à 0,045 mm.

Différents types de mesures ont été effectuées. Celles-ci sont décrites ci-dessous dans le cas du rhéomètre ARES à déformation imposée :

1) **Mesures dynamiques dans le domaine linéaire**

   – **Mesure de G' et G'' lors d'un balayage en déformation** γ (aux faibles déformations, généralement de 0,01 %, jusqu'à la fin du plateau viscoélastique linéaire) à fréquence

ω constante de 1 Hz : seules les faibles déformations sont balayées afin de ne pas déstructurer l'échantillon pour les mesures suivantes. Cette mesure préalable permet de choisir une déformation γ_0 dans le domaine viscoélastique linéaire à laquelle on va se placer pour la mesure suivante.

- **Mesure de G' et G'' en fonction de la fréquence ω à déformation γ_0 constante** déterminée lors de la mesure préalable présentée précédemment. Cette mesure permet d'étudier la viscoélasticité du matériau en suivant l'évolution des paramètres G' et G'' sur un domaine de fréquence compris entre 0,1 et 100 rad/s.

- **Un balayage en déformation totale** au-delà du plateau viscoélastique linéaire peut être réalisé après le balayage en fréquence : il s'agit de la mesure de l'évolution de G', G'' et de la contrainte τ en fonction de la déformation à fréquence constante (1 Hz). Cette mesure permet d'estimer le seuil d'écoulement τ_c décrit ci-dessous.

2) **Mesures statiques dans le domaine non linéaire**

Nous avons utilisé deux types de méthode pour mettre en évidence le seuil d'écoulement :

- **Mesure de fluage** : cette mesure consiste à soumettre l'échantillon à des contraintes τ croissantes et à mesurer l'évolution du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ au cours du temps. A partir de ces mesures, on peut construire la courbe d'écoulement, c'est-à-dire l'évolution du taux de cisaillement en fonction de la contrainte à un temps donné, ce qui permet d'évaluer la contrainte τ_c à partir de laquelle on observe un écoulement qui se manifeste par une augmentation du taux de cisaillement.

- **Mesure en écoulement** : la réponse en contrainte τ de l'échantillon est mesurée en fonction de la rampe des taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ appliqués. L'application d'une rampe de taux de cisaillement croissante est appelée "écoulement aller". Cette mesure permet de voir le type de comportement rhéologique du matériau (newtonien, rhéofluidifiant, à seuil, etc) et de déterminer le seuil d'écoulement τ_c de la formulation lorsque celle-ci en présente un. Nous avons dans certains cas effectué un écoulement dit "retour" (application d'une rampe de taux de cisaillement décroissante), qui permet de vérifier que le matériau retrouve son comportement initial. La gamme de taux de cisaillement balayée pour les peintures étudiées se situe entre 0,001 et 200 s^{-1}. Le protocole de mesure est le suivant : pour chaque taux de cisaillement, la mesure commence 30 secondes après

l'application du cisaillement, et le temps de la mesure est moyenné sur 20 secondes. Le temps total de la mesure (écoulement aller et retour) avec ce protocole est de l'ordre de 5000 secondes, soit environ 80 minutes.

3) **Mesure du phénomène de *vieillissement*** : l'expérience consiste à fluidifier brutalement l'échantillon par une forte pertubation mécanique, afin de faire oublier au système son histoire antérieure. Cela a été effectué en soumettant l'échantillon à une déformation sinusoïdale γ de 100% pendant une durée de 100 secondes à une fréquence de 1 Hz. Après un temps de repos t_w, l'échantillon est ensuite soumis à une déformation γ_0 de 0,2 % pendant laquelle nous suivons l'évolution de la relaxation de la contrainte. Cette mesure pour différents temps de repos (t_w = 10, 100, 1000 et 10 000 secondes) permet de voir si l'évolution de la relaxation de la contrainte est dépendante du temps de repos, mettant alors en évidence un phénomène de *vieillissement*.

Reproductibilité des mesures

Nous avons réalisé des essais préalables pour vérifier la bonne reproductibilité des mesures pour une même formulation, et comparé les résultats obtenus avec différentes géométries (diamètre, entrefer) en fonction du rhéomètre utilisé afin de bien s'affranchir des phénomènes de glissement et d'obtenir des mesures parfaitement fiables.

5.4 Développement de la nanoindentation pour l'étude des peintures

5.4.1 Principe de la nanoindentation

Développée dans les années 80, la technique de nanoindentation est un outil couramment utilisé pour évaluer les propriétés mécaniques de matériaux, tels que les couches minces, les revêtements de surface ou les composés utilisés en microélectronique. A partir d'essais d'indentation à des profondeurs de quelques nanomètres, cette technique permet de caractériser notamment le module élastique E, qui est la constante de proportionnalité reliant la contrainte et la déformation durant la déformation élastique, et la dureté H, qui est une mesure qualitative du caractère plastique du matériau [101].

Dispositif expérimental

Un essai d'indentation consiste à faire pénétrer un poinçon, l'indenteur, qui peut présenter différentes géométries (pyramidale, sphérique ou plat), dans l'échantillon et à mesurer la pénétration δ dans l'échantillon en fonction de la force P appliquée. Suite à cette première phase appelée charge, l'indenteur se retire de l'échantillon, ce qui constitue la phase de décharge. Entre ces deux phases, on peut également étudier le phénomène de fluage en suivant l'évolution de la pénétration lors d'un palier de charge pendant un temps donné.

La force P est appliquée par induction. L'évolution de sa valeur peut être suivie par le courant qui circule dans la bobine, tandis que la mesure du déplacement absolu de la tête d'indentation, sur laquelle se situe l'indenteur, est fournie par un capteur de déplacement capacitif (figure 5.5). La pénétration δ dans l'échantillon est déterminée à partir des données de déplacement, mais cela nécessite de connaître la position initiale de la surface de l'échantillon. On considère que la pointe a atteint la surface de l'échantillon lorsque la raideur de contact S a dépassé la valeur seuil qu'on lui avait fixée.

Suite à un essai, on obtient ainsi une courbe présentant l'évolution de la charge appliquée en fonction de la pénétration dans la surface de l'échantillon (figure 5.6), ce qui permet d'accéder à trois grandeurs expérimentales : la force appliquée P, la pénétration δ et la raideur de contact S, définie comme la dérivée de la force P par rapport à la pénétration δ.

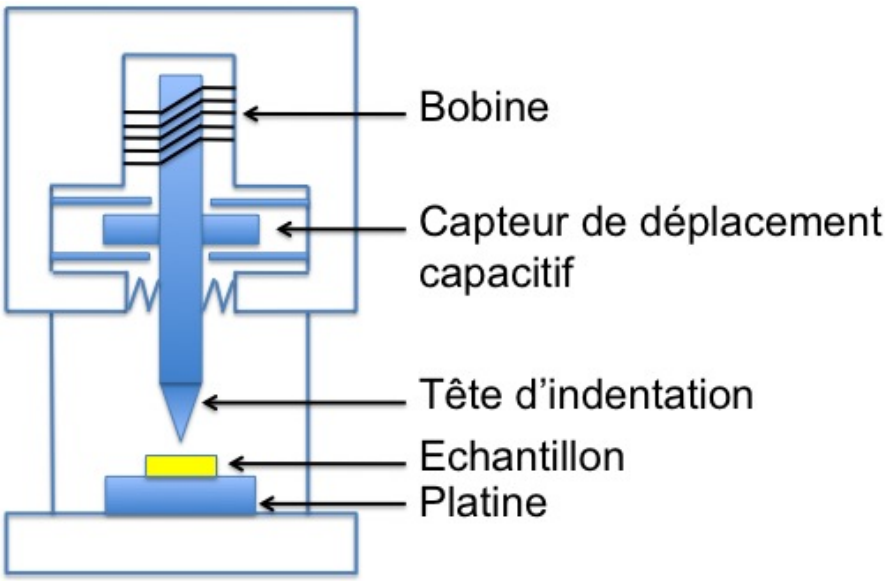


FIGURE 5.5 – Schéma représentant le dispositif expérimental de nanoindentation.

5.4.2 Mesure de la raideur de contact

Pour accéder à la raideur de contact S, il existe deux méthodes :
- la méthode de mesure de la raideur à la décharge
- la méthode de mesure continue de la raideur de contact

La première méthode évalue la raideur de contact S en mesurant la pente de la partie décharge de la courbe d'indentation à charge maximale. Oliver et Pharr (1992) [102] proposent de modéliser la courbe de décharge par une loi de puissance :

$$P = B(\delta h_f)^m \tag{5.5}$$

où h_f est la pénétration obtenue à la fin de la décharge, soit la déformation résiduelle (figure 5.6). Un calcul de dérivation au point de charge maximale permet alors d' évaluer la raideur de contact par :

$$S = Bm(h_f)^{(m-1)} \tag{5.6}$$

L'inconvénient de cette méthode est qu'elle utilise un seul point de la courbe pour le calcul de la raideur de contact.

La deuxième méthode, la méthode de mesure continue de la raideur de contact CSM (Continuous Stiffness Measurement), a été développée par Loubet *et al* (1993) [103] et Oliver et Pethica (1989) [104]. Elle consiste à ajouter un chargement sinusoïdal de fréquence fixe et de

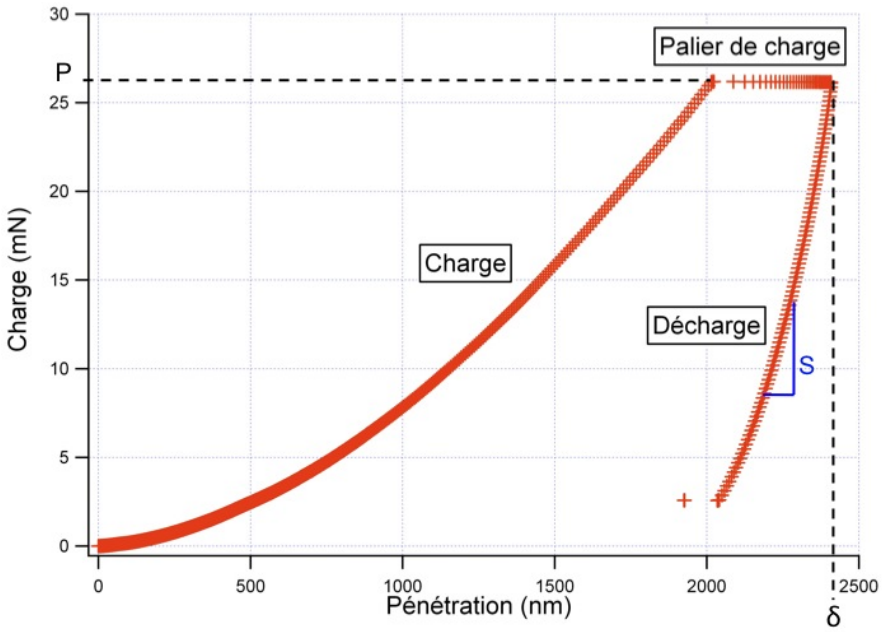


FIGURE 5.6 – Exemple d'une courbe force-pénétration d'un test d'indentation sur un cycle charge-décharge, avec un palier de charge de 60 secondes (échantillon F545-74bis).

faible amplitude au chargement en rampe appliqué à l'échantillon. Ceci équivaut à réaliser une décharge infinitésimale en chaque point de la courbe de charge, permettant alors d'avoir un nombre important de points de mesure de la raideur de contact. C'est cette deuxième méthode que nous avons utilisée pour nos expériences.

Traitement des données

La méthode la plus fréquemment utilisée pour obtenir le module élastique et la dureté à partir des données brutes issues de l'essai d'indentation est la méthode d'Oliver et Pharr (1992) [102] qui met en œuvre trois équations :

– La première équation permet de calculer le rayon de contact a, qu'il est nécessaire de déterminer pour accéder au module élastique réduit et à la dureté. Deux grandeurs sont définies : h_c la hauteur sur laquelle l'indenteur est en contact avec la surface de l'échantillon et h_s la hauteur traduisant la déflexion élastique du matériau (figure 5.7). D'après la définition de h_c, h_s et la pénétration δ, Oliver et Pharr écrivent la relation suivante :

$$h_s = \delta - h_c \tag{5.7}$$

En faisant l'hypothèse que h_s est élastique, on obtient à partir de la relation précédente

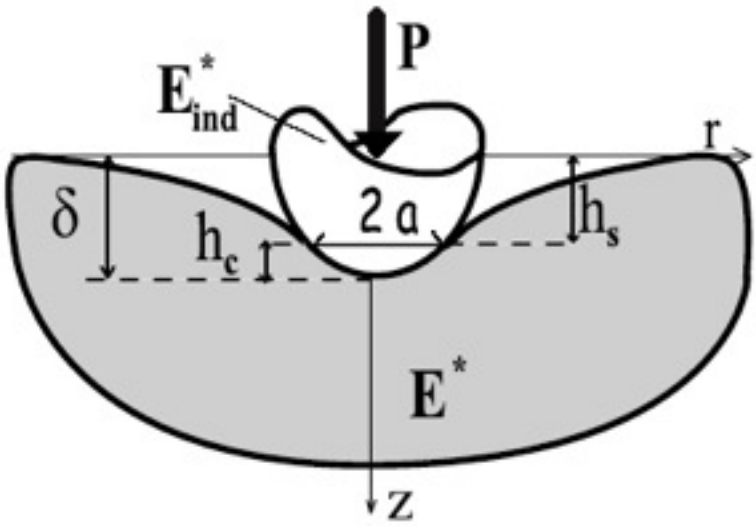


FIGURE 5.7 – Schéma représentant les grandeurs introduites par Oliver et Pharr (source : Chemin, 2007 [105]).

(6.3) :

$$h_c = \delta - \varepsilon \frac{P}{S} \tag{5.8}$$

où ε est un paramètre fonction de la géométrie de la pointe (pour une sphère $\varepsilon = 0{,}75$, tandis que pour un cône $\varepsilon = (\frac{2}{\pi})(\pi - 2) = 0{,}73$). A partir de h_c, on peut alors déduire la valeur du rayon de contact a.

– La seconde équation permet de déterminer le module réduit E* du matériau à partir du rayon de contact a et de la raideur de contact S :

$$E^* = \frac{S}{2\beta a} \tag{5.9}$$

où β est un coefficient correcteur de l'ordre de 1 qui dépend uniquement de la géométrie du système. Le module réduit E* permet alors d'accéder au module élastique E par la relation :

$$1/E^* = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_{ind}^2)}{E_{ind}} \tag{5.10}$$

où ν est le coefficient de Poisson du matériau que l'on teste, et E_{ind} et ν_{ind} respectivement le module élastique et le coefficient de Poisson de l'indenteur.
Pour un indenteur en diamant tel que celui que nous avons utilisé, $E_i = 1141$ GPa et $\nu_i = 0{,}07$. Cela peut paraître paradoxal qu'il soit nécessaire de connaître le coefficient de Poisson du matériau pour accéder à son module élastique. Cependant, cela est rarement

un problème, car le coefficient de Poisson de la plupart des matériaux se situe entre 0 et 0,5, généralement autour de 0,3, et une estimation grossière du coefficient de Poisson à 0,1 près par exemple ne conduit qu'à une erreur de 5 % dans la valeur calculée du module élastique pour une grande majorité des matériaux.

– La troisième équation permet d'accéder à la dureté H du matériau qu'Oliver et Pharr (1992) [102] évaluent comme étant le rapport entre la force de contact P et de l'aire de contact πa^2 :

$$H = \frac{P}{\pi a^2} \tag{5.11}$$

5.4.3 Conditions expérimentales

Les mesures de nanoindentation ont été effectuées au laboratoire CNRS/Saint-Gobain "Surfaces du Verre et Interfaces" (UMR125), en collaboration avec Etienne Barthel.
Les mesures ont été réalisées sur un nanoindenteur XP (MTS Nano Instruments, TN, USA), avec un indenteur Berkovich en diamant. Pendant qu'un chargement en rampe de 0,05 s^{-1} est appliqué à l'échantillon, la force, la pénétration de l'indenteur dans l'échantillon et la raideur de contact sont mesurées à une fréquence d'oscillation de 45 Hz par la méthode de mesure continue de la raideur de contact CSM. A l'issue de la phase de charge, la charge a été maintenue constante pendant 60 secondes avant la phase de décharge (palier de charge - figure 5.6), afin d'explorer la capacité de fluage du matériau. Des mesures de calibration ont été effectuées sur un standard de silice. Les mesures ont été effectuées directement sur les coupes de peintures, sans autre préparation préalable. Pour chaque matériau à étudier, deux à quatre profils de 5 à 10 indents ont été effectués. Les données mesurées sont converties en module élastique réduit et dureté en utilisant la méthode d'Oliver et Pharr (1992) [102]. La forme de l'indent a été modélisée comme étant sphérique à son extrémité selon le modèle de Loubet *et al* (1993) [103], avec un rayon estimé à 20 nm. Le logiciel de traitement de données IgorPro de WaveMetrics a été utilisé pour traiter les données.
Pour de tels échantillons micrométriques, il est important de minimiser les erreurs sur le positionnement des indents. De plus, les échantillons étant situés à des positions éloignées, une dérive de la précision de la position de la platine peut s'opérer. Une calibration de la position de la platine de translation a ainsi été réalisée avant chaque mesure pour chaque échantillon.

5.4.4 Méthodologie

Les paramètres d'indentation ont été choisis en fonction des caractéristiques des échantillons (à l'échelle des couches) et des matériaux étudiés (à l'échelle des pigments). La taille des grains dans les échantillons analysés varie généralement entre 0,5 et 30 μm (figure 5.8).

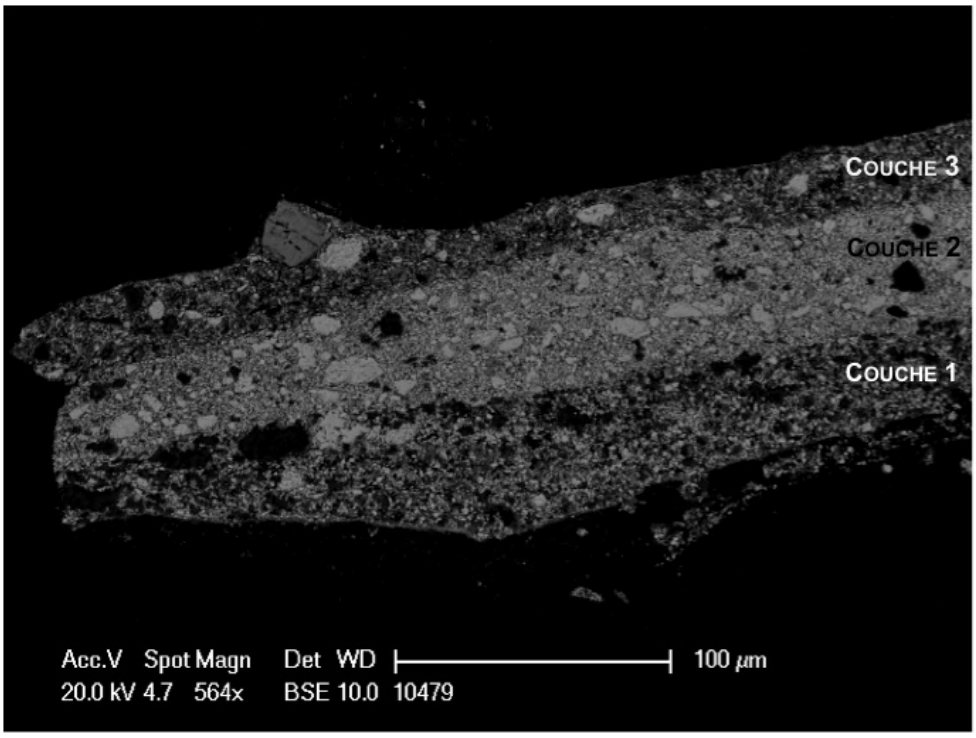


FIGURE 5.8 – Image MEB-BSE de la coupe F783-10479 montrant les trois couches qui la composent et mettant en évidence leur hétérogénéité avec la présence de grains de taille variable.

On se trouve ainsi face à deux contraintes imposées par les propriétés de ce type d'échantillons :

- l'aire totale disponible pour les analyses de nanoindentation est très limitée à cause de la taille micrométrique des échantillons et de leur structure en couches constituées de différents matériaux, limitant d'autant plus la surface disponible pour les analyses pour chaque couche.
- les couches de peintures sont très hétérogènes (figure 5.8). Cette hétérogénétité et le polissage limité de ce type de surface rend nécessaire de sonder des profondeurs suffisamment importantes pour qu'elles soient significatives du matériau étudié. En effet, les courbes de nanoindentation présentent des "*overshoots*" significatifs aux faibles pénétrations (figure 5.9), manifestation d'une surface modifiée, effet potentiellement lié au polissage. On observe cependant qu'à partir d'une profondeur de quelques centaines de nanomètres, la

courbe d'indentation converge vers un plateau (figure 5.9).

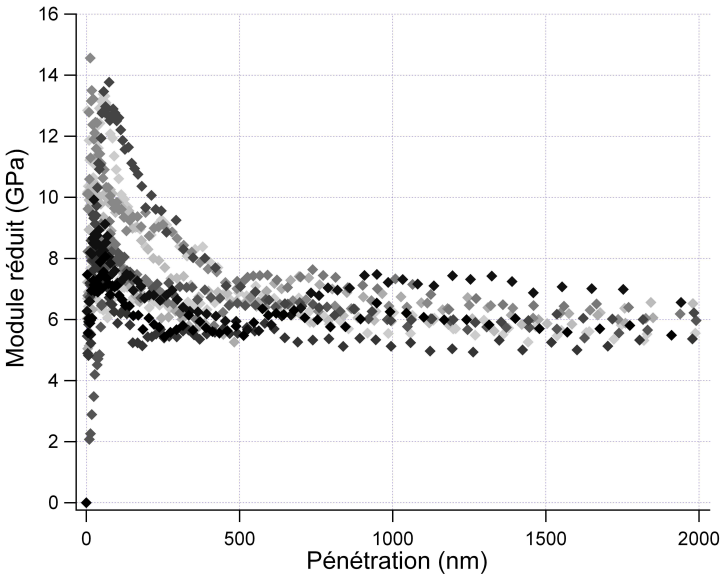


FIGURE 5.9 – Module réduit en fonction de la pénétration pour 10 tests d'indentation sur la couche 3 de l'échantillon F754-10536, représenté dans la figure 4.4 (chapitre 4).

Il s'agit donc de trouver le meilleur compromis entre le pas séparant les indents et la profondeur sondée : cette dernière doit être la plus importante possible, et un minimum de 2 μm semble nécessaire. Cependant, une large profondeur sondée implique d'espacer les indents, occupant alors une importante surface de l'échantillon. La règle habituelle est d'espacer les indents d'environ trois fois leur largeur. Nous avons choisi un pas de 25 μm avec une profondeur sondée de 2 μm pour les échantillons de taille importante présentant des couches épaisses. Cependant, pour les échantillons plus petits ou présentant un nombre important de couches relativement fines, et afin de pouvoir réaliser un nombre significatif d'indents en répondant aux différentes contraintes, nous avons décidé d'être un peu plus flexible sur cette règle en choisissant un pas pouvant descendre jusqu'à 15 μm avec une profondeur sondée de 2 μm. Cela implique un risque de chevauchement partiel entre les déformations induites par deux indents juxtaposés, ce qui pourrait affecter la justesse des résultats dans des proportions qu'il est difficile d'évaluer. Nous avons néanmoins effectué un test préliminaire sur un échantillon présentant une surface importante pour avoir une idée de l'effet du pas choisi pour nos coupes de peintures. Quatre profils de 14 indents ont ainsi été réalisés avec des pas respectivement de 10, 15, 20 et 25 μm (tableau 5.1).

On observe seulement une faible variation du module moyen (entre 9,1 et 9,8 GPa) et de la

TABLEAU 5.1 – Effet de la taille du pas entre les indents sur le module moyen et sur la dureté moyenne mesurés en nanoindentation pour la coupe de peinture F547-10873.

Profil	Pas (μm)	Nombre d'indents	Module moyen (GPa)	Dureté moyenne (GPa)
1	25	14	9,1	0,25
2	20	14	9,8	0,28
3	15	14	9,7	0,26
4	10	14	10,8	0,31

dureté moyenne (entre 0,25 et 0,28 GPa) pour les profils avec les pas de 15, 20 et 25 μm. Seul le profil avec un pas de 10 μm engendre une variation plus importante des résultats. Nous pourrons ainsi, sans risque pour la validité des résultats, descendre le pas jusqu'à 15 μm, de façon à avoir un nombre d'indents significatif sans pour autant renoncer à une profondeur sondée de 2 μm. Cette maximisation du nombre d'indents et de la profondeur sondée est importante compte tenu de l'hétérogénéité des échantillons.

Lors des mesures de nanoindentation, nous avons également évité les zones où ont été réalisées les analyses PIXE-RBS et SR-XRF/XRD. Nous avons en effet observé que cela pouvait avoir un impact important sur le module mesuré. Cela sera détaillé dans le chapitre 7. Par contre, nous n'avons pas observé de différences dans les résultats obtenus par nanoindentation pour les zones ayant subies des analyses MEB-EDX.

Troisième partie

Utilisation des peintures blanches par Van Gogh et caractérisation de leurs propriétés physico-chimiques

Chapitre 6

Caractérisation de l'utilisation des peintures blanches par Van Gogh et de leurs formulations

La peinture blanche a un rôle très important en peinture, puisqu'il s'agit d'un élément de base que l'on mélange souvent avec les autres peintures à base de pigments généralement à fort pouvoir colorant pour réduire leur saturation d'un point de vue colorimétrique.
Tandis que la majorité des contemporains de Van Gogh ont utilisé un seul type de peinture blanche (le blanc de plomb), l'artiste présente la particularité d'avoir employé deux types de peintures blanches, le blanc de plomb et le blanc de zinc, souvent simultanément dans un même tableau. Cela est peu commun, et suggère que l'artiste choisissait d'employer deux types de peintures blanches pour jouer des rôles différents.
Dans un premier temps, nous nous sommes ainsi intéressés à l'emploi des peintures blanches par Van Gogh, à partir de sa correspondance et d'un corpus d'échantillons pris sur ses œuvres, afin d'essayer de mieux appréhender la façon dont il a employé le blanc de zinc et le blanc de plomb.
Dans un deuxième temps, nous avons cherché à caractériser les formulations des peintures blanches que Van Gogh a employées pour mieux comprendre leur propriétés physico-chimiques. Pour ce faire, nous nous sommes basés sur l'étude de deux types d'échantillons : d'une part, des tubes de peinture de la fin du XIXeme siècle et d'autre part, un corpus de coupes de peintures blanches provenant de tableaux de Van Gogh.

6.1 Utilisation des peintures blanches par Van Gogh

Informations provenant de la correspondance de Van Gogh

La correspondance de Van Gogh met en évidence qu'il a commandé très fréquemment des tubes de peintures blanches, sous forme de gros tubes et en grande quantité (tableau 6.1) [1]. Il s'agit à la fois de tubes de blanc de zinc et de tubes de blanc de plomb, qu'il semble avoir employés sous diverses qualités (blanc d'argent ou blanc de céruse). On observe, parmi les commandes que nous connaissons, qu'à partir de 1889 les commandes en blanc de plomb deviennent plus réduites, tandis qu'on continue à constater des commandes de blanc de zinc. Cela pourrait suggérer que Van Gogh utilise principalement à partir de cette période du blanc de zinc. Cependant, la lettre 808 du 5 octobre 1889, tandis qu'il réside à Saint-Rémy-de-Provence, met en évidence qu'il s'approvisionne de temps à autre à Arles en blanc de plomb, ce qui expliquerait qu'il n'y ait pas de commande de ce pigment blanc à partir de cette période dans la correspondance de Van Gogh [1]. On note cependant que dans les deux commandes que Van Gogh passe lorsqu'il habite à Auvers, il n'est fait mention que de blanc de zinc et pas de blanc de plomb, alors qu'il ne semble pas s'être approvisionné en couleur à Auvers (lettre 902 [1]).

L'ensemble de ces informations indique que Van Gogh a employé le blanc de zinc et le blanc de plomb en grandes quantités en proportion variable suivant la période. On peut se demander pour quelles raisons Van Gogh a employé les deux types de pigments blancs dans sa peinture, et ne s'est pas contenté d'en employer un seul. Ceci nous donne à penser qu'il devait trouver des qualités différentes à chacun de ces deux pigments blancs, et donc en faire différents usages. Concernant le blanc de zinc, il se plaint à plusieurs reprises qu'il sèche lentement (lettres 591, 631, 636 [1], mais indique qu'"*il a d'autres avantages dans les mélanges*" (lettre 631 [1]). Il n'y a cependant pas d'autres indications dans la correspondance de Van Gogh sur les avantages qu'il a trouvés à chacune des deux peintures blanches. Les prix des peintures blanches en tube sont similaires, si l'on se reporte au catalogue du Père Tanguy datant de cette époque [9] ou au catalogue Lefranc de 1876 [20]. Nous avons donc étudié la présence de ces deux pigments blancs dans les peintures de Van Gogh pour essayer de mieux comprendre la façon dont il les a employés.

TABLEAU 6.1 – Informations répertoriées dans la correspondance de Van Gogh concernant les commandes de tubes de blanc de zinc et de blanc de plomb pendant les périodes où Van Gogh a résidé en France (Périodes Paris, Arles, Saint-Rémy-de-Provence et Auvers-sur-Oise). Le numéro des lettres et leur date sont indiqués [1].

Lettre	Date	Commande de blanc de zinc	Commande de blanc de plomb
		Période Arles	
593	5 avril 88	10 gros tubes	20 gros tubes
631	25 juin 88	Van Gogh veut doubler la quantité de blanc de zinc d'une commande précédente	
636	13 juil. 88	Van Gogh mentionne qu'il vient de recevoir 12 tubes de blanc de zinc	
674	4 sept. 88	6 grands tubes	6 grands tubes
687	25 sept. 88	12 gros tubes	12 gros tubes
710	22 oct. 88	20 tubes des plus gros	10 tubes des plus gros
752	24 mars 89	3 tubes	
758	17 avr. 89	12 grands tubes	
		Période Saint-Rémy-de-Provence	
776	23 mai 89	6 grands tubes	
779	9 juin 89		8 tubes
800	5/6 sept. 89	6 grands tubes	
801	10 sept. 89	Van Gogh demande 10 tubes supplémentaires de blanc de zinc par rapport à la lettre 800	
806	26 sept. 89	Van Gogh demande une douzaine de tubes de blanc de zinc en plus par rapport à ce qu'il a reçu[1]	
		Période Auvers-sur-Oise	
863	29 avr. 90	12 grands tubes	
877	3 juin 90	12 grands tubes	

[1] Suite à la commande de la lettre 801, Théo indique à Vincent que *Tasset et L'Hôte* est rupture de stock de tube de blanc de zinc (lettre 802 [1])

Etude de l'emploi des pigments blancs

Parmi les coupes de peinture à notre disposition, nous avons évalué dans les couches de matière picturale l'utilisation du blanc de plomb et du blanc de zinc afin de voir si des tendances se dégagent. Parmi le corpus de 52 coupes contenant des couches de matière picturale, nous nous sommes basés sur le corpus de coupes du C2RMF (37 coupes) sur lesquelles nous avons effectué des analyses MEB-EDX semi-quantitatives afin de pouvoir évaluer la proportion de blanc de plomb et de blanc de zinc dans les différentes couches.
Le corpus de 37 coupes provient de 16 tableaux, peints entre 1886 et 1890, et de la palette de Van Gogh. L'ensemble des coupes comporte au total 55 couches de matière picturale. Le tableau 6.2 indique la provenance des 37 coupes contenant des couches de matière picturale en fonction des tableaux et de la période de la vie de Van Gogh : un nombre important de coupes provient de peintures de la période d'Auvers-sur-Oise. Les tableaux sont indiqués par leur numéro La Faille, on pourra consulter l'annexe B pour voir les tableaux dont il s'agit et les coupes correspondantes.
Il est important de noter que ce bilan se base sur un corpus d'échantillons très restreint, provenant d'un nombre limité de tableaux, où nous n'avons que quelques prélèvements dans certaines zones. Ce corpus d'échantillons n'est donc pas représentatif de l'emploi que Van Gogh a pu faire des deux peintures blanches, il est cependant intéressant de voir les tendances qui se dessinent au sein de ce corpus.

Nous avons classé les couches de matière picturale en fonction des pigments majoritaires qui les composent. Nous avons ainsi identifié 37 couches de matière picturale qui comportent une quantité importante de pigments blancs. Nous nous sommes intéressés à ces couches afin d'évaluer le pigment blanc principal (blanc de plomb et/ou blanc de zinc), le pigment coloré principal responsable de la couleur de la couche et la position de la couche (couche interne ou de surface). Nous n'avons pas tenu compte des couches de matière picturale où les pigments blancs n'ont pas été détectés en quantité significativement importante (pourcentage élémentaire de plomb ou de zinc inférieur à 10%), afin d'essayer de s'affranchir des éventuels ajouts de pigments blancs qui aurait pu être effectués par le fabricant, et qui n'ont donc rien à voir avec l'emploi par Van Gogh de l'un ou l'autre des pigments blancs. Il a en effet été suggéré que de petites quantités de blanc de zinc ont pu être ajoutées dans les couleurs fines proposées par les marchands de couleurs [20, 25].
Parmi les 37 couches à base de pigments blancs, nous avons identifié 12 couches où le blanc de plomb est le pigment blanc principal et 21 couches où le blanc de zinc est le pigment blanc principal, tandis que quatre couches contiennent à la fois des quantités importantes de blanc de plomb et de blanc de zinc. Ceci semble mettre en évidence une utilisation plus importante du

TABLEAU 6.2 – Provenance, période par période, du corpus de 37 coupes de peintures contenant de la matière picturale en fonction des tableaux, repérés par leur numéro La Faille. Pour chaque tableau est précisé le nombre de coupes, le nombre total de couches de matière picturale, et le nombre de couches à base de pigments blancs, ventilé selon la nature du pigment blanc principal.

Tableaux	Nombre de coupes	Nombre total de couches de matière picturale	**Nombre de couches à base de pigments blancs**	Nombre de couches à base de : blanc de plomb	blanc de zinc	blanc de plomb et de zinc
Période Paris (4 tableaux)						
F213	1	2	**0**			
F238	1	1	**1**			1
F320	1	1	**0**			
F363	1	1	**0**			
Période Arles (4 tableaux)						
F398	3	6	**4**		4	
F462	1	2	**0**			
F545	2	6	**5**	3	1	1
F547	3	3	**1**		1	
Période Auvers-sur-Oise (8 tableaux et la palette)						
F754	4	6	**5**	3	2	
F755	2	2	**2**		2	
F756	2	4	**4**	3	1	
F764	5	6	**4**	3		1
F783	1	1	**1**			1
F789	2	2	**2**		2	
F792	1	1	**1**		1	
F821	1	1	**0**			
Palette	6	10	**7**		7	
Total	**37**	**55**	**37**	**12**	**21**	**4**

blanc de zinc comme pigment blanc dans le cadre du corpus de coupes que nous avons étudié. Une de ces couches est blanche (couche à base de blanc de zinc). Les 36 autres couches sont colorées, il s'agit de mélange d'un pigment blanc avec un ou plusieurs pigment(s) coloré(s). Les composés principaux colorés responsables de la couleur qui ont été détectés dans ces couches sont variés (bleu de cobalt, bleu outremer, bleu de Prusse, vert Véronèse, vert au chrome, vermillon, laques rouges, jaune de chrome, ocre). Nous n'avons pas identifié de tendances particulières au sein de ces couches mettant en évidence l'usage d'un pigment blanc préférenciellement avec un type particulier de pigment coloré. On note cependant que pour les trois couches colorées par du bleu de Prusse, le blanc de zinc est dans les trois cas le pigment blanc principal utilisé. Van Gogh écrit d'ailleurs dans sa correspondance au sujet du bleu de Prusse que "*maintenant il passe plus ou moins bien mais en employant le blanc de zinc et en l'employant cru*" (lettre 687,

25 septembre 1888 [1]).

D'autre part, nous avons évalué au sein des couches à base de pigments blancs s'il s'agissait de couche de matière picturale à la surface ou bien de couches internes (tableau 6.3). Nous n'avons pas pris en compte les résultats pour les six coupes provenant de la palette, le peintre n'ayant pas délibérément dans ce cas choisi de mettre un type particulier de peinture à la surface pour qu'elle demeure visible, tandis qu'au contraire il effectue ce choix dans un tableau.

TABLEAU 6.3 – Répartition des 30 couches de matière picturale provenant des tableaux (par opposition à la palette) contenant une quantité importante de pigments blancs en fonction de leur localisation dans la stratigraphie des couches (couche interne ou couche à la surface du tableau).

Couches à base de :	Nombre de couches internes	Nombre de couches à la surface
blanc de plomb	7	5
blanc de zinc	3	11
blanc de plomb et de blanc de zinc		4
Total	**10**	**20**

Parmi les 30 couches de matière picturale à base de pigments blancs provenant de tableaux, 20 sont des couches qui se trouvent à la surface du tableau. On observe alors que onze couches sont à base de blanc de zinc, contre seulement cinq couches à base de blanc de plomb, et quatre couches à base des deux pigments blancs. Ceci met en évidence que, dans le cadre de notre corpus d'échantillons, les couches de surface sont plus fréquemment à base de blanc de zinc que de blanc de plomb, tandis que pour les couches internes (10 couches), c'est plutôt l'inverse : trois couches sont à base de blanc de zinc et sept à base de blanc de plomb. Il n'est certes pas possible de conclure définitivement à partir de ce corpus réduit d'échantillons, cependant ceci suggère que Van Gogh pourrait avoir employé de manière privilégiée le blanc de zinc par rapport au blanc de plomb dans les couches de surface.

6.2 Caractérisation des formulations de peintures

Nous avons souhaité acquérir une meilleure connaissance des formulations des peintures blanches utilisées par Van Gogh afin de pouvoir caractériser leur propriétés physico-chimiques. Nous cherchons à obtenir pour les formulations des informations sur le liant, les éventuels additifs et la proportion pigment/liant en fonction du type de pigment, paramètres qui ont une influence sur la consistance de la peinture lorsque celle-ci était fraîche.
Pour ce faire, l'idéal serait de pouvoir caractériser les formulations de peintures blanches commerciales en tube de l'époque. En effet, la matière picturale que l'on retrouve dans les tableaux de Van Gogh est souvent le résultat d'un mélange complexe de plusieurs peintures en tube différentes, rendant alors encore plus difficile la caractérisation des formulations et leur interprétation.
Nous avons ainsi choisi de caractériser préalablement la formulation de trois peintures en tube de la fin du XIXeme siècle que nous avions à notre disposition. Il ne s'agit malheureusement pas de peintures de blanc de plomb et de blanc de zinc. Néanmoins ces microéchantillons de peintures anciennes en tube, sur lesquels nous avons pu réaliser des analyses destructives (THM-GC-MS), constituent une source précieuse d'informations notamment sur le liant et les additifs, offrant alors une meilleure idée des formulations de peinture en tube proposées à l'époque.
Nous avons par ailleurs caractérisé la proportion pigment/liant dans des couches de peintures à base de pigment blancs (blanc de plomb et blanc de zinc) à partir de coupes de peintures provenant de tableaux de Van Gogh.

6.2.1 Caractérisation de tubes de peinture de la fin du XIXeme siècle

Nous avons caractérisé les trois tubes de peinture de la collection du Docteur Gachet, afin d'obtenir des informations sur les formulations de peintures proposées à la fin du XIXeme siècle. Il s'agit d'un tube de laque géranium *Tasset et L'Hôte* (échantillon T1), fournisseur chez lequel Van Gogh s'est très couramment approvisionné en couleur à partir d'avril 1888, et de deux tubes de jaune de chrome de *Berthaut* de deux tons différents : l'un orange et l'autre jaune (respectivement les échantillons T2 et T3). Nous avons ainsi caractérisé pour les trois tubes de peinture les composés colorants et charges par PIXE et par μXRD et le liant par THM-GC-MS. D'autre part, nous avons estimé la proportion pigment-liant par PIXE-RBS. Les protocoles expérimentaux des analyses ont été détaillés dans le chapitre 5.

Le bilan des résultats est présenté dans le tableau 6.4.

TABLEAU 6.4 – Bilan des résultats sur les trois tubes de peinture de la collection du Docteur Gachet : composés colorants principaux et charges, informations sur le liant et les addifitifs organiques, ratio entre l'acide palmitique et l'acide stéarique (rapport P/S) et proportions pigment-liant (en pourcentage massique).

Echantillon	Composés colorants et charges	Liant et additifs	Rapport P/S	% Pigment	% Liant
T1	Minium, sulfate de plomb, éosine laquée à l'aluminium	Huile siccative, cire de paraffine	3,4	67	33
T2	Jaune de chrome, composé(s) à base de zinc (chromate de zinc ou sulfate de zinc ?)	Huile siccative, cire d'abeille	1,1	62	38
T3	Jaune de chrome	Huile siccative, cire de paraffine	3,2	72	28

Le tube T1 comporte une quantité importante de plomb (65% massique de la portion minérale) d'après les analyses PIXE. Les analyses de μXRD ont mis en évidence qu'il s'agit d'un pigment rouge, le minium (Pb_3O_4), et d'une charge au plomb, le sulfate de plomb ($PbSO_4$). D'autre part, du brome a été détecté lors des analyses PIXE en plus faible proportion (7% massique de la portion minérale), suggérant la présence d'éosine, un colorant rouge utilisé dans les laques. En effet, le brome n'entre pas dans la composition d'autres pigments usuels. Ceci semble confirmé par l'observation d'un composé qui pourrait être dérivé de l'éosine au temps de rétention de 19,27 minutes en THM-GC-MS. En effet, l'éosine elle-même n'est pas observable par GC-MS, cependant l'action des réactifs appliqués peut altérer l'éosine et permettre l'observation de certains de ses composés d'altération. La détection d'une quantité importante d'aluminium par PIXE met en évidence que le support de laque est à base d'aluminium.

Dans le cas des échantillons T2 et T3, le jaune de chrome ($PbCrO_4$) est le composé majoritaire. On détecte également dans T2 une quantité relativement importante de zinc (12% massique de la portion minérale). Nous n'avons pas réussi à identifier la nature de ce composé à base de zinc, il pourrait s'agir de chromate de zinc (un autre pigment jaune, $ZnCrO_4$) ou de sulfate de zinc ($ZnSO_4$).

La détection de glycérol, d'acides dicarboxyliques subériques ($C_8H_{14}O_4$) et azélaïques ($C_9H_{16}O_4$), d'acides gras palmitiques ($C_{16}H_{32}O_2$) et stéariques ($C_{18}H_{36}O_2$) par les analyses de THM-GC-MS a confirmé la présence d'huile siccative dans les trois tubes de peinture (figure 6.1). Le ratio entre l'acide palmitique et l'acide stéarique (rapport P/S) peut fournir des indications sur le type d'huile siccative présente, ces deux acides saturés étant moins sujets aux réactions chi-

miques lors du vieillissement de l'huile [106]. Ce rapport est typiquement de l'ordre de 1,5 pour l'huile de lin, de l'ordre de 2,5 pour l'huile de noix et de l'ordre de 5 pour l'huile d'œillette. Cependant ce rapport est à interpréter avec précaution à cause notamment de la présence possible de mélange de plusieurs huiles. Ce ratio est de 3,4 et 3,2 respectivement pour T1 et T3, suggérant qu'il pourrait s'agir d'une huile de noix ou d'un mélange huile de noix/huile d'œillette. Ce rapport est de 1,1 pour T2, indiquant qu'il pourrait s'agir d'huile de lin (tableau 6.4).
On observe en effet que la peinture provenant des tubes T2 et T3 n'est pas complétement solidifiée. Cela se manisfeste sur le spectre de masse, d'une part par une différence de hauteur entre les pics des acides dicarboxyliques et celui de l'acide palmitique, et d'autre part par la présence d'acide oléique (acide gras monoinsaturé $C_{18}H_{34}O_2$) (figure 6.1) [106].
On détecte également de la cire de paraffine dans les tubes T1 et T3 : en petite quantité dans T1 et en quantité assez importante dans T3 (figure 6.1). Dans T2, on détecte une petite quantité de cire d'abeille.

Au niveau de la proportion pigment-liant, on observe des concentrations massiques en pigment de l'ordre de 60-70 % dans les différents tubes de peinture étudiés (tableau 6.4). Chaque pigment ou charge, en fonction de ses propriétés physico-chimiques, nécessite une quantité d'huile différente pour former une pâte de peinture. Le taux de prise d'huile d'un pigment a alors été défini comme la quantité d'huile de lin nécessaire (exprimé en poids ou en volume) pour former une pâte ferme suffisamment plastique pour 100 grammes de pigment ou de charges [107]. Les taux de prise d'huile reportés dans la littérature des composés minéraux principaux constituant les peintures en tube étudiées (T1 : minium, sulfate de plomb ; T2 et T3 : jaune de chrome) sont présentés dans l'annexe C. Nous avons calculé le pourcentage massique en pigment correspondant aux valeurs du taux de prise d'huile à partir de la densité des pigments et de celle de l'huile de lin (annexe C), afin de pouvoir les comparer aux pourcentages massiques de pigment mesuré dans les tubes de peinture par PIXE-RBS.
Le jaune de chrome a un taux de prise d'huile variant entre 13 et 30 grammes d'huile [107], ce qui correspond à un pourcentage massique de pigment de 77 à 89% (annexe C). Nous avons observé un pourcentage massique en pigment légèrement inférieur pour le tube de peinture T3 (72 %) et très inférieur pour T2 (62%).
On observe la même tendance pour le tube T1. En effet, les taux de prise d'huile du minium et du sulfate de plomb correspondent à une concentration massique en pigment respectivement de l'ordre de 91-94 % et 82% (annexe C). La concentration massique en pigment mesurée dans le tube T1 est bien inférieure (67%).
Ces résultats suggèrent une utilisation excessive d'huile par rapport à la quantité minimale re-

quise. On pourrait objecter que nos mesures concernent tout le liant, c'est-à-dire non seulement l'huile, mais aussi la cire que nous avons détectée dont la présence renforce ipso facto, en la majorant, la trop forte proportion d'huile suspectée. Nous pensons que cette objection vient au contraire à l'appui de notre interprétation, car il se trouve que l'ajout de cire est utilisé justement pour compenser l'excès d'huile [35], comme cela a été mentionné dans le chapitre 2.

L'ensemble des informations sur les tubes de peinture que nous avons étudiés met en évidence plusieurs aspects.
Tout d'abord, les huiles et les additifs utilisés sont variables pour des tubes de peinture à base d'un même pigment et provenant d'un même fournisseur : en effet, les tubes de jaune de chrome de *Berthaut* ont probablement été broyés dans deux huiles siccatives différentes avec ajout dans un cas de cire d'abeille et dans l'autre de cire de paraffine. Nous avons d'ailleurs pu constater en consultant les livres de recettes de *Winsor and Newton*, un fabricant de couleur britannique du XIXeme siècle, que pour les peintures de jaune de chrome produites entre 1848 et 1870, dans certaines formulations, l'huile de lin est utilisée et dans d'autres l'huile d'œillette [108]. Ceci souligne la diversité des recettes qui peuvent avoir été employées à l'époque chez un même fournisseur pour le même type de pigment.
D'autre part, l'addition de cire a été observée dans les trois types de tubes de peinture, qui proviennent de deux fournisseurs différents. Ceci parait tout à fait en accord avec les éléments bibliographiques que nous avons reportés dans le chapitre 2, concernant l'usage de cire. Ceci met en évidence qu'à l'époque de Van Gogh, les fabricants de couleurs, et notamment *Tasset et L'Hôte*, un des fournisseurs principaux de couleurs de Van Gogh, faisaient appel à la cire, très probablement pour compenser l'excès d'huile [35, 107]. De plus, la présence de cire et la proportion de pigment par rapport au liant dans les trois tubes de peinture suggèrent l'utilisation d'un excès d'huile dans ces formulations, ce qui serait cohérent avec la volonté de Van Gogh de trouver des solutions pour réduire la quantité d'huile (lettres 674 et 677 [1]).

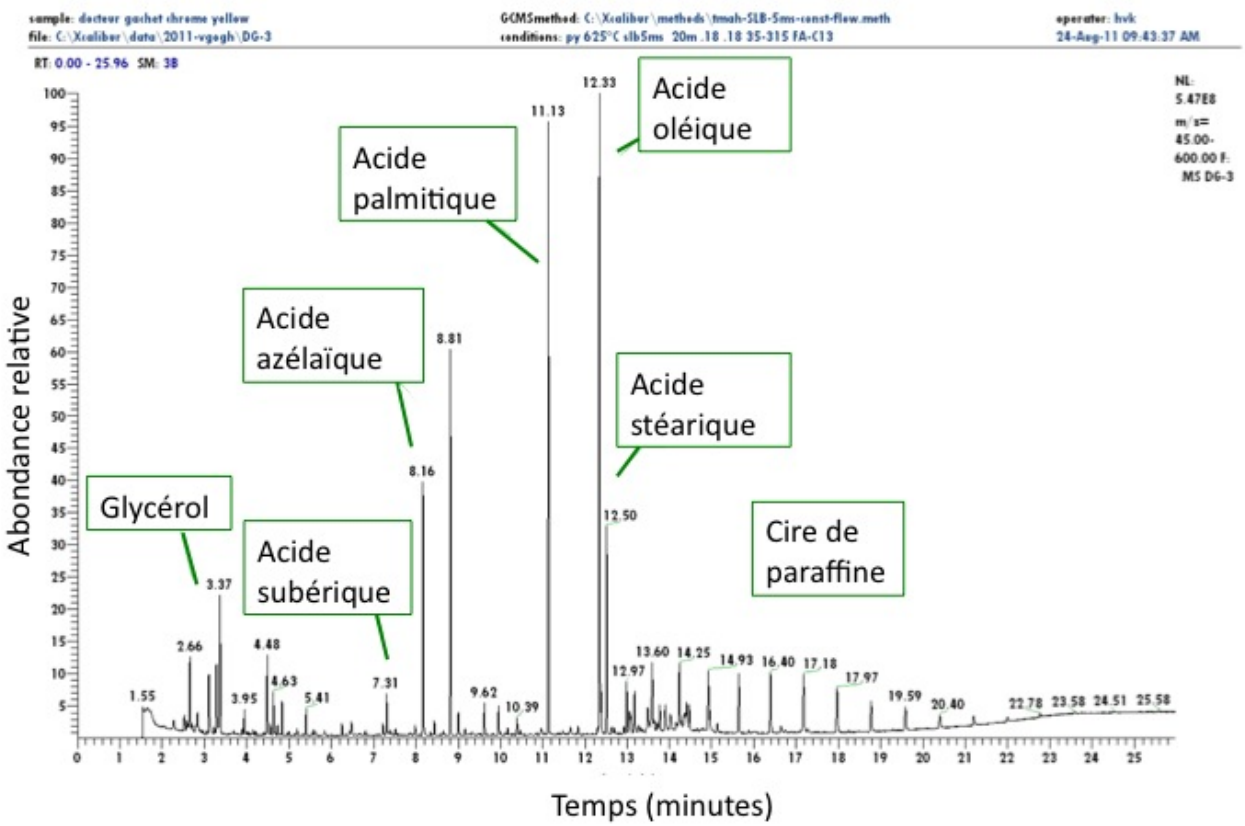


FIGURE 6.1 – Analyse par THM-GC-MS du tube de peinture de jaune de chrome de *Berthaut* (échantillon T3), mettant en évidence la présence d'une huile siccative (détection de glycérol, d'acides dicarboxyliques subériques et azélaïques et d'acides gras palmitiques et stéariques). Une quantité assez importante de cire de paraffine a également été détectée.

6.2.2 Formulations des peintures blanches employées par Van Gogh : proportion pigment-liant

L'un des paramètres importants dans la caractérisation d'une formulation de peinture est la proportion pigment/liant. Ceci va avoir une incidence sur la consistance de la peinture quand elle est fraîche, c'est-à-dire sur ses propriétés rhéologiques, qui vont correspondre à une façon particulière de peindre. Les propriétés mécaniques de la peinture au cours du séchage et du vieillissement vont également en être influencées. Il nous a donc paru important d'évaluer la proportion pigment/liant dans les peintures de Van Gogh afin d'avoir une meilleure connaissance des peintures blanches qu'il a employées, et de pouvoir appréhender les propriétés rhéologiques qu'elles avaient lorsqu'il les a utilisées. Ceci nous permet également d'estimer la teneur en pigment dans les préparations commerciales qu'il a fréquemment utilisées.

Nous avons étudié 17 coupes de peintures par PIXE-RBS, comportant des couches de peintures à base de pigments blancs, selon le protocole et la méthodologie décrits dans le chapitre 5. Nous allons illustrer l'extraction des résultats PIXE-RBS pour des coupes de peinture, puis présenter l'ensemble des résultats que nous allons discuter.

Illustration de l'extraction des résultats PIXE-RBS pour des coupes de peinture

Après le dépouillement des données PIXE, le tracé des profils de concentration des différents éléments chimiques permet de discriminer les différentes couches. Ainsi, pour la couche 2 de F483-11888 (figure 6.2), composée essentiellement de blanc de plomb, l'analyse située à 40 μm de l'origine du profil, où l'on détecte 90 % massique de plomb, semble se situer au cœur de la couche. Pour cette zone d'analyse, l'analyse RBS correspondante va nous fournir les concentrations absolues en carbone, oxygène et plomb (figure 6.3). Comme décrit dans le chapitre 5, à partir de ces concentrations et de la formule du blanc de plomb ($Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$) dans l'exemple présenté, on peut alors accéder par le calcul aux contributions de la part minérale et de la part organique en carbone et oxygène, et donc *in fine* à la proportion entre pigment et liant.

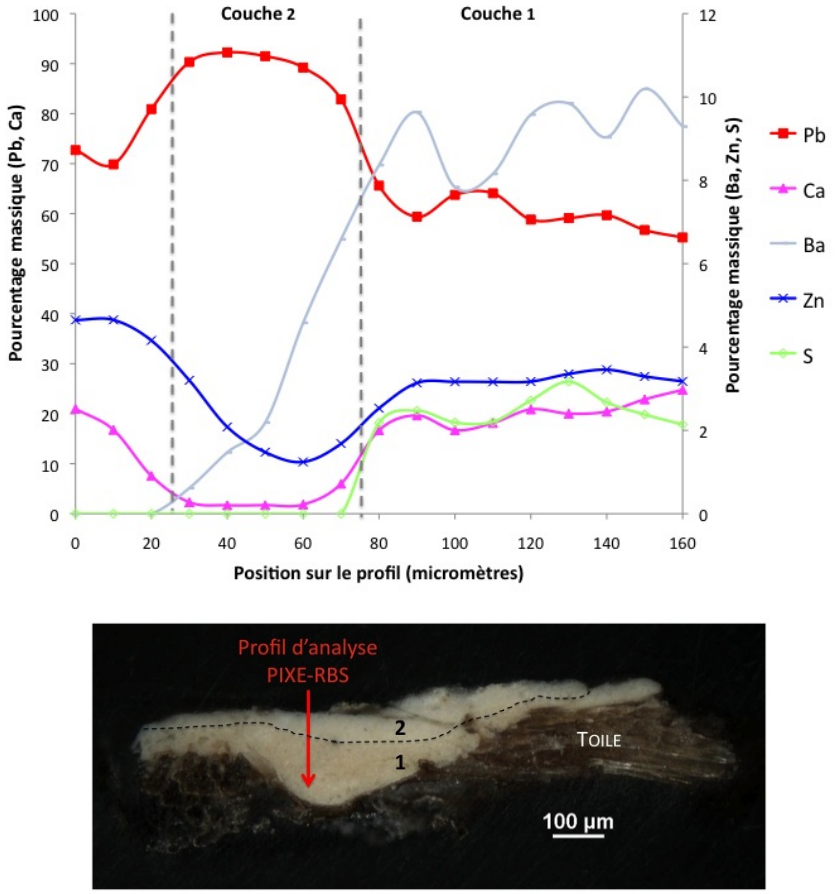


FIGURE 6.2 – Illustration de l'exploitation des données PIXE : a) Profil de concentration pour les éléments chimiques majoritaires dans les couches de préparation 1 et 2 de la coupe F483-11888 (en haut). Les profils de concentration ont été réalisés avec un pas de de 10 μm et sont issus des données PIXE. Les concentrations élémentaires sont exprimées en pourcentage massique normalisé de la fraction minérale ; b) Image au microscope optique de la coupe F483-11888 indiquant la localisaton du profil d'analyse (en rouge), ainsi que celle des deux couches blanches de préparation (1 et 2) et de la toile (en bas).

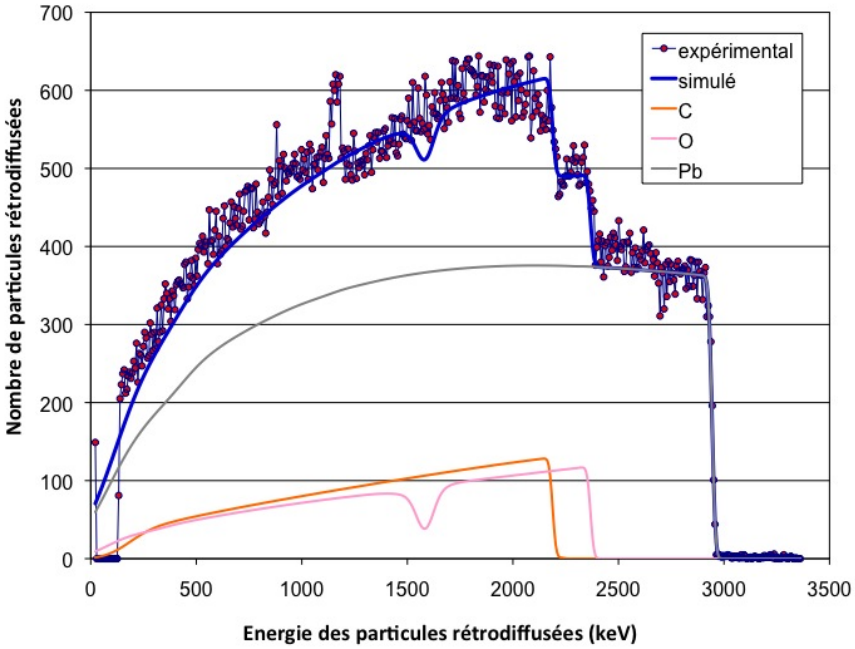


FIGURE 6.3 – Spectre expérimental RBS et spectre simulé par SIMNRA (en bleu) pour la couche 2 de F483-11888 (analyse à 40 μm de l'origine du profil d'analyse). Le détail de la simulation est présenté pour le carbone (en orange), l'oxygène (en rose) et le plomb (en gris), permettant alors d'accéder respectivement aux concentrations absolues de ces trois éléments.

Résultats et discussion

Les résultats des proportions pigment-liant, obtenus par les analyses PIXE-RBS, pour chaque couche à base de pigments blancs des coupes de peinture sont reportés dans le tableau 6.5. Dans chaque cas, les composés principaux sont indiqués.

Les pourcentages massiques en pigment par rapport au liant varie de 52 à 91 % pour l'ensemble des couches analysées.

Les couches de préparations étudiées sont toutes à base de blanc de plomb (en gras dans le tableau 6.5). Le taux de prise d'huile du blanc de plomb est de 9 à 13 mL d'huile [24], ce qui correspond à un pourcentage massique de pigment de l'ordre de 90% (annexe C). Les pourcentages massiques en pigment dans les couches de préparation étudiées sont, dans certains cas, de l'ordre de 85-90%, mettant en évidence un bon accord avec le taux de prise d'huile du blanc de plomb. Dans d'autres cas, les pourcentages massiques en pigment sont plus faibles (compris entre 60 et 76 %). Pour certaines couches (couches 1 de F754-10536, de F783-10479 et de F783-10603), cela est probablement la conséquence de la présence d'une quantité importante de carbonate de calcium au taux de prise d'huile important et variable (16 à 56 g d'huile [24], correspondant à un pourcentage massique en pigment compris entre 64 et 87% (annexe C)). Pour les autres couches (couche 1 de F686-11889, couches 2 de F483-11888 et de F754-10536), cela suggère l'utilisation d'une quantité importante de liant par rapport à la quantité minimale requise. Ce choix du fabricant s'explique vraisemblablement par la nécessité d'avoir une peinture suffisamment fluide pour faciliter l'application au sabre de la préparation sur la toile.

Concernant les couches de matière picturale à base de blanc de plomb, les pourcentages massiques en pigment sont compris entre 73 et 80%, un peu plus faibles que les pourcentages attendus pour le taux de prise d'huile du blanc de plomb. Comme évoqué précédemment pour les préparations, dans certains cas, cela est probablement lié à la présence d'une quantité importante d'un autre pigment, le blanc de zinc, au taux de prise d'huile plus important et plus variable (14 à 25 mL d'huile [107], correspondant à un pourcentage en pigment de 81-89% (annexe C)). Dans d'autres cas, il peut s'agir de l'utilisation délibérée d'une proportion importante d'huile par le fabricant de couleurs.

Pour les couches à base de blanc de zinc, bon nombre des couches étudiées présentent des pourcentages massiques en pigment compris entre 80 et 86%, ce qui est en bon accord avec les concentrations attendues sur la base du taux de prise d'huile du blanc de zinc (81-89%)(annexe C). Dans certaines couches, la concentration massique en pigment est plus basse (52-78%). Pour

les couches 3 de F754-10536 et de F783-10479, la présence de bleu de cobalt, au taux de prise d'huile élevé et variable (26 à 72 g d'huile [109], correspondant à une concentration massique de 58-79% (annexe C)), peut expliquer ces concentrations faibles en pigment. En revanche, dans le cas de la couche 2 de F398-17179 et des couches 4 de F545-74bis et F756-10482, les faibles concentrations en pigment sont probablement la conséquence, comme dit précédemment pour le blanc de plomb, d'une utilisation volontairement excessive d'huile par le fabricant.

Pour les couches de peintures de blanc de plomb, ne comportant pas d'autre pigment majoritaire, nous observons une concentration massique moyenne en pigment de l'ordre de 80% que ce soit pour les couches de préparation ou pour les couches de matière picturale. De même, la concentration massique moyenne en pigment dans les couches de blanc de zinc, sans autre pigment en quantité importante, est de l'ordre de 80%.

TABLEAU 6.5 – Proportions pigment-liant (en pourcentage massique) pour chaque couche à base de pigments blancs des 17 coupes de peintures de Van Gogh analysées par PIXE-RBS[1]. Pour chaque couche, numérotée de la toile à la surface, les pigments ou charges principaux sont indiqués. Les couches de préparations, par opposition à celles de matière picturale, sont indiquées en gras.

Echantillon	Couches	Pigments ou charges principaux	% Pigment	% Liant
F238-11885	**1**	Blanc de plomb	**83**	**17**
F363-79	**2**	Blanc de plomb	**91**	**9**
F398-17178	2	Blanc de zinc	84	16
	3	Blanc de zinc	83	17
	4	Blanc de zinc	80	20
F398-17179	2	Blanc de zinc, bleu outremer	64	36
F483-11888	**1**	Blanc de plomb, carbonate de calcium	**91**	**9**
	2	Blanc de plomb	**74**	**26**
F545-74bis	**1**	Blanc de plomb	**88**	**12**
	2	Blanc de plomb	78	22
	3	Blanc de plomb	80	20
	4	1) Blanc de zinc, 2) blanc de plomb	68	32
	5	Blanc de plomb/blanc de zinc	73	27
F547-10873	1	Blanc de zinc	81	19
F686-11889	**1**	Blanc de plomb	**76**	**24**
F754-10536	**1**	Blanc de plomb, carbonate de calcium	**72**	**28**
	2	Blanc de plomb	**72**	**28**
	3	Blanc de zinc, bleu de cobalt	56	44
F755-10605	**1**	Blanc de plomb	**88**	**12**
F756-10482	**2**	Blanc de plomb	**84**	**16**
	3	1) Blanc de plomb, 2) blanc de zinc	78	22
	4	1) Blanc de zinc, 2) blanc de plomb	52	48
F783-10479	**1**	Blanc de plomb, carbonate de calcium	**60**	**40**
	2	Blanc de plomb	**85**	**15**
	3	1) Blanc de zinc/blanc de plomb, 2) bleu de cobalt	62	38
F783-10603	**1**	Blanc de plomb, carbonate de calcium	**64**	**36**
	2	Blanc de plomb	**83**	**17**
F822-12112	**1**	Blanc de plomb, carbonate de calcium	**85**	**15**
	2	Blanc de plomb, lithopone	**86**	**14**
F792-11917	**2**	Blanc de plomb	**83**	**17**
P-10455	2	Blanc de zinc	86	14

[1] Nous n'avons pas pu accéder à la proportion pigment/liant pour certaines couches (statistique insuffisante) : couches 1 de F398-17178, F398-17179, F627-10473, F756-10482, F792-11917 ; couche 2 de F238-11885 ; couche 3 de F792-11917.

6.3 Conclusions

La correspondance de Van Gogh et les analyses que nous avons effectuées sur un corpus d'échantillons mettent en évidence que Van Gogh a employé une quantité importante de blanc de zinc et de blanc de plomb, notamment en mélange avec des pigments colorés. Nous n'avons pas trouvé de tendance particulière suggérant que Van Gogh ait privilégié l'usage d'un blanc plutôt qu'un autre pour les mélanges avec certains pigments colorés pendant la période française, à part peut être l'emploi privilégié du blanc de zinc pour les mélanges avec le bleu de Prusse.

D'autre part, nous avons mis en évidence, sur la base de notre corpus restreint, que le blanc de zinc a été employé par Van Gogh plus couramment que le blanc de plomb pour les couches de surface. Ainsi Van Gogh n'aurait-t-il pas, d'une manière générale, souhaité privilégier l'emploi de la peinture de blanc de zinc pour les couches de surface ? Cette hypothèse paraît cohérente à plusieurs égards.
En premier lieu, il paraît compréhensible que Van Gogh, qui se plaignait du séchage lent du blanc de zinc et qui de surcroît réalisait souvent ses études en une seule séance sans délai de séchage, appose les peintures à séchage lent par dessus les peintures à séchage plus rapide : le blanc de zinc en surface et le blanc de plomb en profondeur.
De plus, le blanc de zinc a un pouvoir opacifiant moins important que le blanc de plomb [20,25] : c'est une deuxième raison d'appliquer préférentiellement les couches de blanc de zinc par dessus les couches de blanc de plomb.

Les analyses des tubes de peinture de la fin du XIXeme siècle de *Berthaut* et de *Tasset et L'Hôte* mettent en évidence la présence de cire, probablement ajoutée pour compenser l'excès d'huile utilisée pour broyer les pigments. Ceci suggère que les peintures en tube utilisées par Van Gogh en contiennent également, l'artiste s'étant fréquemment approvisionné en couleurs chez *Tasset et L'Hôte*.

Enfin, la caractérisation d'un corpus de couches de peinture à base de blanc de plomb et de blanc de zinc nous a permis de mettre en relief que la gamme de pourcentage massique en pigment par rapport au liant est large. Dans certains cas, la proportion de pigment est conforme à celle attendue par rapport aux taux de prise d'huile du blanc de plomb et du blanc de zinc mentionnés dans la littérature. Dans d'autres cas, celle-ci est inférieure. Cela s'explique dans certaines couches de peinture par la présence d'un autre type de pigment au taux de prise d'huile plus important. En revanche, dans certaines couches de matière picturale, cela suggère l'utilisation délibérée par le fabricant d'une quantité excessive d'huile par rapport à la quantité

nécessaire. Cette hypothèse parait en accord avec les résultats obtenus sur les tubes de peinture anciens et la volonté de Van Gogh de trouver des solutions pour réduire la quantité d'huile dans les tubes de peinture.
Dans les couches à base de blanc de plomb ou de blanc de zinc comme seul pigment majoritaire, nous avons observé une concentration moyenne massique en pigment de l'ordre de 80%, qui est le résultat que nous allons utiliser pour nos études de rhéologie dans le chapitre suivant.

Cette étude préliminaire ne nous a pas permis de comprendre quels avantages Van Gogh a pu trouver au blanc de zinc par rapport au blanc de plomb pour l'employer si fréquemment, en dépit de son séchage lent. Afin d'essayer de répondre à cette question, il nous a semblé nécessaire de caractériser différentes propriétés des peintures à base de blanc de zinc et de blanc de plomb (telles que notamment la texture ou l'apparence) afin de les comparer. C'est ce que nous allons aborder dans le chapitre 7 sur la base des informations sur les formulations que nous venons de caractériser.

Chapitre 7

Caractérisation des propriétés physico-chimiques des peintures blanches

Nous avons observé, dans le chapitre précédent, à partir du corpus étudié, que Van Gogh ne semble pas avoir associé préférentiellement l'un ou l'autre des pigments blancs avec certains pigments colorés. Par contre, nous avons mis en évidence que le blanc de zinc se retrouve plutôt dans les couches de surface que le blanc de plomb, suggérant une action délibérée du peintre.

Sur la base des informations relatives aux formulations que nous avons mises en relief dans le chapitre 6, nous avons ainsi souhaité caractériser les propriétés physico-chimiques des peintures de blanc de zinc et de blanc de plomb afin d'atteindre plusieurs objectifs :

- Quelles propriétés propres avaient-elles lorsqu'il les a utilisées ?
- Essayer de mieux appréhender la façon dont Van Gogh a employé ces deux peintures blanches dans ses tableaux et comprendre ainsi les choix qu'il a effectués dans une recherche des effets perceptifs intentionnels
- Avoir une meilleure compréhension des propriétés actuelles après plus de 100 ans pour évaluer les altérations auxquelles elles sont sujettes, dans une optique de conservation-restauration des tableaux.

Dans un premier temps, nous avons réalisé des études de rhéologie à partir d'échantillons de peintures éprouvettes basées sur des formulations de Van Gogh, afin d'explorer l'influence de différents paramètres sur la consistance de la peinture. Dans un deuxième temps, nous avons comparé la couleur et la clarté des deux peintures blanches, seules et en mélange, toujours à partir de peintures éprouvettes, par spectrocolorimétrie. Dans un troisième temps, les propriétés

mécaniques des peintures de Van Gogh ont été étudiées à partir d'études de nanoindentation sur des coupes de peintures anciennes. Enfin, nous avons exploré l'altération chimique des peintures de blanc de plomb et de blanc de zinc (formation de savons) à partir de coupes de peintures de Van Gogh.

7.1 Influence de la formulation sur les propriétés rhéologiques de la matière picturale

Nous avons mis en évidence dans la première partie de cette thèse que nous avions peu de connaissances sur les formulations des peintures commerciales en tube du XIXeme siècle.
Cependant, l'observation des tableaux anciens nous fournit quelques informations sur le type de peinture qui a été utilisée, notamment la consistance, lorsque la peinture était encore fraîche. En effet, le peintre a à sa disposition tout une gamme de peintures de consistances variées qui vont lui permettre de réaliser des effets tout à fait différents en fonction de son objectif de rendu visuel. La peinture de Van Gogh, et de beaucoup de ses contemporains, se caractérise par une peinture en empâtements où la matière picturale est "sculptée". Pour ce type de réalisation, les propriétés rhéologiques requises de la peinture ne sont pas du tout les mêmes que lorsqu'on cherche à peindre sans coup de pinceau visible. La peinture en empâtements nécessite une formulation assez fluide pour son application tout en étant suffisamment pâteuse pour conserver le relief souhaité par l'artiste : il s'agit de peintures avec un seuil d'écoulement important.
Après avoir caractérisé le comportement rhéologique des peintures à l'huile, nous avons ainsi choisi d'étudier l'influence de différents paramètres de la formulation (huile, pigment, concentration pigmentaire, présence d'additifs) pour essayer d'accéder à une meilleure connaissance des propriétés d'écoulement des formulations de peintures en tube du XIXeme siècle et des choix de matériaux effectués par Van Gogh. Nous avons réalisé notre étude de rhéologie sur des formulations éprouvettes de peintures modèles à base de matériaux similaires à ceux employés au XIXeme siècle et de pigments de la palette de Van Gogh.
Les résultats sont présentés et discutés dans cette partie. On pourra se reporter à la section 4.1 du chapitre 4 pour la préparation des échantillons de peintures et leur formulation, ainsi que les produits utilisés.

7.1.1 Comportement rhéologique des peintures à l'huile

Nous avons réalisé différents types de mesures rhéologiques qui ont été détaillées dans la section 5.3.2 du chapitre 5. Nous allons présenter les résultats obtenus sur les peintures tout

d'abord à partir des mesures dans le domaine linéaire, puis à partir de celles dans le domaine non linéaire. Enfin, nous terminerons par les résultats relatifs à la mise en évidence du phénomène de *vieillissement*.

Caractérisation rhéologique dans le domaine linéaire

Comportement viscoélastique en fonction de la déformation : mise en évidence du domaine linéaire

Les échantillons ont été soumis à un balayage en déformation $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$ de fréquence ω constante et égale à 1 Hz. En réponse aux déformations oscillantes appliquées à l'échantillon, nous avons mesuré la contrainte oscillante $\tau = \tau_0 \sin(\omega t)$ et les modules élastique G' et visqueux G'' (figure 7.1).

La réponse en contrainte τ en fonction de l'amplitude de la déformation γ (figure 7.1.a) met en évidence deux types de comportements. Aux faibles déformations, la contrainte est proportionnelle à la déformation. Au-delà d'une déformation critique γ_c, le système s'écoule. Cette déformation critique est définie à la valeur critique de la contrainte où un changement de pente est observé.

Aux faibles déformations, le module élastique G' est supérieur au module visqueux G'' et les modules sont à peu près constants (figure 7.1.b) : le système est élastique sur tout ce domaine de déformations que l'on appelle le plateau viscoélastique linéaire. Au-delà de la déformation critique, le module élastique chute et le système devient visqueux ($G'' > G'$), l'échantillon s'écoule.

Ce type de comportement, caractéristique des suspensions pâteuses, a été observé par exemple dans les suspensions de silice et les microgels [110–112]. Cependant, dans ces systèmes, la diminution du module élastique au-delà de la déformation critique s'accompagne d'une augmentation du module visqueux qui atteint un maximum puis décroît également. A la différence de ces systèmes, nous n'avons pas observé de maximum du module visqueux G'' au-delà de la déformation critique.

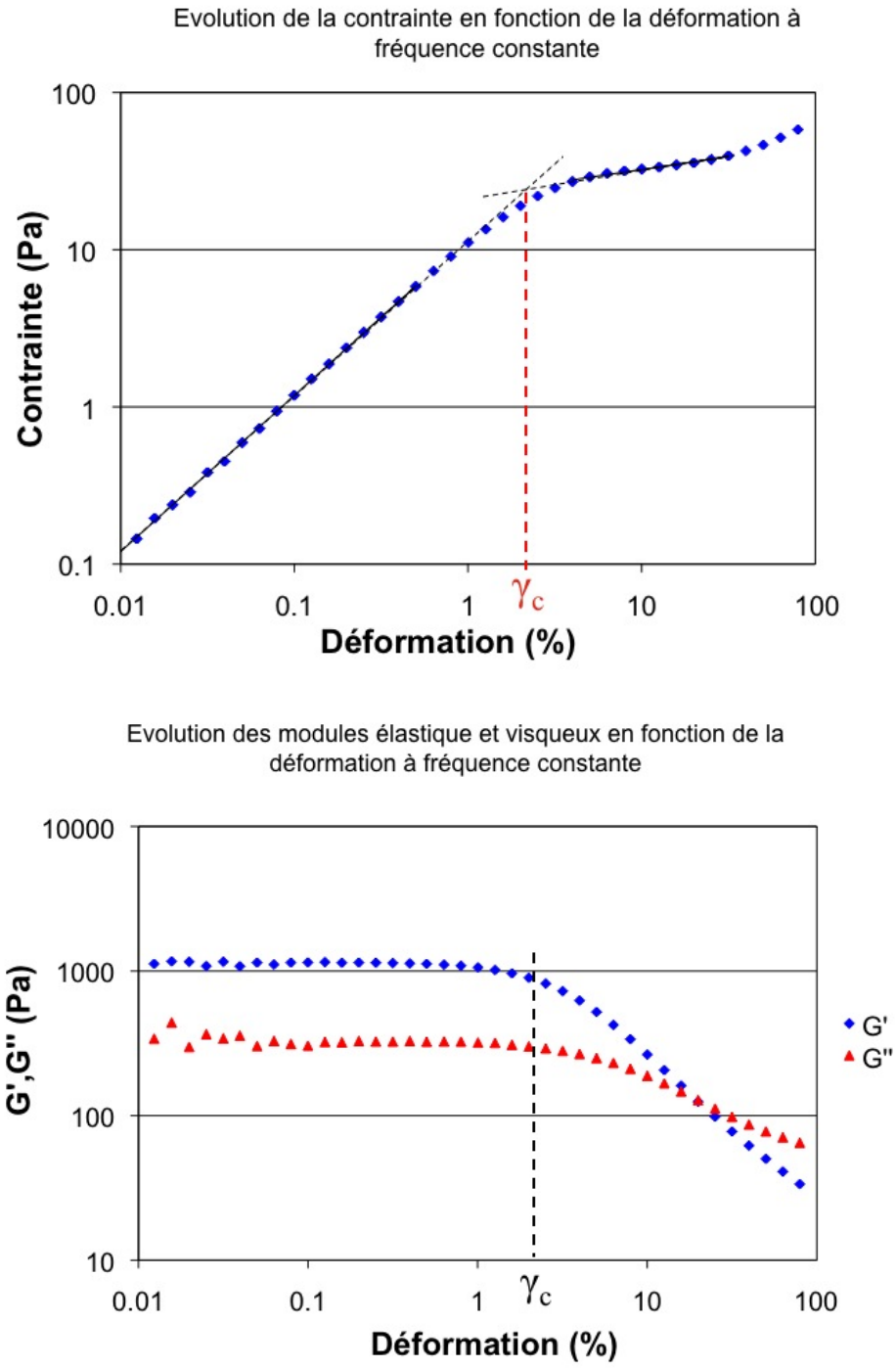


FIGURE 7.1 – Comportement d'un échantillon de peinture en fonction de la déformation : a) Evolution de la contrainte (graphique supérieur) et b) des modules élastique G' et visqueux G'' (graphique inférieur) en fonction de la déformation à fréquence constante (1 Hz) (représentation en échelle logarithmique). La mesure a été effectuée sur une formulation à base de blanc de zinc (78 % massique) broyé dans de l'huile de lin avec le rhéomètre ARES (géométrie plan-plan quadrillé, diamètre 40 mm, entrefer 1 mm).

Comportement viscoélastique en fonction de la fréquence dans le domaine linéaire
Les échantillons ont été soumis à une déformation oscillante d'amplitude fixe choisie dans le domaine linéaire à une fréquence variable comprise entre 0,1 et 100 rad/s. La réponse typique de nos formulations est présentée sur la figure 7.2. Dans la gamme de fréquence étudiée, le module élastique G' est supérieur au module visqueux G''. Les modules augmentent légèrement avec la fréquence et restent parallèles. Dans le domaine linéaire, nos systèmes sont purement élastiques pour les formulations les plus concentrées en pigment. Pour les formulations les moins concentrées en pigment, aux basses fréquences, les modules élastique G' et visqueux G'' se rapprochent et se croisent : ces formulations sont viscoélastiques. Les mesures sont très reproductibles avec des géométries plan-plan de diamètres différents (35 ou 40 mm) et des valeurs d'entrefer compris entre 0,6 et 1,5 mm.
Nous avons montré que les mesures des modules élastiques et visqueux n'évoluent pas dans le temps tant que l'échantillon n'est pas sollicité.

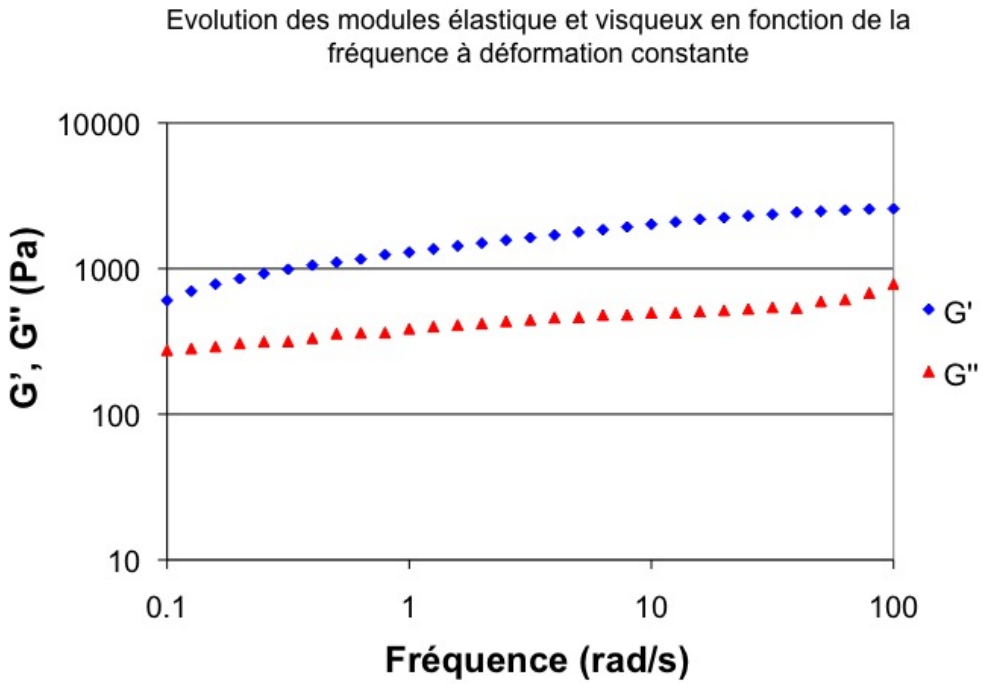


FIGURE 7.2 – Comportement d'un échantillon de peinture en fonction de la fréquence dans le domaine linéaire : évolution des modules élastique G' et visqueux G'' en fonction de la fréquence à déformation constante (0,2 %) (représentation en échelle logarithmique). Les mesures ont été effectuées pour une formulation à base de blanc de zinc (75,8 % massique) broyé dans de l'huile de lin avec le rhéomètre ARES (géométrie plan-plan quadrillé, diamètre 25 mm, entrefer 0,7 mm).

Caractérisation rhéologique dans le domaine non linéaire

Plusieurs méthodes permettent de mettre en évidence le seuil d'écoulement, c'est-à-dire la contrainte seuil à partir de laquelle l'échantillon s'écoule. Nous allons décrire les résultats pour deux méthodes que nous avons employées : la mesure de fluage et la mesure en écoulement.

Mesure de fluage
Tandis que l'échantillon est soumis à des contraintes τ croissantes, l'évolution du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ est mesurée en fonction du temps (figure 7.3).

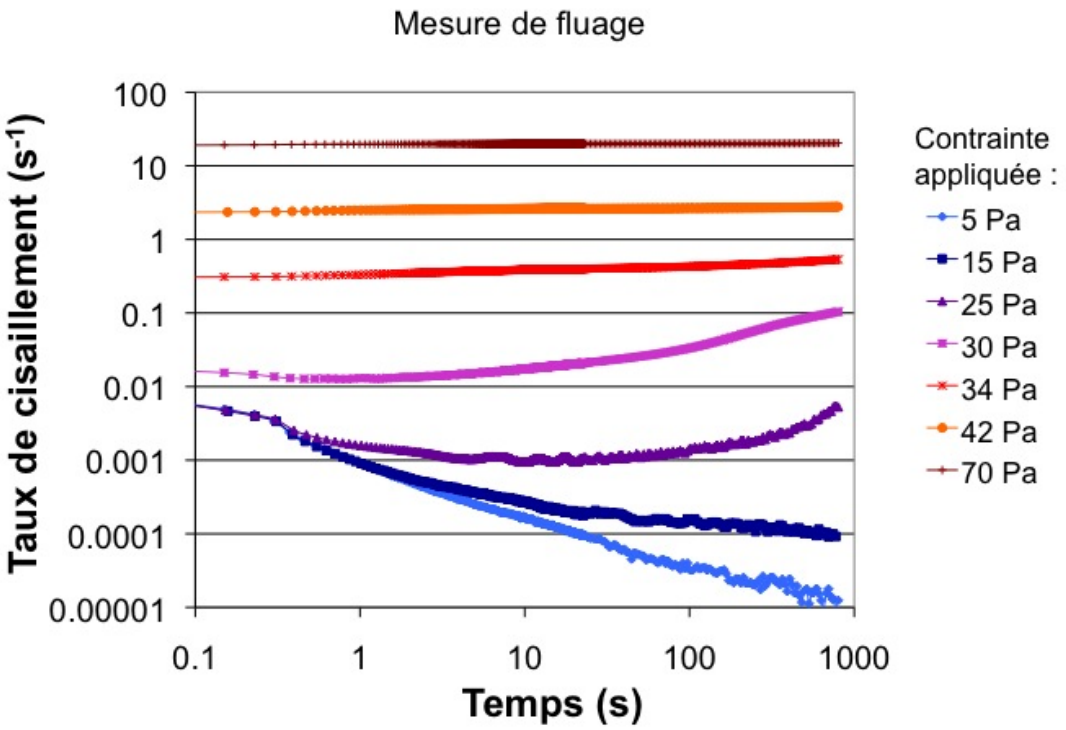


FIGURE 7.3 – Mesure de fluage : évolution du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ en fonction du temps lorsque l'échantillon est soumis à des contraintes τ croissantes (de 5 à 70 Pa) (représentation en échelle logarithmique). Les mesures ont été effectuées pour une formulation à base de blanc de zinc (75,8 % massique) broyé dans de l'huile de lin avec le rhéomètre Haake RS600 (géométrie quadrillé-quadrillé, diamètre 35 mm, entrefer 1 mm).

En dessous de la contrainte seuil τ_c, le matériau ne s'écoule pas. On observe sur la figure 7.3 qu'à partir de la contrainte seuil estimée à 25-30 Pa, le taux de cisaillement se met à augmenter progressivement. Au-delà de la contrainte seuil, le matériau s'écoule dès l'application de la

contrainte. Le matériau passe d'un régime solide à un régime liquide. A partir de ces mesures, nous avons construit la courbe d'écoulement, qui consiste à tracer la contrainte appliquée en fonction du taux de cisaillement mesuré à un temps donné (t=800 s) (figure 7.4).

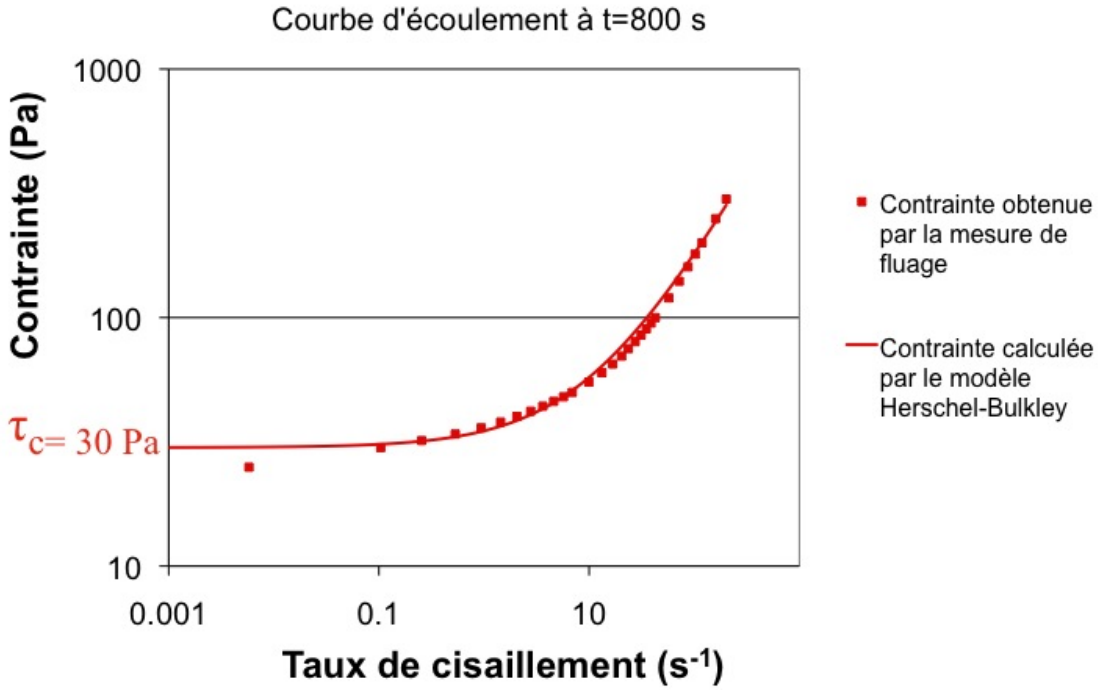


FIGURE 7.4 – Courbe d'écoulement construite à partir des mesures de fluage : évolution de la contrainte appliquée en fonction du taux de cisaillement mesuré au temps t=800 secondes (représentation en échelle logarithmique).

La courbe d'écoulement met bien en évidence cette transition de comportement solide-liquide à la contrainte seuil τ_c de 30 Pa (figure 7.4). La courbe $\tau = f(\dot{\gamma})$ répond au modèle de Herschel-Bulkley : elle est modélisée par l'équation $\tau = 30 + 5\dot{\gamma}^{0,74}$. On pourra se reporter à l'ouvrage de Couarraze et Grossiord (2000) pour plus de précisions [99].
En dessous de la contrainte seuil, le matériau est structuré. Les phases organiques et minérales qui le composent sont organisées selon un arrangement donné et ne s'écartent que très légèrement de leur position d'équilibre, l'organisation à l'échelle microscopique est bloquée. Au-delà de la contrainte seuil, cet arrangement est détruit et les éléments à l'origine de cette organisation peuvent sortir de leur position d'équilibre et deviennent mobiles : le matériau s'écoule.

Mesure en écoulement

Nos formulations sont également soumises à des balayages en taux de cisaillement croissants (écoulement aller) puis décroissants (écoulement retour) sur un domaine compris entre 0,001 et 200 s^{-1}. L'évolution typique de la contrainte (figure 7.5.a) et de la viscosité (figure 7.5.b) est représentée en fonction du taux de cisaillement appliqué. Lorsque les mesures sont réalisées à l'équilibre (la mesure débute 30 secondes après l'application de chaque taux de cisaillement et est moyennée sur 20 secondes ; temps total de la mesure de l'ordre de 80 minutes), le balayage aller est très similaire au balayage retour.

A l'aller, l'échantillon est initialement au repos dans son état "solide". Lorsqu'on applique des taux de cisaillement croissants, la contrainte augmente du fait de l'élasticité puis devient à peu près constante. Dans cette zone, nous pouvons déterminer la contrainte seuil τ_c, qui est de l'ordre de 45 Pa pour la formulation dont les mesures sont présentées sur la figure 7.5. Aux taux de cisaillement supérieurs à quelques s^{-1}, l'échantillon passe dans un régime liquide dans lequel la contrainte augmente continûment. La courbe retour est pratiquement identique jusqu'à la contrainte seuil : la formulation se restructure et reprend ses propriétés élastiques. Nous remarquons que la courbe retour se situe légèrement en dessous de la courbe aller, comme cela a été observé dans d'autres systèmes, tels que les pâtes granulaires [113]. L'évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement obéit à la loi de Herschel-Bulkley que nous avons précisée dans la section précédente.

Les formulations sont rhéofluidifiantes du fait de la diminution de la viscosité lorsque le taux de cisaillement augmente. Dans les conditions précisées ci-dessus (mesure effectuées à l'équilibre, temps total de la mesure d'environ 80 minutes ; figure 7.5), nous observons une bonne réversibilité. En revanche, dans le cas où le balayage en taux de cisaillement est rapide (temps total de la mesure d'environ 6 minutes ; figure 7.6), nous pouvons mettre en évidence un phénomène d'hystérésis, lié au caractére thixotropique des peintures. Le comportement thixotrope des peintures a été décrit dans la littérature [57, 100]. On pourra se reporter au chapitre 5 pour la description du comportement thixotrope.

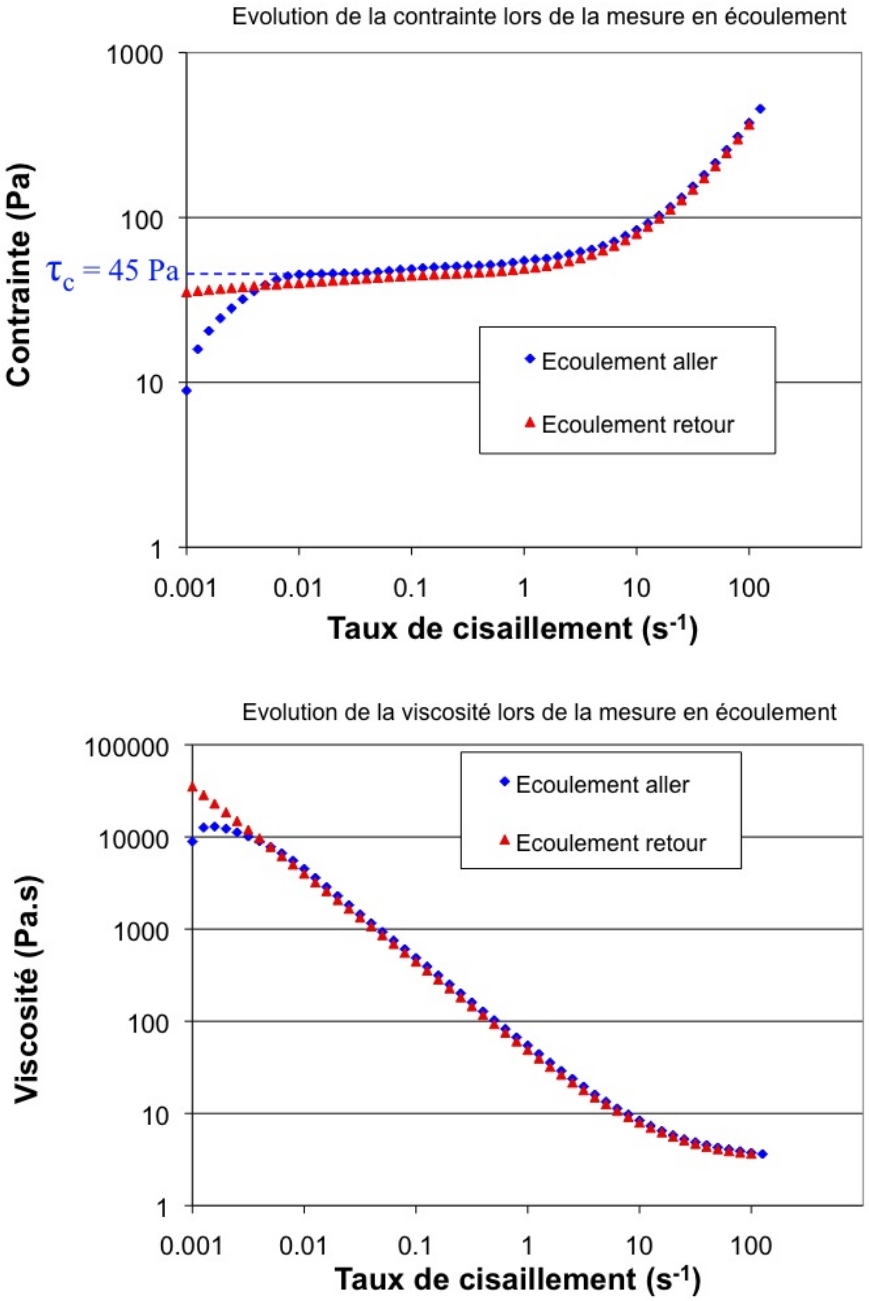


FIGURE 7.5 – Mesure en écoulement : a) Evolution de la contrainte (graphique supérieur) et b) de la viscosité (graphique inférieur) lors de l'application d'une rampe de taux de cisaillement croissante (écoulement aller en bleu) puis décroissante (écoulement retour en rouge) (représentation en échelle logarithmique). La mesure d'une durée totale d'environ 80 minutes a été effectuée sur une formulation à base de blanc de zinc (74,2 % massique) broyé dans de l'huile de lin avec le rhéomètre ARES (géométrie plan-plan quadrillé, diamètre 40 mm, entrefer 0,45 mm).

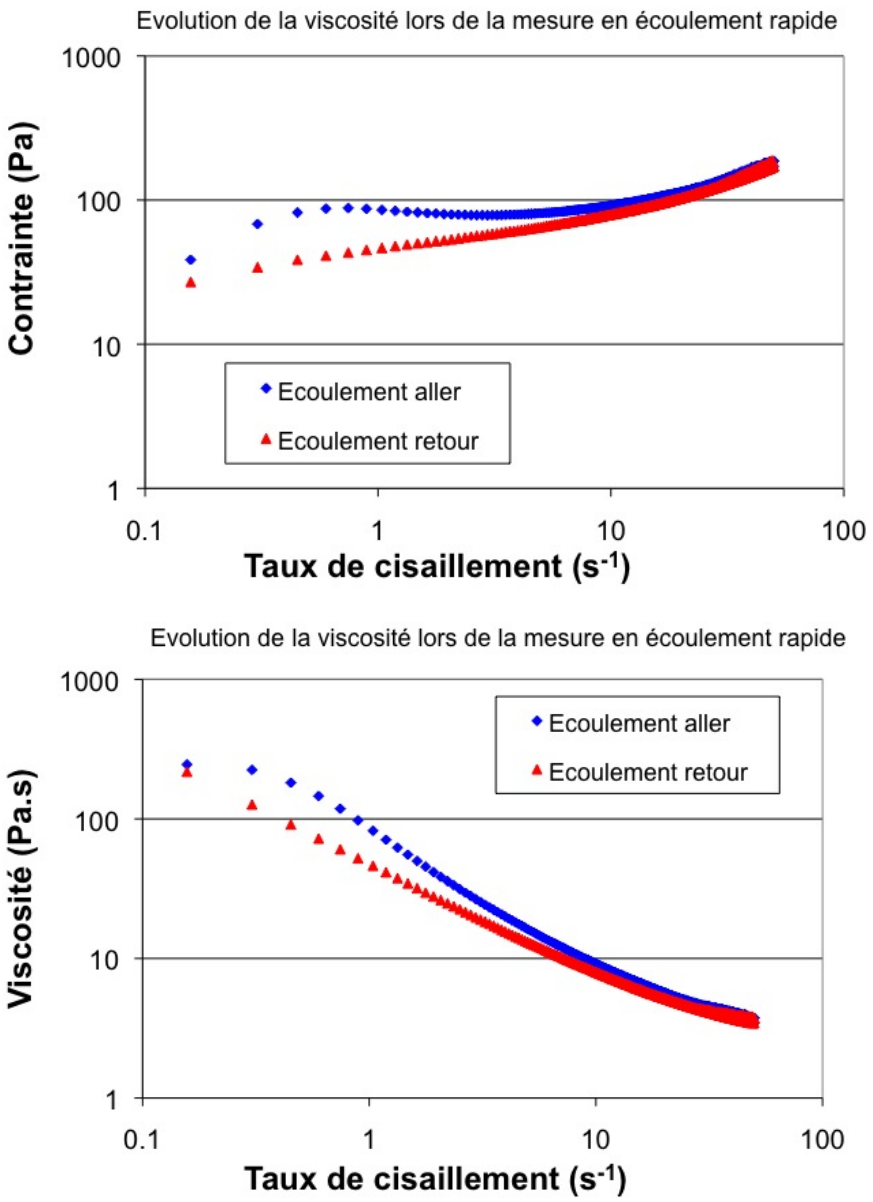


FIGURE 7.6 – Mesure en écoulement rapide : a) Evolution de la contrainte (graphique supérieur) et b) de la viscosité (graphique inférieur) lors de l'application d'une rampe de taux de cisaillement croissante (écoulement aller en bleu) puis décroissante (écoulement retour en rouge) (représentation en échelle logarithmique). La mesure d'une durée totale d'environ 6 minutes a été effectuée sur une formulation à base de blanc de zinc (75,8 % massique) broyé dans de l'huile de lin avec le rhéomètre ARES (géométrie plan-plan quadrillé, diamètre 25 mm, entrefer 1,6 mm).

Mise en évidence du *vieillissement*

On notera que le terme *vieillissement* est utilisé en rhéologie pour exprimer la structuration d'un système après une forte sollicitation mécanique, et qu'il n'est en aucun cas à confondre avec son emploi dans le language courant qui est employé dans les autres sections de cette thèse.
Certains auteurs ont mis en évidence des phénomènes de *vieillissement* dans des suspensions colloïdales concentrées [111,112,114–116]. Ces systèmes présentent une dynamique extrêmement lente qui dépend de l'histoire mécanique du matériau.
Nous avons appliqué une procédure analogue à celle décrite par Derec *et al* (2000) [115], qui permet de fluidifier le système. Nous avons vérifié qu'après ce traitement, l'échantillon se trouvait dans le même état rhéologique.
L'expérience consiste à appliquer un fort cisaillement pendant un temps court mais suffisant pour fluidifier le système pour s'affranchir de son histoire mécanique, et de le laisser évoluer spontanément pendant un temps de repos t_w avant d'être soumis à une déformation γ de 0,2%, pendant laquelle nous allons suivre l'évolution de la contrainte τ en fonction du temps (figure 7.7).

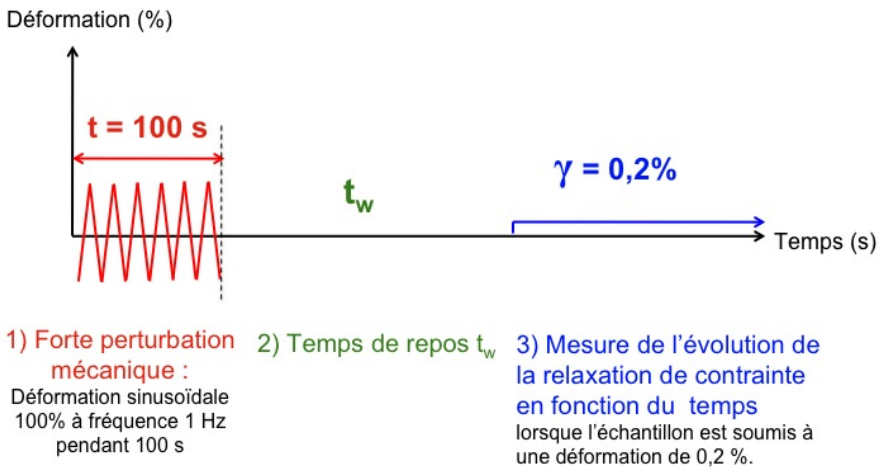


FIGURE 7.7 – Représentation schématique du protocole de l'expérience de *vieillissement* : 1) l'échantillon est soumis à une forte perturbation mécanique (déformation sinusoïdale de 100% à une fréquence 1 Hz) pendant 100 secondes (en rouge) ; 2) l'échantillon est laissé au repos pendant un temps t_w (en vert) ; 3) l'évolution de la contrainte dans l'échantillon est mesurée en fonction du temps pendant que celui-ci est soumis à une déformation de 0,2% (en bleu).

La figure 7.8.a présente l'évolution de la relaxation de contrainte en fonction du temps pour différents temps de repos.

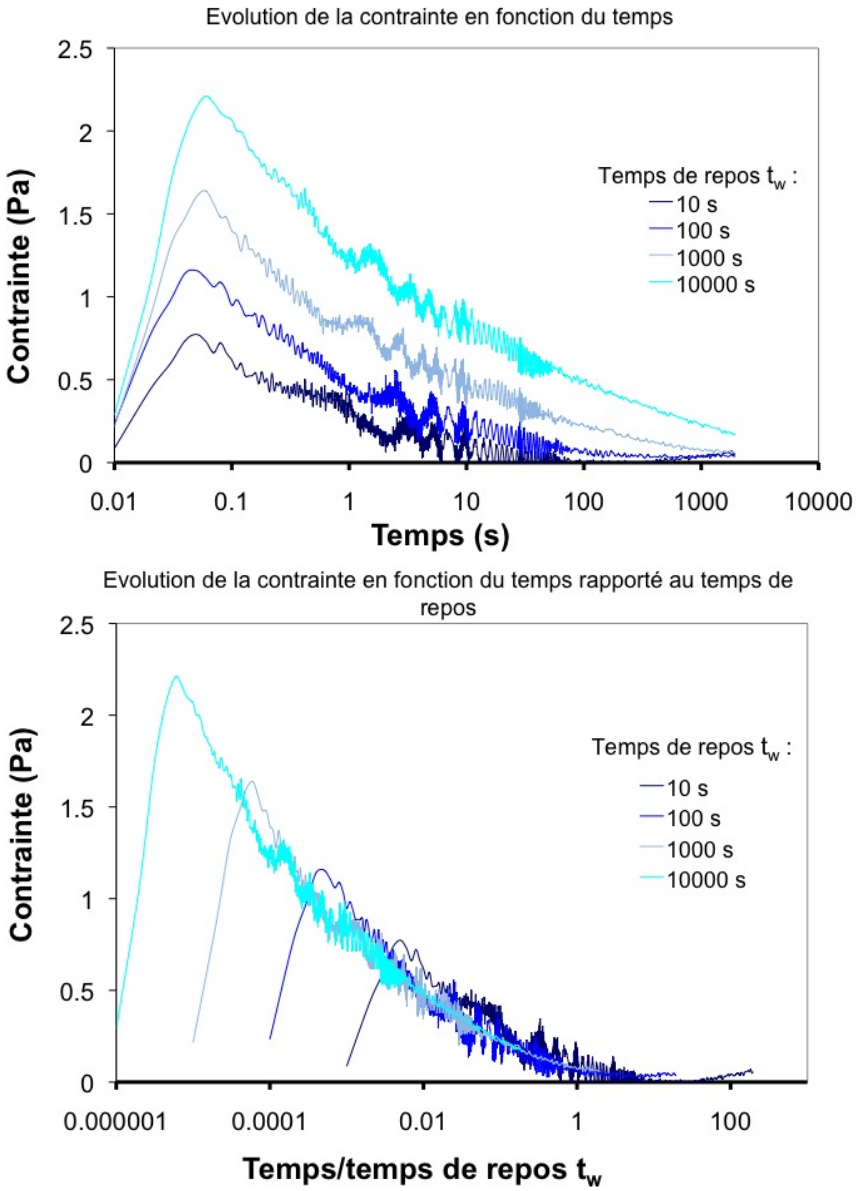


FIGURE 7.8 – Mise en évidence du phénomène de *vieillissement* pour des peintures : a) Evolution de la relaxation de contrainte en fonction du temps lorsque l'échantillon est soumis à une déformation de 0,2% pour différents temps de repos t_w (t_w = 10, 100, 1000 ou 1000 s) (grpahe supérieur) ; b) Représentation de cette évolution en fonction du temps rapporté au temps de repos t_w (graphique inférieur). Les mesures ont été effectuées sur une formulation à base de blanc de zinc (75,8 % massique) broyé dans de l'huile de lin avec le rhéomètre ARES (géométrie plan-plan quadrillé, diamètre 40 mm, entrefer 1,6 mm).

Aux temps courts, nous observons une montée élastique de contrainte en réponse à l'échelon de déformation de 0,2 %. Au-delà de 0,05 seconde, la contrainte relaxe. La relaxation de la contrainte présente un profil similaire quel que soit le temps de repos. La valeur de la contrainte maximum, qui est très inférieure à la contrainte seuil, augmente quand le temps de repos t_w augmente, du fait que le matériau a disposé de plus de temps pour se restructurer. En effet, cette valeur de la contrainte maximum donne directement accès à la valeur du module élastique G' ($G' = \tau_{max}/\gamma$), connaissant la déformation appliquée choisie dans le domaine linéaire. Des valeurs du module élastique élevées mettent en évidence une restructuration plus importante.

Le processus est dépendant du temps de repos. Aux temps longs, la relaxation de contrainte est plus lente lorsque le temps de repos t_w augmente. Il est possible de superposer les courbes de relaxation de contrainte mesurées aux différents temps de repos en fonction d'une expression dépendant de t_w. La superposition des courbes de relaxation de contrainte en fonction de t/t_w (figure 7.8.b) montre un bon ajustement aux temps longs. Le temps de relaxation est corrélé au temps de *vieillissement*. Cette expérience permet de mettre en évidence le phénomène de *vieillissement* dans les formulations de peinture, similaire à ce qui a été observé dans d'autres systèmes, tels que les suspensions colloïdales concentrées.

7.1.2 Influence de différents facteurs

Nous avons comparé le comportement rhéologique (notamment le seuil d'écoulement et le module élastique à 1 Hz) de différentes formulations en prenant en compte l'influence des facteurs liés à la nature de la matière picturale.

Influence du type d'huile

Nous avons comparé le comportement rhéologique de formulations de peinture à base de 78 % massique de blanc de zinc broyé dans différentes huiles (viscosité des huiles de l'ordre de 5.10^{-2} Pa.s). Les différentes formulations ont été soumises à des balayages en fréquence dans le domaine linéaire (figure 7.9.a), puis à une rampe de taux de cisaillement croissant afin de déterminer la contrainte seuil d'écoulement (mesure en écoulement) (figure 7.9.b). Le module élastique G' à 1 Hz et le seuil d'écoulement mesurés pour ces différentes formulations sont indiqués dans le tableau 7.1.

Toutes choses étant égales par ailleurs, et notamment à des temps de broyage identiques, on observe que le type d'huile a un fort impact sur le module élastique à 1 Hz et le seuil

TABLEAU 7.1 – Module élastique G' mesuré à 1 Hz et seuil d'écoulement en fonction du type d'huile utilisée pour des formulations de peintures à 78 % massique de blanc de zinc.

Huile utilisée dans la formulation	G' (1 Hz) (Pa)	Seuil d'écoulement (Pa)
Huile de lin purifiée (catégorie A), Laverdure	108 000	430
Huile de lin raffinée (catégorie B), Laverdure	15 300	155
Huile d'œillette raffinée, Kremer	52 000	540
Huile de lin cuite, Talens	1 150	25

d'écoulement de la peinture. Non seulement la nature de l'huile (lin ou œillette) influence les propriétés rhéologiques de la peinture (module élastique à 1 Hz de l'ordre de 15 000 Pa et seuil d'écoulement de 155 Pa avec l'huile de lin raffinée contre respectivement 52 000 Pa et 540 Pa pour l'huile d'œillette raffinée), mais aussi le traitement de l'huile (module élastique à 1 Hz de 108 000 Pa et seuil d'écoulement de 430 Pa pour l'huile de lin purifiée contre respectivement 15 000 Pa et 155 Pa pour la même huile de lin qui a été raffinée). La formulation de blanc de zinc broyé dans l'huile de lin cuite Talens, différant des deux autres huiles de lin à la fois par son fournisseur et son traitement, présente quant à elle un module élastique à 1 Hz (1 150 Pa) et un seuil d'écoulement (25 Pa) bien plus bas.

Il est difficile d'expliquer les importantes différences observées en fonction du type d'huile, dans la mesure où le protocole exact des traitements des différentes huiles et leur composition chimique ne sont pas connus. Ceci semble cependant être le fruit des différentes réactivités des huiles en fonction de leur nature, de leur origine et de leur traitement. Elles vont alors développer une affinité plus ou moins importante avec le pigment en fonction de la capacité de mouillage et en assurer une dispersion plus ou moins facile, avec des temps de broyage adaptés au cas par cas plus ou moins longs. Les huiles de lin Laverdure ne diffèrent a priori que par leur traitement : l'une a seulement été purifiée (huile de lin A de couleur plus jaune), tandis que l'autre, après avoir été purifiée, a été également raffinée (huile de lin B de couleur plus claire). On peut proposer comme explication aux différents comportements observés avec ces deux huiles, que la présence plus importante d'impuretés, de mucilage notamment, dans l'huile de lin A (purifiée mais qui n'a pas été raffinée), va en faire une huile plus réactive, qui interagit de manière plus importante avec le pigment, conduisant alors à des peintures avec un module élastique à 1 Hz et un seuil d'écoulement bien supérieurs à ceux obtenus avec les peintures préparées avec de l'huile de lin B (purifiée puis raffinée). Nous avons également observé lors de la préparation des formulations, que la dispersion des pigments est plus difficile dans l'huile de

lin A que dans la B, et qu'un temps de broyage plus long est nécessaire pour obtenir un mélange suffisamment homogène pour effectuer les mesures de rhéologie. L'interaction chimique plus importante entre l'huile de lin A et les pigments, par rapport à l'huile de lin B, serait également une explication cohérente à ces observations.

Ainsi est mise clairement en évidence l'influence fondamentale des caractéristiques de l'huile (la nature aussi bien que le traitement) sur les propriétés rhéologiques de la peinture. Cependant, étant donné la diversité de l'origine des graines de lin ou de pavot pour produire de l'huile, et la multitude des traitements, tenus secrets par les fournisseurs, qui peuvent être appliqués à l'huile (on peut se reporter au chapitre 1 pour plus de détails), il nous a paru vain de chercher toute corrélation éventuelle avec les formulations utilisées par Van Gogh. Nous n'avons donc pas étudié plus avant l'influence de l'huile, et nous avons utilisé pour la suite de notre recherche, sauf mention spécifique, l'huile de lin raffinée Laverdure (catégorie B) permettant une bonne reproductibilité des mesures rhéologiques dans l'étude de l'influence des autres paramètres de la formulation.

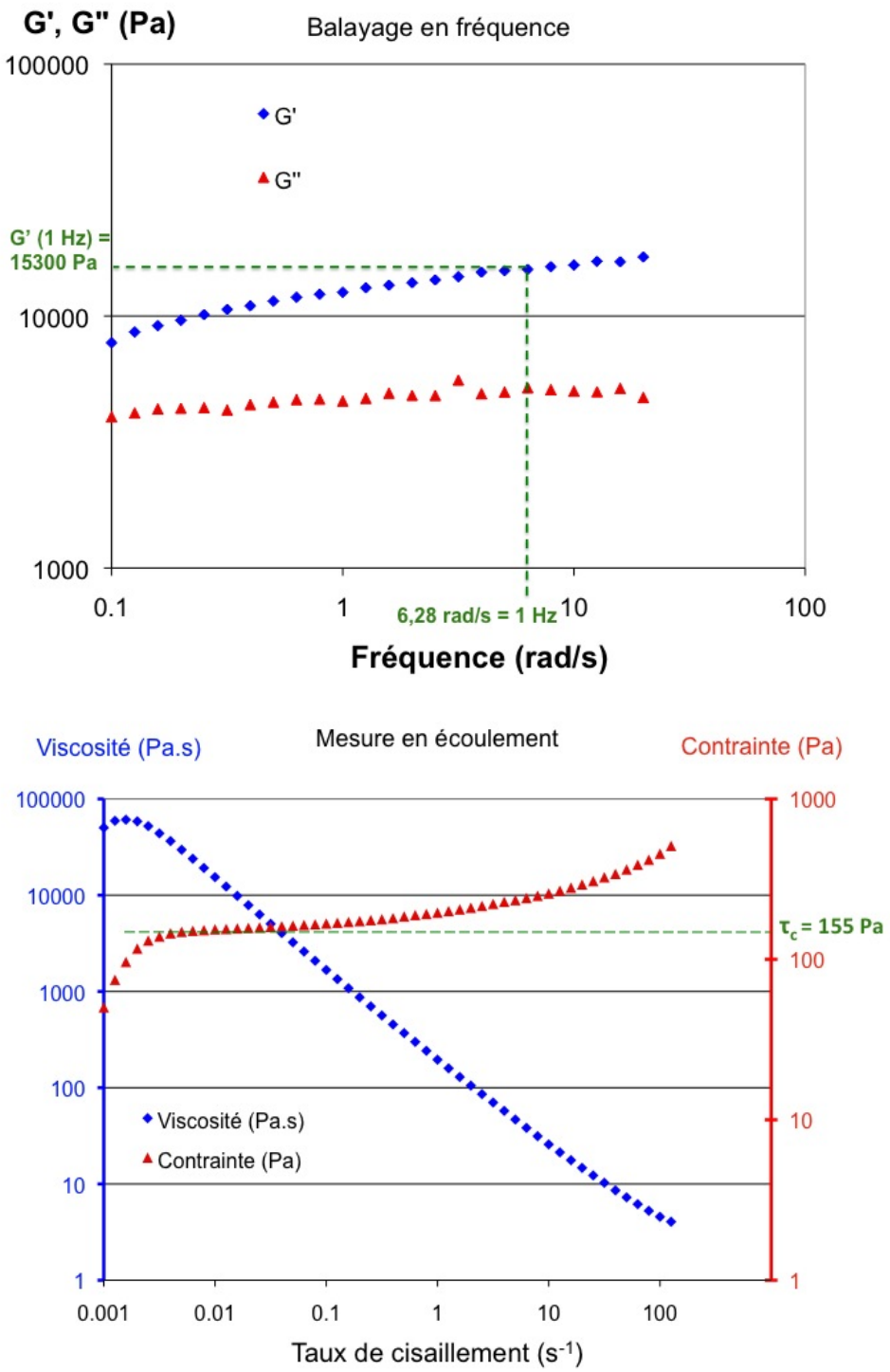
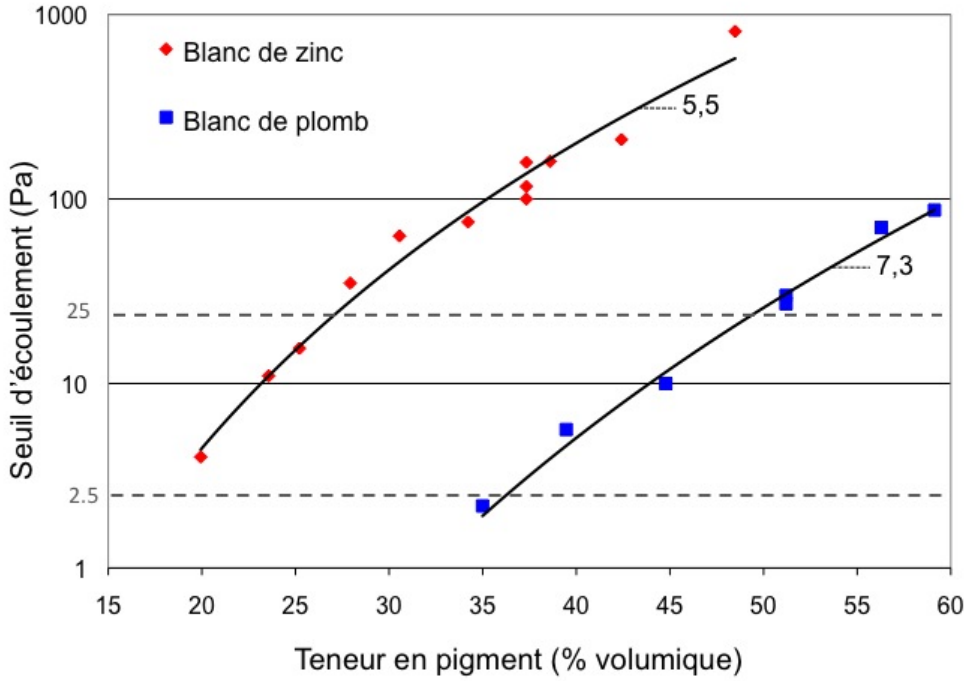


FIGURE 7.9 – Mesures de rhéologie effectuées sur les différentes formulations : a) Evolution de G' et G'' lors d'un balayage en fréquence à déformation constante dans le domaine linéaire (graphe supérieur) ; b) Mesure en écoulement : mesure de la contrainte (en Pa, en rouge) et de la viscosité (en Pa.s, en bleu) en fonction du taux de cisaillement (s^{-1}), permettant de déterminer le seuil d'écoulement τ_c de la formulation (155 Pa) (graphe inférieur). Les mesures présentées ont été réalisées pour une formulation à base de 78 % massique de blanc de zinc broyé dans l'huile de lin raffinée Laverdure (catégorie B) et effectuée sur le rhéomètre ARES (géométrie plan-plan quadrillé, diamètre 40 mm, entrefer 0,9 mm).

Influence du type de pigment et de la concentration

Nous avons étudié l'évolution du seuil d'écoulement et du module élastique G' à 1 Hz en fonction de la teneur en pigment pour des peintures de blanc de plomb et de blanc de zinc. Tout l'éventail de teneurs en pigment possibles permettant d'obtenir une formulation adéquate pour peindre a été balayé. La figure 7.10 présente l'évolution du seuil d'écoulement et du module élastique G' à 1 Hz en fonction des pourcentages volumiques en pigment pour les deux types de peintures. Ces pourcentages ont été calculés à partir des pourcentages massiques de pigment utilisés dans les formulations, à partir des densités des pigments mentionnées par les fournisseurs (tableau 4.2 du chapitre 4) et d'une densité de 0,93 g/cm^3 pour l'huile de lin [83].



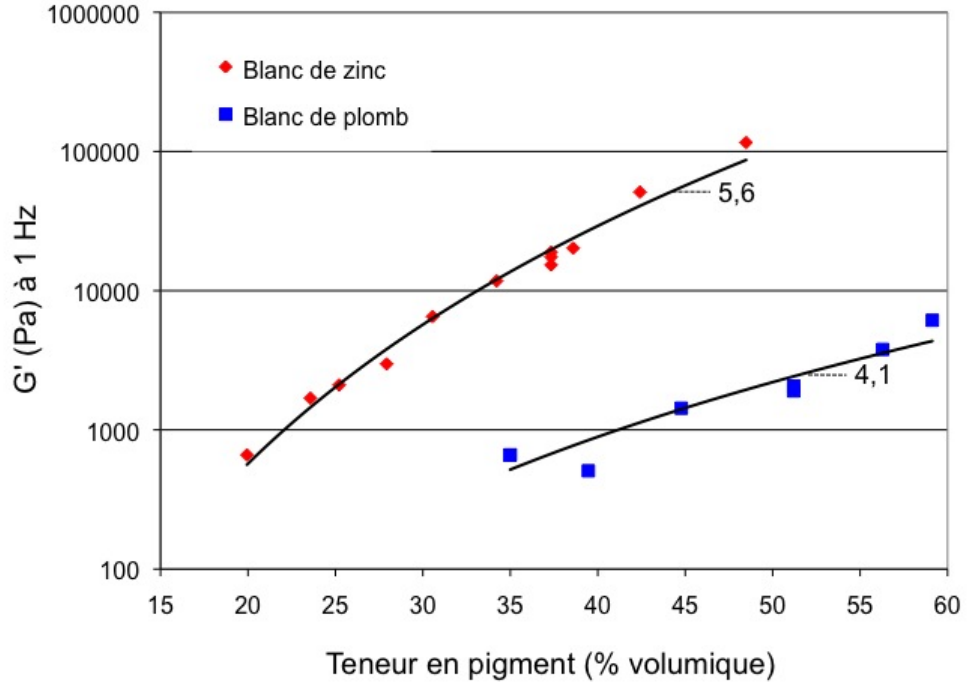


FIGURE 7.10 – Evolution du seuil d'écoulement (graphique supérieur) et du module G' à 1 Hz (graphique inférieur) en fonction des pourcentages volumiques en pigment, pourcentages calculés à partir des pourcentages massiques de pigment utilisés dans les formulations et des densités des pigments et de l'huile, pour des peintures de blanc de zinc (en rouge) et de blanc de plomb (en bleu), broyés dans de l'huile de lin raffinée Laverdure (catégorie B). Des courbes de tendance en lois de puissance (en noir) ont été tracées et leur exposant indiqué.

Application aux propriétés rhéologiques de la peinture utilisée par Van Gogh
La valeur du seuil d'écoulement conditionne le rendu final de la peinture sur le tableau. En effet, la valeur du seuil d'écoulement détermine la possibilité de peindre avec un bon nivellement des irrégularités pour obtenir une surface peinte où les traces de coups de pinceaux sont à peine visibles, ou bien de peindre en empâtements où les traces de pinceaux restent bien apparentes. Bullet (1965) [117] indique la relation suivante qui permet d'estimer le seuil découlement τ_c que doit posséder la peinture en fonction du nivellement des irrégularités souhaité :

$$\tau_c = \frac{4\pi^3 d.\gamma.h}{\lambda^3} \tag{7.1}$$

avec d la profondeur des traces de pinceaux, λ la largeur des traces des pinceaux, γ la tension de surface et h l'épaisseur du film de peinture (figure 7.11).

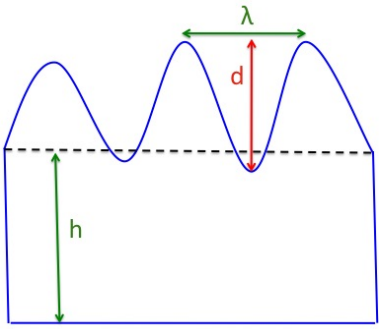


FIGURE 7.11 – Schéma représentant les irrégularités de la surface d'un film de peinture et indiquant les grandeurs introduites dans l'équation 7.1 : la profondeur d et la largeur λ des traces de pinceaux et l'épaisseur h du film de peinture.

Ainsi, le nivellement de la surface est facilité par un seuil d'écoulement faible, voire nul, tandis qu'un seuil d'écoulement élevé permet de peindre en empâtements. Bullet (1965) [117] indique que pour une profondeur d de 1 μm, on obtient une surface avec des coups de pinceaux à peine visibles, donc une surface bien nivellée. Une application numérique pour des couches de peinture de l'épaisseur de l'ordre de celle utilisées par Van Gogh (h = 100 μm), en prenant une valeur de 0,5 mm pour la largeur λ des coups de pinceaux et de 25 mN/m pour la tension de surface γ [117], conduit à un seuil d'écoulement de 2,5 Pa pour avoir un bon nivellement avec des traces de pinceaux à peine visible (d = 1 μm). Ainsi, d'après cette estimation, dans le cas de couches épaisses, pour les peintures avec un seuil d'écoulement supérieur à 2,5 Pa, les coups de pinceaux vont commencer à être observés. Pour laisser les coups de pinceau visibles avec des profondeurs telles que celles observées dans les peintures de Van Gogh, généralement

supérieures à 0.1 mm, la formule 7.1 permet d'estimer qu'il faut des peintures avec un seuil d'écoulement supérieur ou égal à 25 Pa. A partir de la figure 7.10, on observe ainsi que les peintures à base de blanc de zinc offre cette possibilité pour un éventail beaucoup plus large de formulations de différentes concentrations massiques en pigment (70 à 85 % massique en pigment, correspondant à 30 à 45 % volumique) que les peintures à base de blanc de plomb (88 à 91 % massique en pigment, correspondant à 51 à 59 % volumique).
Effectivement, nous avons estimé par les analyses PIXE-RBS (chapitre 6) une teneur en pigment de l'ordre de 80% massique pour les peintures à base de blanc de plomb et de blanc de zinc employées par Van Gogh, ce qui correspond bien, en transposant à nos formulations éprouvettes, à des gammes de concentrations pigmentaires, pour les deux types de peintures, permettant d'obtenir un seuil d'écoulement suffisamment important pour peindre en empâtements.
Pour les taux de prise d'huile mentionnés dans la littérature pour les deux pigments blancs [25, 107], nous avons calculé le pourcentage volumique en pigment correspondant (annexe C). Pour ces teneurs en pigments optimales (supérieure à 42% volumique pour les peintures de blanc de zinc et à 54 % volumique pour les peintures de blanc de plomb), on peut également noter que les seuils d'écoulement des peintures de blanc de zinc (210 à 810 Pa) sont très nettement supérieurs à ceux des peintures de blanc de plomb (70 à 87 Pa).

Les peintures de blanc de zinc semblent ainsi plus adaptées pour peindre en empâtements, permettant alors de modeler la peinture avec un relief très important comme l'a fait Van Gogh. Cela pourrait être une des raisons pour laquelle Van Gogh a autant utilisé le blanc de zinc, notamment pour les couches de surface du tableau.

Evolution du module G' à 1 Hz et du seuil d'écoulement en fonction de la teneur en pigment
On observe sur la figure 7.10 pour chaque type de peinture que le seuil d'écoulement τ_c, ainsi que le module élastique G' à 1 Hz, sont d'autant plus importants que la teneur en pigment est forte, ce qui est tout à fait cohérent. Le module élastique et le seuil d'écoulement varie en fonction de la concentration volumique en pigment C selon des lois de puissance ($G' = AC^B$ et $\tau_c = A'C^{B'}$ avec A, A', B et B' des constantes positives). Nous avons reporté les valeurs des exposants (B et B') des lois de puissance pour les deux types de peintures dans le tableau 7.2.

On observe une bonne corrélation entre l'évolution du module élastique et celle du seuil d'écoulement en fonction de la concentration volumique en pigment. Pour les peintures de blanc de zinc, les deux exposants des lois de puissance du module élastique et du seuil d'écoulement en fonction de la concentration volumique sont très similaires comme on pouvait s'y attendre et cette observation est conforme à ce qui a été décrit par Mahaut *et al* (2008) dans des systèmes de suspensions colloïdales [118]. En revanche, pour les peintures de blanc de plomb,

TABLEAU 7.2 – Valeurs des exposants des lois de puissance selon lesquelles varient le module élastique G' et le seuil d'écoulement τ_c en fonction de la concentration volumique en pigment C.

	Module élastique G'	Seuil d'écoulement τ_c
Peinture de blanc de zinc	$C^{5,6}$	$C^{5,5}$
Peinture de blanc de plomb	$C^{4,1}$	$C^{7,3}$

les exposants sont respectivement de 4,1 pour le module élastique et de 7,3 pour la contrainte (tableau 7.2). Ce résultat est surprenant et pourrait s'expliquer par le comportement étonnant des peintures de blanc de plomb que nous avons observé : les formulations à base de blanc de plomb qui sont laissées au repos se fluidifient spontanément au bout d'une trentaine de minutes (figure 7.12). Nous n'avons pas constaté un tel comportement pour les peintures de blanc de zinc. Ce changement de consistance pourrait s'expliquer par l'amélioration du mouillage des pigments de blanc de plomb par l'huile et/ou par la diffusion de l'huile au cours du temps dans les agrégats mal dispersés, entraînant progressivement une meilleure lubrification des grains de pigment. Il est ainsi possible que les mesures du module élastique à 1 Hz d'une part et du seuil d'écoulement d'autre part n'aient pas été effectuées dans le même état rhéologique pour les peintures de blanc de plomb.

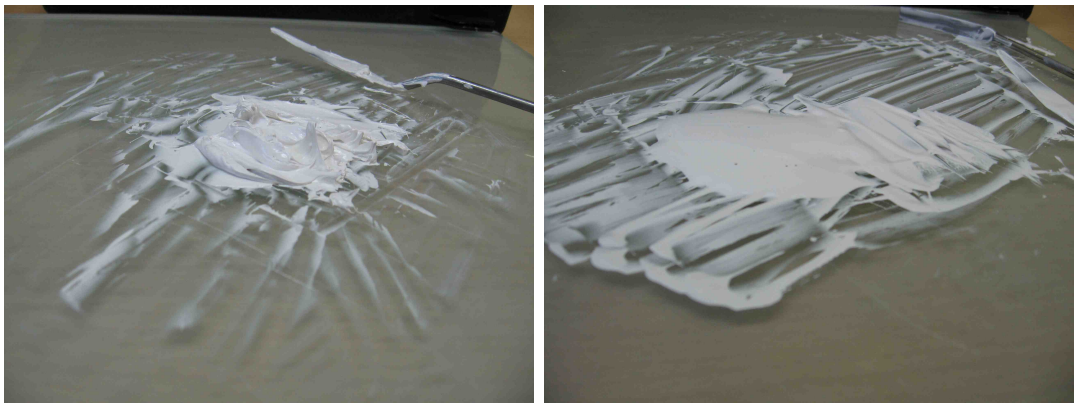


FIGURE 7.12 – Changement de la consistance observée pour les formulations de blanc de plomb (exemple d'une peinture à base de 72 % massique en pigment broyé dans l'huile de lin B Laverdure) : a) aspect de la formulation juste après sa préparation (présence d'un seuil d'écoulement) (à gauche) ; b) aspect de la formulation après avoir reposé une trentaine de minutes (consistance très fluide) (à droite).

Si l'on compare les deux types de peinture à un même pourcentage volumique en pigment, la

peinture de blanc de zinc présente un module élastique G' à 1 Hz et un seuil d'écoulement plus importants que celle de blanc de plomb. Par exemple, pour des peintures contenant environ 45 % volumique de pigment, la peinture de blanc de zinc a un module G' à 1 Hz de 51000 Pa et un seuil d'écoulement de l'ordre de 210 Pa, tandis que ceux de la peinture de blanc de plomb, très nettement inférieurs, sont respectivement de l'ordre de 1400 Pa et de 10 Pa (figure 7.10). Cette différence notable des propriétés à l'échelle macroscopique entre les deux peintures à même teneur volumique en pigment (la peinture de blanc de zinc est pâteuse et celle de blanc de plomb fluide) laisse supposer qu'à l'échelle microscopique la structuration est très différente, de même que l'interaction pigment-liant. Il y a certainement beaucoup plus de "points de contact" dans le cas des peintures de blanc de zinc par rapport au blanc de plomb. Les caractéristiques du pigment qui peuvent principalement influencer les propriétés rhéologiques de la peinture sont la taille et la forme des grains de pigment, ainsi que leur nature chimique, qui va conditionner l'interaction avec le liant. Nous allons alors passer en revue ces différents paramètres pour essayer de comprendre leur influence.

Taille et forme des grains de pigment
Les caractéristiques des grains (taille et forme) de blanc de zinc et de blanc de plomb, mentionnées dans la littérature [24, 25, 107, 109, 119], sont présentées dans le tableau 7.3.

TABLEAU 7.3 – Caractéristiques des grains (taille et forme) de blanc de plomb et de blanc de zinc mentionnées dans la littérature.

Pigment	**Taille des grains**	**Forme des grains**
Blanc de plomb	Uniforme en taille : 1-2 μm [120]	Hexagonal en plaquettes [24]
Blanc de zinc	0,2-1 μm [25, 107]	Nodulaire ou aciculaire [25]

Dans le cas des pigments que nous avons utilisés, nous avons observé des caractéristiques tout à fait similaires. Le blanc de zinc présente des particules très fines, dont nous ne parvenons pas à identifier la forme, celles-ci étant souvent sous forme d'agrégats (diamètre inférieur à 1 μm, probablement même à 0,5 μm), tandis que le blanc de plomb a des grains en forme de plaquettes d'une taille plus importante variant globalement entre 1 et 3 μm.

La finesse des grains de blanc de zinc pourrait être un facteur expliquant les seuils d'écoulement très supérieurs observés dans les peintures de blanc de zinc par rapport à celles de plomb.

Cependant, nous avons observé le phénomène inverse en comparant des peintures à base de

deux bleus de cobalt, différant seulement par la taille des grains : un bleu de cobalt “moyen” et un bleu de cobalt “clair”, qui présente des grains plus fins. Pour des formulations à base de 33 % volumique de bleu de cobalt, nous avons pu observer que la peinture de bleu de cobalt avec les grains les plus fins a un seuil d'écoulement (0,5 Pa) et un module élastique à 1 Hz (88 Pa) plus faibles que la peinture de bleu de cobalt avec des grains de taille plus importante (seuil d'écoulement : 8,5 Pa ; module élastique à 1 Hz : 315 Pa). On remarque la même tendance pour des formulations de bleu de cobalt plus concentrées en pigments (41 % volumique de bleu de cobalt) : le seuil d'écoulement et le module élastique à 1 Hz sont moins importants pour la peinture de bleu de cobalt aux grains plus fins (respectivement 16 Pa et 147 Pa) que celles avec des grains plus gros (respectivement 40 Pa et 660 Pa).
Ainsi il semble que ce ne soit pas la finesse des grains du blanc de zinc qui confère un seuil d'écoulement et un module élastique si importants par rapport au blanc de plomb.

Interaction chimique pigment-liant : influence de la nature chimique du pigment
Afin de mieux comprendre l'influence de la nature chimique du pigment sur son interaction avec le liant, nous nous sommes intéressés à deux aspects : d'une part, le mouillage des deux pigments blancs par l'huile et son évolution en fonction du temps pour mieux évaluer l'affinité de ceux-ci avec l'huile, et d'autre part, l'observation de la microstructure des peintures par cryo-TEM.
D'une part, nous avons essayé de mesurer l'angle de contact d'une goutte d'huile déposée sur une pastille compacte de pigment, formée à partir de cylindres de compression habituellement utilisés pour préparer des pastilles de KBr pour les analyses infrarouges. Cependant, ces analyses se sont révelées infructueuses, la porosité de la pastille demeurant encore trop importante. Les tentatives de préparation de film de pigments par spin-coating se sont également révélées sans résultat faute de trouver un bon solvant volatil des pigments.
D'autre part, pour évaluer l'évolution du mouillage au cours du temps, nous avons fait des tests préliminaires qui semblent montrer que le seuil d'écoulement de la peinture de blanc de plomb augmente progressivement sur 21 jours, tandis que celui de la peinture de blanc de zinc n'évolue pas de façon significative (trois mesures ont été effectuées à partir d'échantillons issus de la même formulation initiale : lors de la préparation de la formulation, puis après 4 jours et 21 jours). Cependant, lors de cette expérience, nous avons été confrontés à plusieurs difficultés :

- nous avons pu observer que la peinture de blanc de plomb exsudait de l'huile dès les premiers jours après préparation (figure 7.13). Ce comportement n'a été observé qu'au bout de 20 jours pour la peinture de blanc de zinc, et de façon bien moins marquée.
- la mesure du seuil d'écoulement pour la peinture de blanc de plomb au bout de 21 jours ne semble pas valide. L'échantillon de peinture semble être devenu trop hétérogène, po-

tentiellement à cause de la sédimentation, de l'huile qui a exsudé ou bien de l'effet du processus de séchage qui est en cours.

Ce test préliminaire suggère qu'on a bien un mouillage plus progressif au cours du temps du pigment par l'huile dans le cas du blanc de plomb, tandis qu'un meilleur mouillage semble être obtenu instantanément dès que le blanc de zinc et l'huile sont mis en présence.

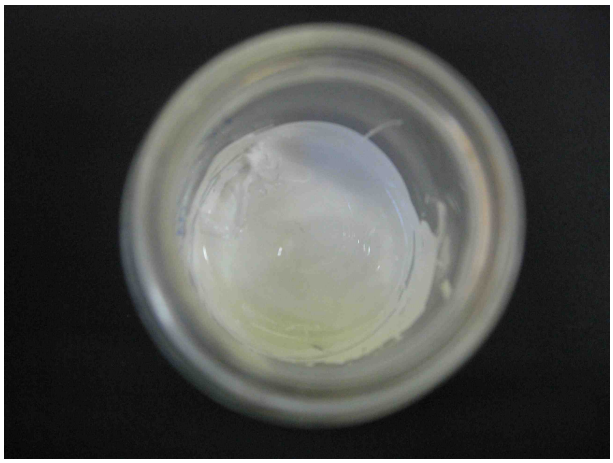


FIGURE 7.13 – Peinture de blanc de plomb 20 jours après sa préparation, qui a exsudé de l'huile. Formulation à base de 89,5 % massique de pigment broyé dans l'huile de lin B Laverdure.

Afin d'observer la microstructure des peintures, des échantillons de peinture ont été préparés par la technique de cryofracture qui consiste à fracturer sous vide un échantillon cryofixé afin d'obtenir une empreinte, que l'on appelle réplique, de la surface fracturée de l'échantillon. La réplique est réalisée en déposant sur la surface fracturée de l'échantillon un film de platine puis un film de carbone respectivement d'une épaisseur de 2 et 20 nm. Ces dépôts sont effectués unidirectionnellement afin de donner du relief aux structures qui émergent du plan de fracture. Les répliques sont ensuite nettoyées en utilisant les solvants adéquats pour éliminer les résidus provenant de l'échantillon initial. La réplique est récupérée sur une grille de cuivre pour être directement observée au TEM. Les conditions expérimentales de préparation par cryofracture et d'observation au TEM sont les mêmes que celles décrites par Kané *et al* (2003) [121], à quelques différences près :

- l'éthane liquide a été utilisé pour la cryofixation.
- nous avons eu recours à de nombreux solvants (acide acétique, méthanol, éthanol, essence de térébenthine, white spirit) pour le nettoyage de la réplique qui a nécessité plusieurs mois.

– l'observation TEM a été effectuée à 80 kV.

La figure 7.14 présente un exemple de ce que nous avons pu observer pour chacune des deux peintures blanches. On remarque la présence éparse de plaquettes ou de leur empreinte, de taille variable, de l'ordre de 1 μm par 150 nm pour la peinture de blanc de plomb et de l'ordre de 300 nm par 80 nm pour la peinture de blanc de zinc. Leur taille suggère qu'il s'agit des pigments. Cependant on ne constate pas d'organisation particulière de la microstructure, aussi bien dans le cas de la peinture de blanc de zinc que dans celle de blanc de plomb, qui pourrait expliquer la différence de comportement macroscopique observé en rhéologie.

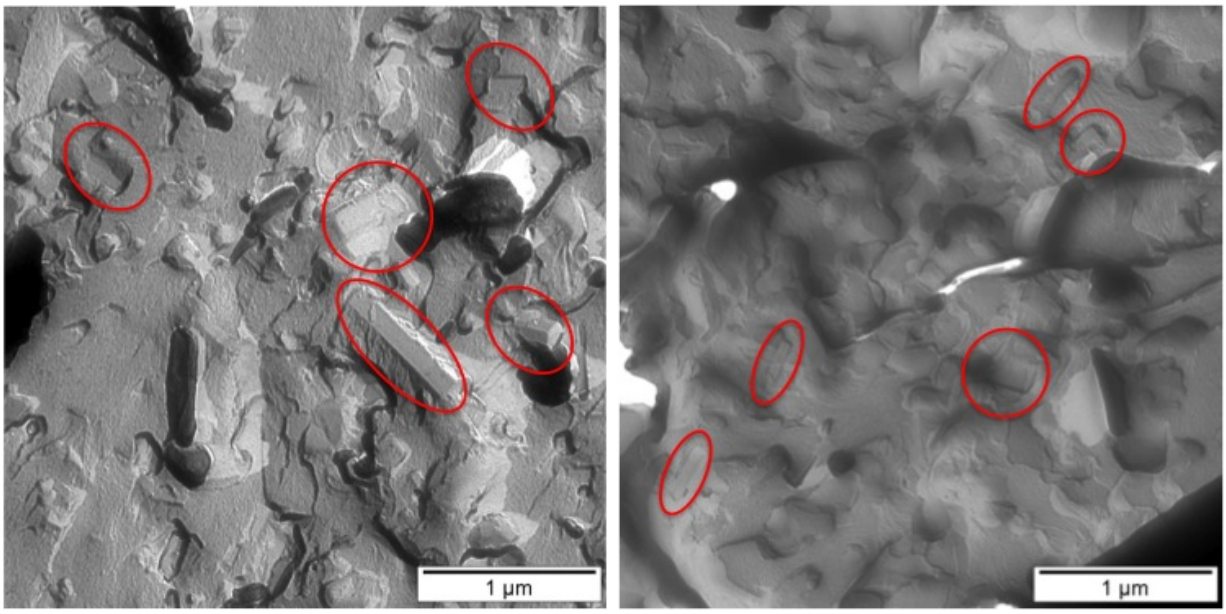


FIGURE 7.14 – Images obtenues par observation TEM pour des échantillons de peinture préparés par cryo-fracture : une peinture de blanc de plomb (à gauche) et une peinture de blanc de zinc (à droite). Les plaquettes qu'on observe sont entourées en rouge.

Mélanges de deux pigments

Nous avons étudié des formulations de peinture à base de deux pigments (soit blanc de plomb + blanc de zinc, soit blanc de plomb ou zinc + bleu de cobalt) et d'huile de lin, afin de voir l'influence sur le seuil d'écoulement par rapport aux peintures ne comportant qu'un seul pigment. Les seuils d'écoulement obtenus pour ces formulations sont présentés dans le tableau 7.4.

TABLEAU 7.4 – Seuils d'écoulement τ_c obtenus pour les peintures en mélange. La proportion volumique de pigment (%) utilisée est indiquée pour chaque pigment, le complément volumique est constituée d'huile de lin (Laverdure, catégorie B).

	Pourcentages volumiques (%)			
	Blanc de zinc	Blanc de plomb	Bleu de cobalt	τ_c (Pa)
Peintures de	34	0		75
blanc de zinc &	25,5	8,5		12
blanc de plomb	17	17		4
	8,5	25,5		2,6
	0	34		1,8
Peintures de	40		0	210
blanc de zinc &	39		1	110
bleu de cobalt	35		5	90
	30		10	47
	0		40	40
Peintures de		40	0	5,6
blanc de plomb &		39	1	3,8
bleu de cobalt		35	5	6,9
		30	10	4,5
		0	40	40

Lorsqu'on compare des formulations mixtes blanc de zinc/blanc de plomb (concentration volumique totale en pigment de 34 %) avec des peintures à base d'un seul de ces pigments, à la même concentration volumique en pigment (figure 7.15.a), on observe que la présence d'une quantité minoritaire de blanc de plomb (un quart de la concentration volumique totale en pigment pour trois quarts de blanc de zinc) provoque une forte diminution du seuil d'écoulement (12 Pa) par rapport à une peinture uniquement constituée de blanc de zinc (75 Pa). A l'inverse, une faible quantité de blanc de zinc par rapport au blanc de plomb (un quart volumique de blanc de zinc et trois quarts volumique de blanc de plomb) ne modifie pas l'ordre de grandeur du seuil d'écoulement par rapport à la peinture à base seulement de blanc de plomb, autour de 2 Pa.

On observe le même phénomène pour les peintures mixtes blanc de zinc/bleu de cobalt (concen-

tration volumique totale en pigment de 40 %) : la présence d'une très faible quantité de bleu de cobalt (1% volumique) dans la peinture à base de blanc de zinc conduit à une importante diminution du seuil d'écoulement de la peinture (110 Pa) par rapport à la peinture de blanc de zinc seule (210 Pa) (figure 7.15.b). On n'observe pas ce comportement pour les peintures mixtes blanc de plomb/bleu de cobalt.
On observe la même évolution pour les modules élastiques à 1 Hz : celui-ci est important pour la peinture de blanc de zinc seule, mais chute rapidement dès que celle-ci est mélangée avec d'autres pigments.
Il semble donc que l'effet mis en jeu conférant à la peinture de blanc de zinc un seuil d'écoulement et un module élastique importants n'est pas conservé lorsque le blanc de zinc est mélangé à d'autres pigments, même en quantité minoritaire.

L'ensemble de ces résultats suggère qu'il y a une interaction spécifique entre le blanc de zinc et l'huile qui paraît jouer un rôle dominant dans le comportement rhéologique observé et qui confère aux peintures de blanc de zinc un seuil d'écoulement et un module élastique supérieur aux peintures de blanc de plomb à une même teneur volumique en pigment.

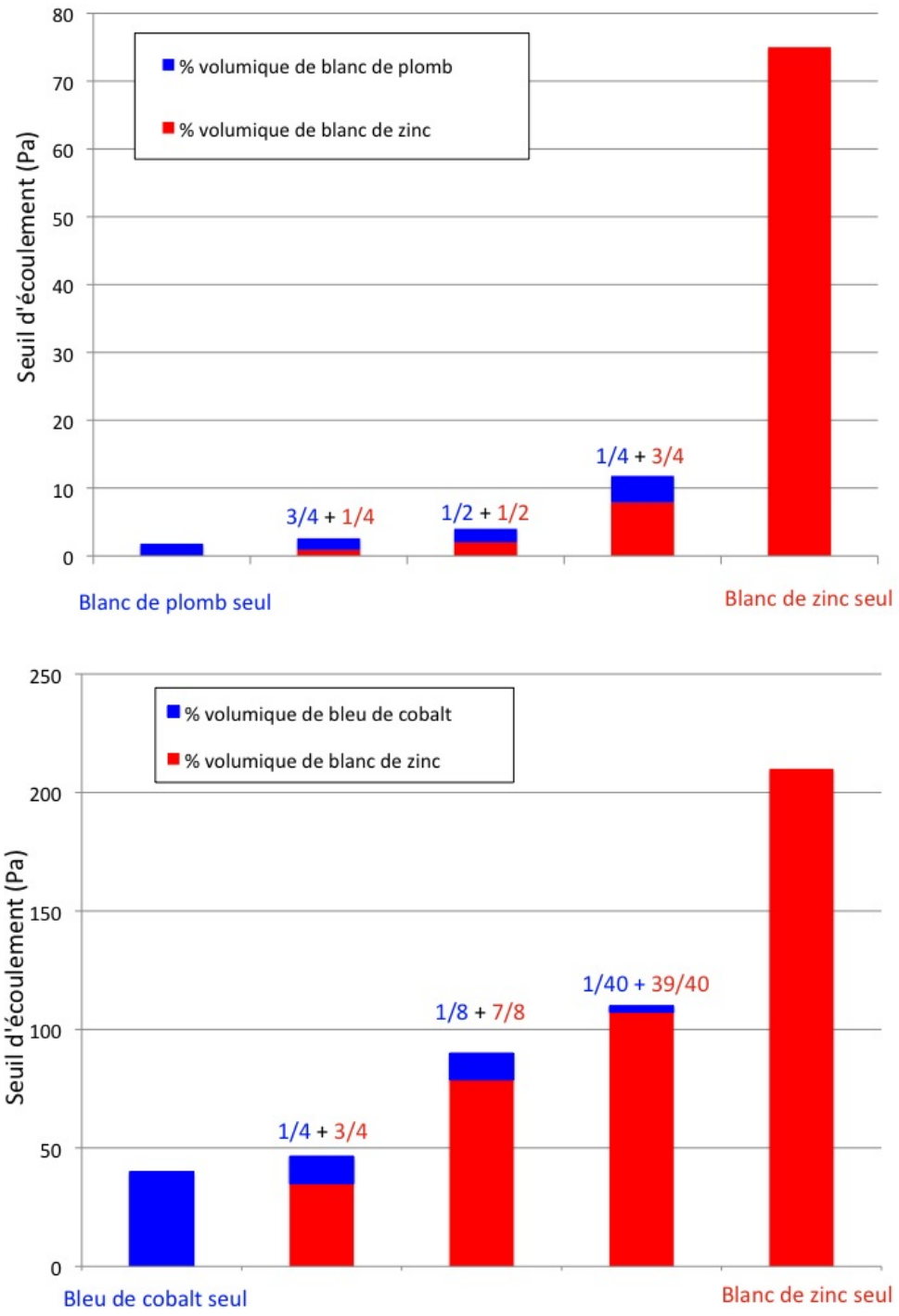


FIGURE 7.15 – Comparaison du seuil d'écoulement pour des peintures à base d'un seul pigment (monocolore) et à base de deux pigments (bicolore), broyés dans l'huile de lin B Laverdure : a) peintures à base de 34 % volumique total de pigment : peinture de blanc de plomb (en bleu), peinture de blanc de zinc (en rouge) et peinture mixte blanc de plomb/blanc de zinc (en bleu et rouge). Le rouge indique la proportion volumique en blanc de zinc et le bleu celle en blanc de plomb (graphique supérieur) ; b) peintures à base de 40 % volumique total de pigment : peinture de bleu de cobalt (en bleu), peinture de blanc de zinc (en rouge) et peinture mixte bleu de cobalt/blanc de zinc (en bleu et rouge). Le rouge indique la proportion volumique en blanc de zinc et le bleu celle en bleu de cobalt (graphique inférieur).

Un cas particulier : l'épaississement sous cisaillement du bleu outremer

Il nous a paru intéressant d'étudier des peintures à base de bleu outremer, un autre pigment bleu utilisé par Van Gogh, afin de souligner la diversité de comportement que l'on peut observer en fonction de la nature du pigment, ainsi que la complexité de la rhéologie des peintures. En effet, après avoir testé plusieurs formulations de peinture de bleu outremer à différentes teneurs en pigment, broyés dans différentes huiles, nous avons pu mettre en évidence un phénomène d'épaississement sous cisaillement pour certaines formulations de bleu outremer (39,7 et 41,8% volumique en pigment) broyés dans de l'huile de lin raffinée Laverdure (catégorie B) (figure 7.16).

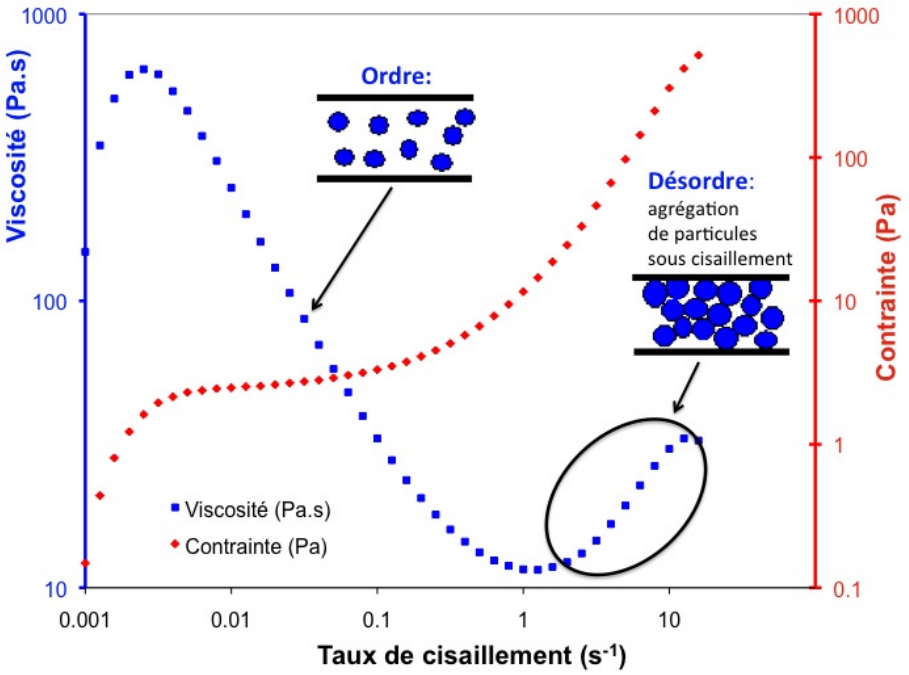


FIGURE 7.16 – Mesure en écoulement pour une peinture à base de 41,8% volumique de bleu outremer broyé dans de l'huile de lin raffinée Laverdure (catégorie B). La viscosité (en Pa.s, en bleu) et la contrainte (en Pa, en rouge) sont mesurées en fonction du taux de cisaillement (s^{-1}), mettant en évidence le phénomène d'épaississement sous cisaillement ("jamming") : lorsque la formulation est soumis à un cisaillement, tant que les grains de pigment sont en ordre (couches orientées dans le plan de cisaillement glissant les unes par rapport aux autres), on observe une diminution de la viscosité ; à partir d'un certain taux de cisaillement, il y a un encombrement des grains (désordre), se traduisant par une augmentation de la viscosité. La mesure présentée a été réalisée sur le rhéomètre ARES (géométrie plan-plan quadrillé, diamètre 40 mm, entrefer 1,3 mm).

On constate que lorsque l'échantillon est soumis à un cisaillement, tant que les grains sont en ordre, c'est-à-dire qu'ils sont dans des couches orientées dans le plan de cisaillement qui glissent les unes par rapport aux autres, la viscosité diminue pour des taux de cisaillement

croissants. Par contre, à partir d'un certain taux de cisaillement, il se produit un encombrement de grains (désordre), qui bloque la géométrie et se traduit par une augmentation de la viscosité (figure 7.16). Il s'agit du phénomène d'épaississement sous cisaillement, plus communément appelé "jamming", décrit dans la littérature pour d'autres systèmes de suspensions colloïdales [122–124]. Nous avons ainsi pu mettre ce comportement en évidence, expliquant l'impression d'"épaississement" reportée par certains artistes-peintres [125] lorsque le bleu outremer est broyé dans l'huile, et donc soumis à un cisaillement. On notera que nous avons réussi à mettre en évidence ce phénomène seulement avec certaines huiles. Il semble donc que l'observation de ce phénomène soit dépendant du type d'huile et cela met à nouveau en valeur l'influence considérable de l'huile sur le comportement rhéologique observé. Ceci souligne également l'effet très important du pigment sur les propriétés rhéologiques, car nous n'avons pas observé ce phénomène pour les peintures à base des autres pigments étudiés (même si cela ne démontre pas que ce phénomène n'existe pas pour certaines formulations bien particulières).

7.1.3 Présence d'additifs

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 2, de nombreux additifs pouvaient être ajoutés aux peintures du XIXeme siècle dans les formulations de peinture (médiums, cire, savons métalliques) afin d'en améliorer diverses propriétés. Nous avons voulu étudier l'influence de certains additifs sur le comportement rhéologique des peintures. Nous nous sommes ainsi focalisés sur l'étude de deux additifs : le megilp et la cire.

Influence de l'ajout de megilp

Comme mentionné dans le chapitre 2, le megilp est un médium à base d'huile et de vernis mastic (résine mastic + essence de térébenthine), décrit comme procurant d'excellentes propriétés d'application aux peintures grâce à son caractère thixotrope [35], Nous avons souhaité étudier ce médium afin de mettre en évidence l'effet très important que peut avoir une faible quantité d'additif sur le comportement rhéologique d'une peinture.

Le megilp a été préparé selon une recette du XIXeme siècle de Templeton reportée par Carlyle (2001) [35]. La préparation du megilp et des mélanges megilp-peinture a été détaillée dans le chapitre 4. Nous avons comparé le comportement rhéologique du megilp seul et de peintures de blanc de plomb et de blanc de zinc avec ou sans megilp. L'huile de lin cuite Talens a exceptionnellement été utilisée pour réaliser les peintures blanches. Nous avons utilisé des peintures de blanc de plomb à base de 89,5% massique de pigment (correspondant à 56% volumique de pigment) et des peintures de blanc de zinc à base de 75,8% massique de pigment (correspondant à 34% volumique de pigment).

Un protocole de mesure différent a été mis en place pour ces formulations pâteuses afin d'éviter tout artéfact dans les mesures, qui sont qualitatives. Les échantillons ont été soumis à des

balayages en contrainte oscillatoire à fréquence constante de 1 Hz afin de mesurer l'évolution des modules élastique G' et visqueux G'' et d'évaluer la contrainte seuil d'écoulement τ_c des différentes formulations.
La figure 7.17 représente l'évolution de G' et G'' en fonction de la contrainte pour le système peinture de blanc de plomb-megilp d'une part (graphique supérieur), et le système peinture de blanc de zinc-megilp d'autre part (graphique inférieur). Le tableau 7.5 présente les seuils d'écoulement des différentes formulations et l'ordre de grandeur du module élastique G' à 1 Hz dans le domaine linéaire, aux faibles contraintes, inférieures à la contrainte seuil où le système s'écoule.

TABLEAU 7.5 – Comparaison des mesures rhéologiques (contrainte seuil d'écoulement τ_c et module élastique G' à 1 Hz dans le domaine linéaire) pour les peintures de blanc de plomb et de blanc de zinc, seules et en mélange avec une faible quantité de megilp (0,4 ou 2 % massique). Les peintures ont exceptionnellement été réalisées avec de l'huile de lin cuite Talens. La peinture de blanc de plomb est constituée de 89,5 % massique en pigment (correspondant à 56% volumique de pigment) et celle de blanc de zinc de 75,8 % massique en pigment (correspondant à 34% volumique de pigment). Les mesures rhéologiques pour le megilp seul sont également indiquées.

Formulations	τ_c **(Pa)**	**Ordre de grandeur de** G' à 1 Hz (Pa) dans le domaine linéaire
Peinture de blanc de plomb	40	2600
Peinture de blanc de plomb + 0,4 % de megilp	160	11800
Megilp	10	1800
Peinture de blanc de zinc	80	1600
Peinture de blanc de zinc + 2 % de megilp	210	6000

On observe que les valeurs du seuil d'écoulement τ_c et le module élastique G' à 1 Hz dans le domaine linéaire sont environ quatre fois supérieures pour la peinture de blanc de plomb avec 0,4 % massique de megilp (en vert sur la figure 7.17.a ; respectivement 160 Pa et 11800 Pa) à celles obtenues pour la peinture de blanc de plomb seule (en rouge sur la figure 7.17.a ; respectivement 40 Pa et 2600 Pa). Le seuil d'écoulement et le module élastique dans le domaine linéaire de la peinture de blanc de plomb avec du megilp sont également bien supérieurs à ceux du megilp seul (en bleu sur la figure 7.17.a ; respectivement 10 Pa et 1800 Pa). De même, les valeurs du seuil d'écoulement et du module élastique sont trois fois supérieures pour la peinture de blanc de zinc avec 2% massique de megilp (en vert sur la figure 7.17.b, respectivement 210 Pa et 6000 Pa) par rapport à celles de la peinture de blanc de zinc seule (en rouge sur la figure 7.17.b, respectivement 80 Pa et 1600 Pa).

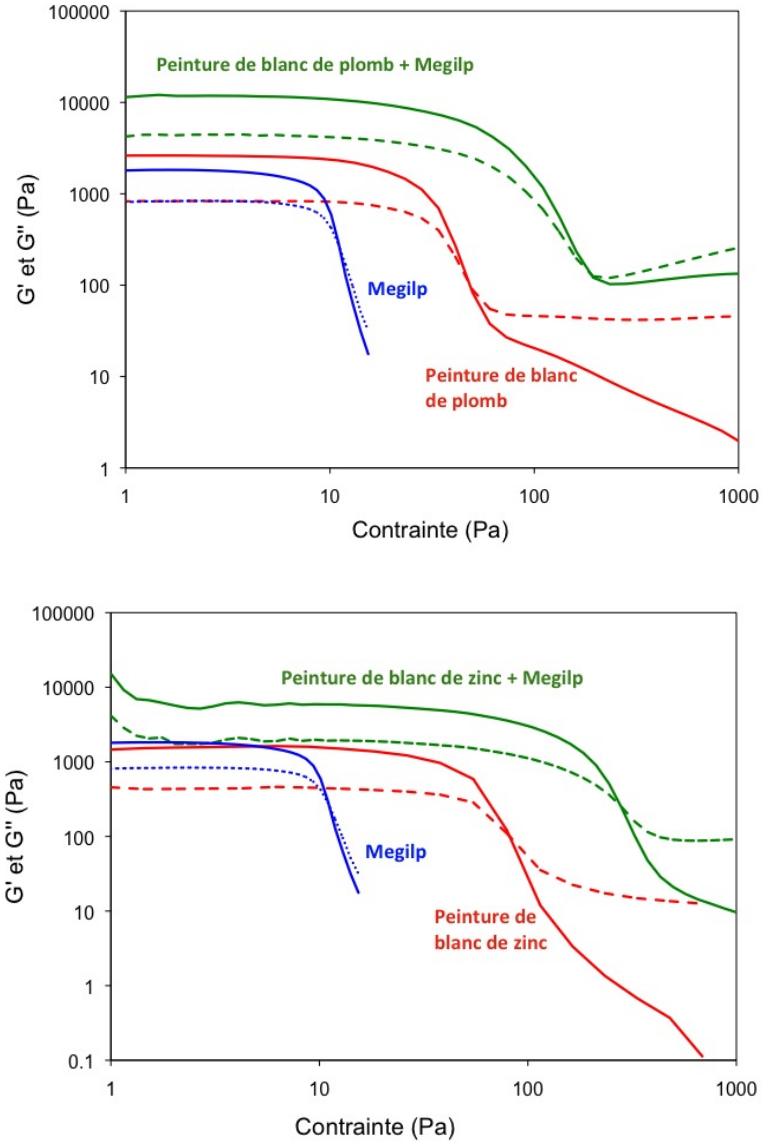


FIGURE 7.17 – Mesure de l'évolution des valeurs de G' et G'' en fonction de la contrainte pour des systèmes peinture-megilp. L'évolution de G' est indiquée en ligne continue et celle de G'' en pointillés : a) système peinture de blanc de plomb-megilp (graphique supérieur) : comparaison des propriétés viscoélastiques de la peinture de blanc de plomb seule (89,5 % massique de blanc de plomb broyé dans l'huile de lin cuite Talens) (en rouge), du megilp seul (en bleu) et du mélange composé de peinture de blanc de plomb avec 0,4 % de megilp (en vert) ; b) système peinture de blanc de zinc-megilp (graphique inférieur) : comparaison des propriétés viscoélastiques de la peinture de blanc de zinc seule (75,8 % massique de blanc de zinc broyé dans l'huile de lin cuite Talens) (en rouge), du megilp seul (en bleu) et du mélange composé de peinture de blanc de zinc avec 2 % de megilp (en vert).

Ceci met en évidence qu'un effet synergique entre le megilp et les peintures : la présence d'une faible quantité de megilp dans les peintures étudiées modifie considérablement les propriétés rhéologiques, qui ne sont pas intermédiaires entre celles des deux systèmes pris séparément. On observe ainsi une interaction spécifique entre le megilp et les peintures de blanc de plomb ou de blanc de zinc.
Dans le cadre d'étude de rhéologie, de Viguerie (2009) avait mis en évidence ce phénomène avec le megilp dans le cas d'une peinture de terre d'ombre [56]. Afin de vérifier que le pigment est bien impliqué dans cette interaction, de Viguerie a également mesuré le comportement du megilp en mélange avec de l'huile sans pigment : les valeurs de G' dans le domaine linéaire sont très faibles (inférieures à 20 Pa), confirmant que le pigment est bien impliqué dans cette interaction spécifique que nous mesurons avec le megilp.
L'ensemble de ces résultats suggère cependant que cette interaction spécifique megilp-pigment n'est pas fortement dépendante de la nature du pigment, puisqu'elle a été observée pour trois pigments différents. On remarque néanmoins qu'en fonction de la nature du pigment une quantité plus ou moins importante de megilp est nécessaire pour observer une interaction d'intensité similaire : en effet, les valeurs du module élastique G' dans le domaine linéaire sont du même ordre de grandeur (2000 Pa), aux teneurs en pigment étudiées, pour les peintures de blanc de plomb ou de blanc de zinc sans megilp. Cependant l'ajout de seulement 0,4 % de megilp à la peinture de blanc de plomb conduit à un module élastique très important (11800 Pa) dans le domaine linéaire, tandis que l'ajout de 2 % de megilp à la peinture de blanc de zinc conduit à une augmentation moins spectaculaire du module élastique dans le domaine linéaire (6000 Pa).
Nous avons essayé de réaliser des peintures avec des teneurs en megilp plus importantes, pour comparer aux peintures contenant 10 % massique de megilp étudiées par de Viguerie (2009) [56]. Cependant, dans le cas du blanc de plomb et du blanc de zinc, les peintures deviennent trop pâteuses et difficilement manipulables pour réaliser des mesures rhéologiques.
Il serait intéressant d'étudier si le même phénomène est observé pour d'autres pigments, notamment pour des pigments caractérisés par une faible réactivité chimique afin de préciser la nature de cette interaction. De plus, il serait pertinent de caractériser la nature des composés formés dans les megilps pour mieux comprendre ses propriétés physico-chimiques. Il semble que peu d'études ont été réalisées dans ce domaine. Cependant, Pagès *et al* (2004) ont étudié des mélanges huile-résine, deux constituants composant le megilp, qui peuvent être assimilés à un système composite conducteur-isolant au vu des valeurs de la conductivité de ces deux composés [126]. Cette recherche, basée sur l'étude de la conductivité et de l'orientation des dipôles, propose une interprétation de la structure du mélange huile-résine en fonction de la teneur en résine : pour des teneurs faibles en résine (inférieures à 35 % massique), dans les formulations de megilp telles que celles que nous avons préparées, le mélange est composé d'une matrice d'huile

contenant des agrégats de résine ; tandis que pour des teneurs en résine plus importantes, les deux systèmes forment des réseaux entrelacés (entre 35 et 60% massique) ou bien la résine forme la matrice dans laquelle sont dispersées des “gouttes” huiles (teneur en résine supérieur à 60 % massique).

Influence de la cire
Nous avons détecté la présence de cire de paraffine et de cire d'abeille dans les tubes de peinture de la fin du XIXeme siècle du docteur Gachet. Il semble donc probable que la cire entre dans la composition des peintures en tube que Van Gogh a utilisées. Nous avons alors souhaité étudier l'influence de l'ajout de cire sur le comportement rhéologique des peintures. Nous avons pour cela préparé des peintures de blanc de zinc auxquelles nous avons ajouté de la cire d'abeille. La préparation de la cire et les différentes formulations sont détaillées dans le chapitre 4.
Nous avons observé une légère diminution du seuil d'écoulement pour une peinture de blanc de zinc (75,8 % massique de blanc de zinc broyé dans l'huile de lin) à laquelle a été ajouté 2 % massique de cire diluée dans 71 % massique d'essence de térébenthine (60 Pa), par rapport à la peinture seule (80 Pa). Le module élastique à 1 Hz de la peinture avec de la cire diluée à l'essence de térébéthine (3000 Pa) est trois inférieur à celui de la peinture seule (11800 Pa). Il est difficile de dissocier l'effet de la cire et celui de l'essence de térébenthine. Cependant, il est fait mention de l'utilisation de la cire dans les peintures, entre autres pour ses propriétés épaississantes [107] : on s'attendrait donc plutôt à observer un seuil d'écoulement plus important dans le mélange peinture-cire par rapport à la peinture seule. Cela suggère que le résultat observé dans notre expérience est vraisemblablement l'effet de l'essence de térébenthine qui a servi à diluer la cire.

7.1.4 Conclusion partielle

A partir des études de rhéologie, nous avons pu mettre en évidence la diversité des comportements rhéologiques des peintures en fonction de leur formulation et de leur préparation, soulignant la complexité de ce type de matériau.
La forte influence de la nature de l'huile et de son traitement sur les propriétés rhéologiques a notamment été mise en évidence. De plus, nous avons observé que les peintures de blanc de zinc présentent un seuil d'écoulement et un module élastique dans le domaine linéaire bien plus important que celles de blanc de plomb à teneur volumique en pigment similaire. Ceci semble être le fruit d'une interaction particulière entre l'huile et le blanc de zinc. Dans le cas du blanc de plomb, le mouillage du pigment par l'huile semble progressivement s'améliorer dans le temps et, malgré les faibles teneurs en huile pour son utilisation optimale, il présente des seuils d'écoulement relativement faibles. Les propriétés rhéologiques observées pour les deux peintures blanches mettent en évidence que les peintures de blanc de zinc paraissent plus adaptées

que celles de blanc de plomb pour peindre avec d'importants empâtements comme l'a fait Van Gogh, ce qui expliquerait que le peintre aurait préférentiellement employé les peintures de blanc de zinc pour les couches de surface.
Cependant, l'ajout d'une faible quantité d'additif dans la formulation des peintures peut provoquer une importante modification des propriétés rhéologiques, comme nous avons pu le voir dans le cas du megilp. Il serait intéressant à l'avenir de réaliser le même type d'étude pour les autres additifs utilisés au XIXeme pour caractériser leurs effets sur le comportement rhéologique de la peinture.
La couleur et la clarté de la peinture sont également deux attributs qui conditionnent le rendu final du tableau. Il paraît donc important de comparer ces deux aspects pour les deux peintures blanches, afin de mieux comprendre les choix de l'artiste. Ceci est l'objet de la section suivante.

7.2 Couleur et clarté des peintures blanches

Les attributs de l'apparence que confère le pigment (couleur, clarté, brillance, transparence et rugosité) lorsqu'il est mélangé au liant, dans notre cas, l'huile, font partie de ses caractéristiques fondamentales. Nous avons caractérisé la couleur et la clarté (capacité de la peinture à réfléchir la lumière) de peintures-éprouvettes à l'huile de blanc de zinc et de blanc de plomb afin de comparer leurs propriétés colorimétriques. Des mesures spectrocolorimétriques ont été réalisées pour des peintures de blanc de plomb et de blanc de zinc broyées dans de l'huile de lin, selon le protocole et avec les produits décrits dans le chapitre 4 (figure 7.18). La figure 7.19 représente le pourcentage de réflexion en fonction de la longueur d'onde pour les deux formulations deux jours après leur préparation.

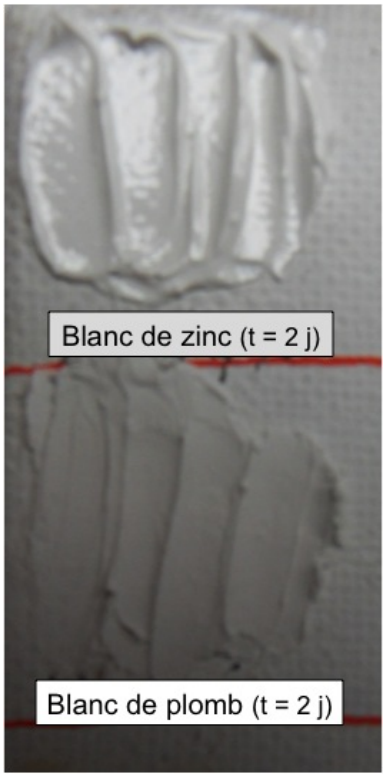


FIGURE 7.18 – Aspect des peintures de blanc de plomb et de blanc de zinc (respectivement 88% et 75,8% de pigment broyé dans l'huile de lin).

Si l'on compare les peintures de blanc de zinc et de blanc de plomb, on remarque que la peinture de blanc de zinc est plus blanche et plus brillante que celle de blanc de plomb, qui est plus grisâtre et plus mate. Il est effectivement fait mention des qualités de la brillance et du

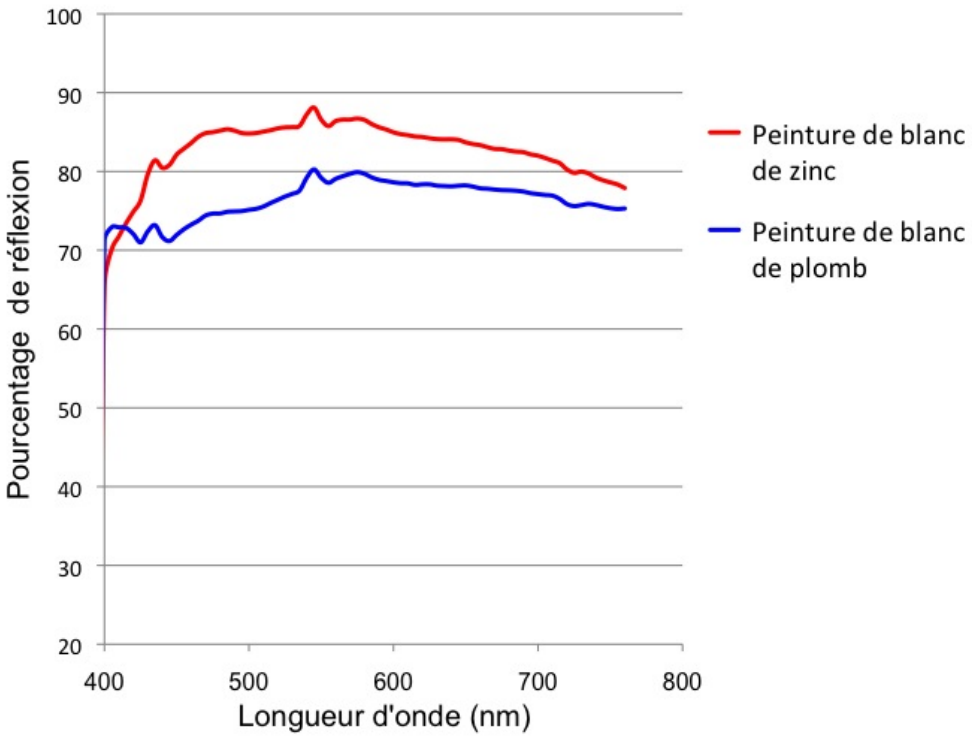


FIGURE 7.19 – Mesure du pourcentage de réflexion en fonction de la longueur d'onde (nm) pour des peintures de blanc de plomb (en bleu) et de blanc de zinc (en rouge) (respectivement 88% et 75,8% de pigment broyé dans l'huile de lin) deux jours après leur préparation.

ton blanc que présentent les peintures de blanc de zinc [25, 127]. La peinture de blanc de zinc présente un pourcentage de réflexion plus important (de l'ordre de 80-85 %) sur l'ensemble des longueurs d'onde du visible que le blanc de plomb (de l'ordre de 70-80%), à part sur une petite gamme aux faibles longueurs d'onde où le pourcentage de réflexion est du même ordre pour les deux peintures (figure 7.19). Ceci procure au blanc de zinc une clarté plus importante, lui donnant un aspect plus "blanc" que le blanc de plomb.

D'autre part, le blanc de zinc est réputé pour mieux se mélanger avec d'autres pigments que le blanc de plomb. Il permet en effet, par son ton blanc plus neutre et sa tendance à moins jaunir, de conférer des teintes plus vives et plus fraîches aux mélanges que le blanc de plomb, comme le reporte par exemple Kerkdijk (1954) [128]. On peut en observer une illustration sur la figure 7.20, comparant des peintures-éprouvettes de blanc de plomb (à gauche) et de blanc de zinc (à droite) en mélange avec du bleu de cobalt (description du protocole de préparation des peintures et des produits mentionnés dans le chapitre 4). Pour ces deux formulations, identiques à l'exception du pigment blanc utilisé, on observe une différence importante des

teintes obtenues.

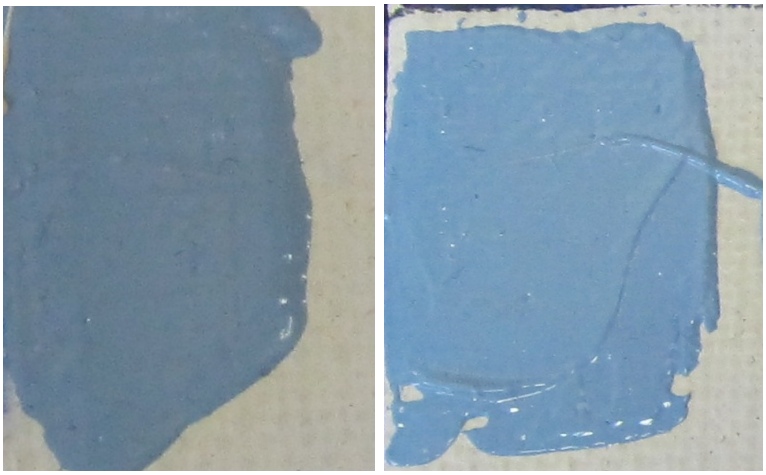


FIGURE 7.20 – Comparaison de peintures blanches en mélange avec du bleu de cobalt six semaines après leur préparation : peintures à base de 40 % massique de pigment (39 % de pigment blanc + 1 % de bleu de cobalt) broyé dans l'huile de lin : peinture de blanc de plomb avec du bleu de cobalt (à gauche) ; peinture de blanc de zinc avec du bleu de cobalt (à droite).

La comparaison de certaines propriétés des attributs de l'apparence des peintures de blanc de plomb et de blanc de zinc met en évidence que les peintures de blanc de zinc manifestent une brillance plus importante et un ton plus blanc que le blanc de plomb, qualité qui permet notamment d'obtenir des peintures souvent plus vives et plus fraîches en mélange avec les pigments colorés. Il est très probable que cela soit une des raisons pour lesquelles Van Gogh mentionne que le blanc de zinc présente des avantages dans les mélanges (lettre 631 [1] et qu'il l'ait utilisé aussi couramment dans ses peintures, notamment semble-t-il dans les couches de surface comme nous l'avons constaté dans le chapitre 6 sur le corpus d'échantillons étudiés.
Nous avons ainsi mis en évidence deux avantages de la peinture de blanc de zinc par rapport à celle de blanc de plomb : la couleur et la clarté et, rappelons-le, une meilleure possibilité de peindre en empâtements.
Cependant, la peinture en empâtements, formée de couches épaisses de peinture, est plus sujette aux altérations mécaniques lors du séchage et du vieillissement de la peinture. Dans l'optique de la conservation des peintures, nous nous sommes ainsi intéressés dans la section suivante aux propriétés mécaniques des peintures de blanc de plomb et de blanc de zinc.

7.3 Propriétés mécaniques et évolution au cours du temps

L'altération mécanique des peintures est un des principaux phénomènes compromettant la bonne conservation des peintures. La caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux multicouches tels que la peinture est donc fondamentale. Les couches épaisses sont les plus sujettes aux altérations mécaniques [129]. Par conséquent, avec des peintures telles que celles de Van Gogh avec de forts empâtements, une meilleure connaissance du comportement mécanique paraît essentielle pour assurer leur conservation.
Dans le chapitre 2, nous avons présenté différentes études réalisées pour acquérir une meilleure connaissance du comportement mécanique des peintures dans le domaine du patrimoine culturel. Cependant, dans ce type d'études, il est nécessaire d'avoir accès à des échantillons de taille importante, chose rarement possible dans le cas de peintures anciennes d'art, ce qui conduit bien souvent à effectuer les études sur des échantillons de peintures éprouvettes. Le développement d'une technique permettant d'accéder à des informations sur le comportement mécanique des peintures à partir de microéchantillons nous a donc paru fondamental, afin de réaliser des études appliquées directement aux peintures anciennes d'art et de pouvoir évaluer les propriétés mécaniques des peintures utilisées par Van Gogh. Nous avons ainsi évalué, à partir de diverses coupes micrométriques, l'utilisation de la technique de nanoindentation appliquée à l'étude du comportement mécanique des peintures de Van Gogh [130].

Nous avons analysé dix coupes de peintures de Van Gogh, avec des couches à base de blanc de plomb et de blanc de zinc. Celles-ci ont été listées dans le tableau 4.7 du chapitre 4. Le protocole expérimental et la méthodologie ont été décrits dans le chapitre 5.
Nous avons également étudié deux coupes de peintures éprouvettes de blanc de plomb (Pb91) et de blanc de zinc (Zn84) à titre de comparaison. Les peintures ont été préparées à partir de pigments en poudre broyés dans de l'huile de lin, suivant le protocole décrit dans la section 4.1 du chapitre 4. Le minimum d'huile possible pour obtenir une pâte de peinture a été utilisé pour réaliser les formulations. Ainsi, la peinture de blanc de plomb (Pb91) est constituée de 91% massique de blanc de plomb, et la peinture de blanc de zinc (Zn84) de 84 % massique de blanc de zinc. Ceci correspond respectivement à un pourcentage volumique pigmentaire de 58 et 47 % dans le mélange pigment/huile. Les échantillons pour réaliser les coupes ont été prélevés sur les peintures éprouvettes cinq mois après leur préparation.

Nous allons tout d'abord présenter les résultats obtenus. Ensuite, nous discuterons les informations obtenues sur les propriétés mécaniques des peintures à base de blanc de plomb et de blanc de zinc. Enfin, nous mettrons en évidence l'intérêt de la technique de nanoindentation

pour le domaine de la restauration et de l'étude des peintures du patrimoine.

7.3.1 Présentation des résultats

Les mesures de nanoindentation que nous avons effectuées permettent d'accéder à deux types d'informations :

- des informations quantitatives relatives aux propriétés mécaniques du matériau : le module réduit (caractéristique de la réponse élastique) et la dureté (évaluation du caractère plastique). Ces grandeurs ont été introduites dans le chapitre 5.
- des informations qualitatives relatives à l'évolution du comportement mécanique du matériau en fonction du temps lorsqu'il est soumis à un palier de charge (évaluation du fluage).

Nous allons présenter successivement les résultats obtenus concernant ces deux aspects.

Module réduit et dureté mesurés dans les échantillons de peintures

Après les mesures de nanoindentation, les coupes ont été observées au microscope optique afin d'identifier la localisation des différents indents (figure 7.21). On notera qu'un simple polissage de la coupe permet de retrouver une surface dépourvue d'indents pour des analyses futures. Les valeurs de module réduit et dureté des indents situés au sein d'une même couche de peinture donnée sont utilisées pour calculer la réponse mécanique moyenne de la couche. Les indents à la limite de deux couches, ou séparés de la limite de la couche d'une distance inférieure à la largeur d'un indent, n'ont pas été pris en compte. Les valeurs moyennes du module réduit et de la dureté pour chaque couche de peinture étudiée sont présentées dans le tableau 7.6.

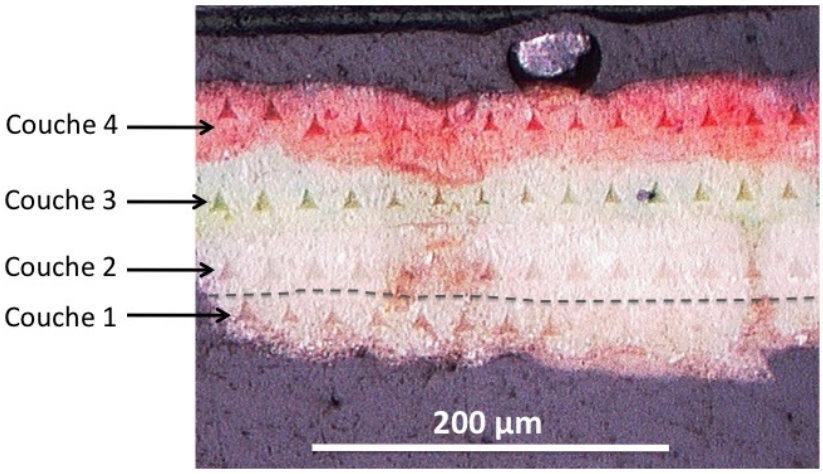


FIGURE 7.21 – Photographie au microscope optique de la coupe F756-10482 après les mesures de nanoindentation. La localisation des indents dans les quatre couches de peinture est bien visible.

TABLEAU 7.6 – Module réduit et dureté pour les différentes couches des coupes analysées par nanoindentation[1]. Pour chaque couche, la moyenne, la gamme et l'écart-type du module réduit et de la dureté (en GPa) sont présentés pour le nombre de tests de nanoindentation effectués. Les composés minéraux principaux constituant chaque couche sont indiqués par les sigles suivants : **Pb** (blanc de plomb), **Zn** (blanc de zinc), **BC** (bleu de cobalt), **BO** (bleu outremer), **CC** (carbonate de calcium), **L** (lithopone).

Echantillon	Couche	Pigments principaux	Nombre de tests	MODULE REDUIT (GPa) Gamme	Moyenne	Ecart type	DURETE (GPa) Gamme	Moyenne	Ecart type
Coupes de peintures de Van Gogh									
F398-17178	2	Zn	14	8,7-12,0	**10,4**	*1,0*	0,23-0,41	**0,33**	*0,05*
	3	Zn	14	9,9-12,4	**11,4**	*0,8*	0,25-0,41	**0,34**	*0,06*
	4	Zn	18	9,5-14,7	**10,9**	*1,4*	0,24-0,58	**0,36**	*0,09*
F398-17179	2	Zn, BO	18	3,2-8,6	**5,6**	*1,6*	0,03-0,13	**0,07**	*0,03*
F483-11888	1	Pb, CC	28	6,6-17,4	**12,0**	*2,5*	0,23-0,75	**0,38**	*0,10*
	2	Pb	14	6,3-15,0	**10,1**	*2,6*	0,10-0,44	**0,30**	*0,10*
F545-74bis	1	Pb	7	9,4-14,4	**13,1**	*1,6*	0,24-0,43	**0,35**	*0,06*
	2	Pb	9	8,9-11,9	**10,3**	*0,9*	0,21-0,35	**0,27**	*0,04*
	3	Pb	23	10,8-12,2	**11,6**	*0,4*	0,32-0,42	**0,36**	*0,02*
	4	1)Zn, 2)Pb	18	3,3-6,5	**4,6**	*0,7*	0,09-0,25	**0,17**	*0,04*
	5	Pb/Zn	20	4,5-7,1	**5,8**	*0,7*	0,19-0,33	**0,26**	*0,04*
F547-10873	1	Zn	36	2,7-12,0	**8,1**	*2,5*	0,06-0,44	**0,22**	*0,10*
F754-10536	1	Pb, CC	18	11,3-17,5	**13,6**	*1,6*	0,29-0,63	**0,41**	*0,09*
	2	Pb	10	10,1-13,6	**11,6**	*1,0*	0,34-0,64	**0,44**	*0,08*
	3	Zn, BC	15	4,6-9,0	**6,1**	*1,2*	0,14-0,46	**0,24**	*0,08*
F756-10482	1	Pb, CC	13	9,5-15,5	**12,0**	*1,9*	0,15-0,51	**0,35**	*0,10*
	2	Pb	29	8,8-16,4	**10,9**	*1,8*	0,08-0,55	**0,33**	*0,10*
	3	1)Pb, 2)Zn	31	4,5-14,9	**8,8**	*2,4*	0,01-0,44	**0,20**	*0,10*
	4	1)Zn, 2)Pb	21	4,1-7,6	**5,8**	*1,0*	0,10-0,30	**0,17**	*0,04*
F783-10479	1	Pb, CC	8	9,9-16,2	**13,3**	*1,9*	0,27-0,62	**0,40**	*0,13*
	2	Pb	9	8,8-15,3	**13,4**	*1,9*	0,21-0,68	**0,47**	*0,12*
	3	1) Zn/Pb 2)BC	9	5,0-8,2	**6,7**	*0,9*	0,13-0,26	**0,20**	*0,04*
F822-12112	1	Pb, CC	5	6,4-10,2	**8,3**	*1,4*	0,16-0,32	**0,23**	*0,07*
	2	Pb, L	6	4,9-7	**6,1**	*0,6*	0,09-0,16	**0,12**	*0,02*
P-10455	2	Zn	4	6,4-7,8	**6,9**	*0,5*	0,19-0,29	**0,23**	*0,04*
Echantillons éprouvettes									
Pb91	1	Pb	33	0,3-1,1	**0,5**	*0,2*	0,001-0,01	**0,006**	*0,003*
Zn84	1	Zn	22	1,1-2,8	**2,1**	*0,5*	0,02-0,08	**0,04**	*0,015*

[1] L'hétérogénéité et la faible taille des couches 1 de F398-17178 et de F398-17179 ne nous ont pas permis de les caractériser par nanoindentation.

On observe un important contraste entre les valeurs de module réduit et de dureté obtenues pour les différents échantillons étudiés.
Pour les coupes de peinture de Van Gogh, les modules réduits moyens sont compris entre 4,6 et 13,6 GPa, tandis que les duretés moyennes présentent des valeurs s'étalant entre 0,07 et 0,44 GPa. La reproductibilité des résultats paraît satisfaisante : les écarts-types sont dans quasiment tous les cas inférieurs à 2 GPa pour le module réduit et à 0,14 GPa pour la dureté. Seuls quelques cas manifestent un écart-type plus important pouvant aller jusqu'à 2,6 GPa pour le module réduit, dû à l'importante hétérogénéité des couches (couche 1 et 2 de F483-11888, couche 3 de F756-10482 et couche 1 de F547-10873).
On observe également des résultats contrastés entre les couches de peinture au sein d'une même coupe. La figure 7.22 représente l'évolution des valeurs moyennes du module réduit (en bleu) et de la dureté (en rouge) au sein des cinq couches qui composent la coupe F545-74bis : les trois premières couches ont un module réduit moyen (couches 1, 2 et 3 : 10,3-13,1 GPa) environ deux fois supérieur à celui des deux dernières (couches 4 et 5 : 4,6-5,8 GPa).

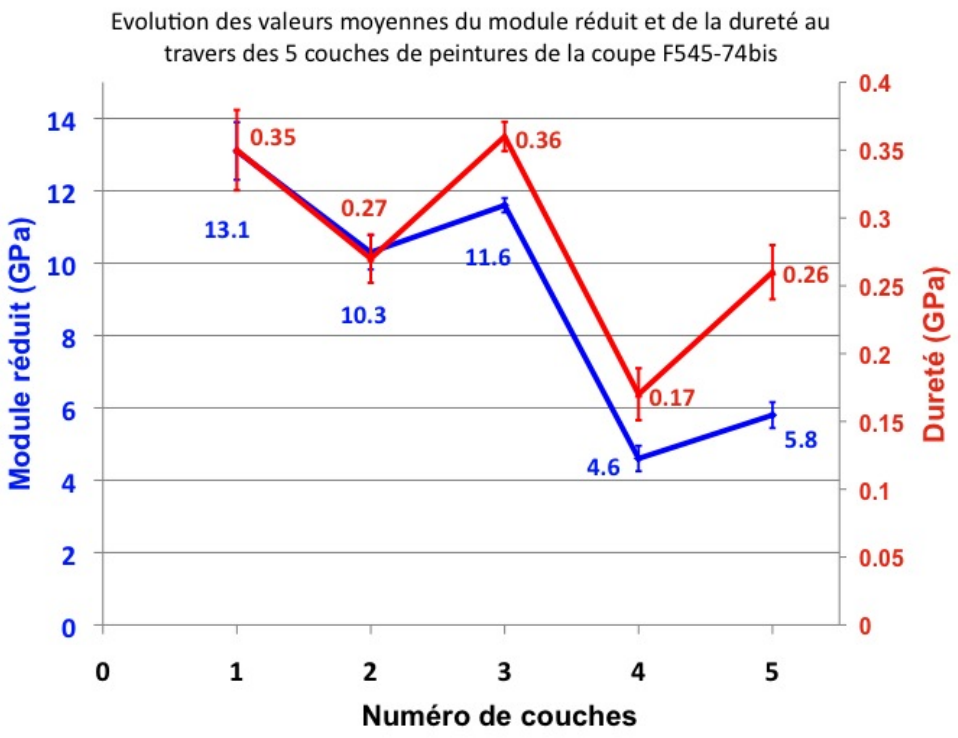


FIGURE 7.22 – Evolution des valeurs moyennes du module réduit (en bleu) et de la dureté (en rouge) au travers des cinq couches composant la coupe F545-74bis.

De plus, un très fort contraste est également observé entre les échantillons éprouvettes (module réduit moyen compris entre 0,5 et 2,1 GPa) et les échantillons de peinture de 120 ans de Van Gogh (module réduit moyen compris entre 4,6 et 13,6 GPa comme dit ci-dessus).

Evaluation du fluage dans les échantillons de peinture

Nous avons également mesuré par nanoindentation l'évolution, pendant une minute, de la pénétration de l'indent dans la surface de l'échantillon à charge constante (palier de charge). Cela permet de voir si le comportement mécanique de l'échantillon est dépendant du temps, mettant alors en évidence un phénomène de fluage. Nous avons réalisé ce type de mesures pour l'ensemble des échantillons étudiés par nanoindentation (échantillons de Van Gogh et de peintures éprouvettes), mais aussi à titre de comparaison sur deux coupes de peintures à base de blanc de plomb du XVeme siècle (échantillons prélevés sur *Vierge à l'enfant*, peint vers 1475, attribué à Botticelli, et sur une peinture datée de 1485). La figure 7.23 illustre la pénétration dans la surface en fonction du temps pendant le palier de charge. Nous avons représenté quatre exemples : la référence (silice), un échantillon de peinture ancienne de Van Gogh (couche 2 de F754-10536), un échantillon éprouvette (Pb91) et un échantillon de peinture du XVeme siècle (échantillon provenant du tableau attribué à Botticelli).

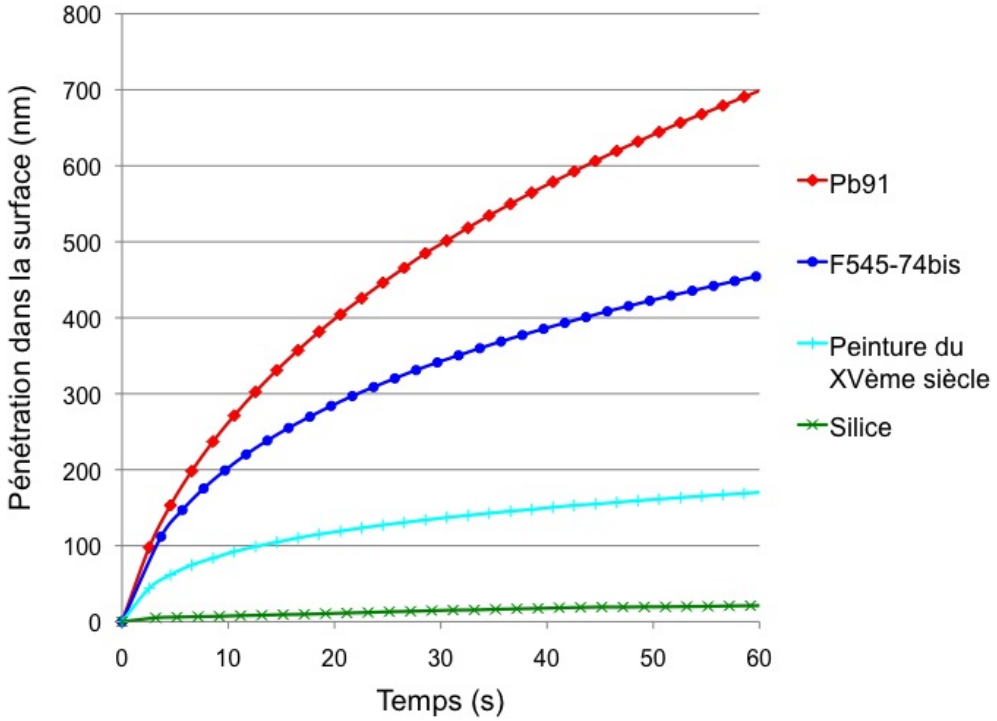


FIGURE 7.23 – Pénétration de la surface en fonction du temps pendant le palier de charge pour la référence (la silice, en vert), pour un échantillon de peinture ancienne de Van Gogh (couche 2 de F754-10536, en bleu), dans un échantillon éprouvette de peinture de blanc de plomb (Pb91, en rouge) et dans un échantillon de peinture de blanc de plomb du XVeme siècle (prélevé sur *Vierge à l'enfant*, peint vers 1475, attribué à Botticelli ; courbe en bleu turquoise). Dans le cas des trois échantillons de peinture, un phénomène de fluage est observé.

Tandis qu'un fluage négligeable est observé pour la silice (en vert), les échantillons éprouvettes (en rouge) manifestent un phénomène de fluage très important. Il est important de noter que les échantillons anciens de Van Gogh présentent également un phénomène de fluage d'une amplitude significative (en bleu). Cette réponse dépendante du temps est caractéristique de l'ensemble des couches de peinture ancienne de Van Gogh étudiées par nanoindendation. Il est même surprenant d'observer également la manifestation d'un phénomène de fluage d'amplitude non négligeable dans le cas des deux échantillons de peintures du XVeme siècle (en bleu turquoise). Ces résultats mettent en évidence que, malgré leur module réduit important, ces peintures ont toujours la capacité de fluer, même après avoir séché pendant plus d'un siècle et même pendant plusieurs siècles.

7.3.2 Discussion des propriétés mécaniques des peintures à base de blanc de zinc et de blanc de plomb

La large répartition observée des modules réduits et des duretés pour les différentes peintures étudiées est le résultat d'une combinaison complexe de facteurs, en relation avec la nature de la matrice, des pigments et de leur interaction. Ces différents facteurs sont difficiles à dissocier. On peut cependant mettre en avant que deux paramètres ont un impact important sur les propriétés mécaniques des peintures.
Tout d'abord, la peinture est un matériau qui se solidifie progressivement lors du processus de séchage qui, en fonction de son degré d'avancement, influence les propriétés mécaniques de la peinture.
D'autre part, la peinture est un matériau hybride, composé de pigments ou charges dispersés dans une matrice polymère (le liant). Ainsi, la proportion de pigments dans la matrice joue un rôle important sur les propriétés mécaniques de la peinture.
Ces deux paramètres sont eux-mêmes fortement dépendants de la nature du pigment, dont l'influence sur les propriétés mécaniques est reportée dans de nombreuses études [62, 66, 67, 72, 73]. En effet, en fonction de sa nature chimique et de sa taille, le pigment influence fortement :

- l'interaction avec le liant, et donc le processus de séchage.
- le taux de prise d'huile nécessaire pour préparer la peinture, c'est-à-dire la quantité d'huile nécessaire pour obtenir une pâte de peinture adéquate, et donc la proportion entre pigment et liant.

Nous allons mettre en évidence l'influence de ces paramètres dans les résultats obtenus pour nos échantillons.

Les résultats de module réduit obtenus pour les échantillons-éprouvettes sont en accord avec les valeurs de la littérature obtenues par des tests de traction sur des films de peintures. Par les deux techniques, les modules sont compris entre 0,3 et 2 GPa. On note également que l'échantillon de peinture éprouvette à base de blanc de zinc (Zn84) présente un module réduit bien plus élevé que celui à base de blanc de plomb (Pb91) (2,1 GPa pour Zn84 contre 0,5 GPa pour Pb91). Les peintures à base de blanc de zinc sont décrites comme étant très cassantes en comparaison des peintures à base d'autres pigments. En effet, Mecklenburg *et al* (2005) constate le caractère cassant et rigide des peintures à l'huile à base de blanc de zinc, avec un module d'Young très élevé (1,7 GPa), significativement plus élevé que celui des peintures à base de blanc de plomb (module d'Young de 0,3 GPa) [66]. Nos résultats de nanoindentation paraissent tout à fait cohérents avec ceux obtenus par les tests de traction.

Influence du vieillissement et du temps de séchage

On observe une différence très importante entre les modules réduits des échantillons éprouvettes et les échantillons anciens de Van Gogh. Si l'on compare par exemple l'échantillon éprouvette Pb91 à base de 91% de de blanc de plomb à une couche de peinture ancienne de blanc de plomb avec un pourcentage de pigment (par rapport au liant) similaire (de l'ordre de 88% pour la couche 1 de F545-74bis d'après les résultats PIXE-RBS), on observe que la peinture ancienne présente un module réduit de 13,1 GPa, tandis que la peinture éprouvette a un module réduit de 0,5 GPa. Une telle différence semble être notamment la conséquence du vieillissement de la peinture pendant de plus de 120 ans, consistant principalement en la réticulation de la matrice. Mecklenburg *et al* (2005) ont étudié l'impact du vieillissement sur 14 ans sur les propriétés mécaniques de films de peinture [66]. On n'observe pas de saturation de la réponse mécanique pendant cette longue période de vieillissement, rendant difficile l'extrapolation sur plusieurs siècles. Ces études ne mentionnent pas la concentration en pigment, ce qui limite la comparaison directe avec nos résultats sur les échantillons anciens. Cependant, on peut noter que, pour une peinture à l'huile de blanc de plomb de 14 ans, Mecklenburg *et al* (2005) obtiennent un module de l'ordre de grandeur de 0,5 GPa. Ceci, comparé à nos résultats sur les échantillons anciens, met en évidence à quel point le vieillissement de la peinture impacte les propriétés mécaniques à très long terme, bien au-delà d'une quinzaine d'années. L'étude de l'influence du vieillissement de la peinture sur le comportement mécanique semble ainsi nécessiter le recours à des échantillons de peintures anciennes, pour pouvoir l'étudier sur une échelle de temps suffisamment importante.

Influence de la proportion pigment/liant

Pour discuter du comportement mécanique au sein des différentes couches des échantillons anciens étudiés, nous avons tracé le module réduit en fonction du pourcentage massique de pigment par rapport au liant, pourcentage obtenu à partir des résultats PIXE-RBS présentés dans le chapitre 6 (figure 7.24).

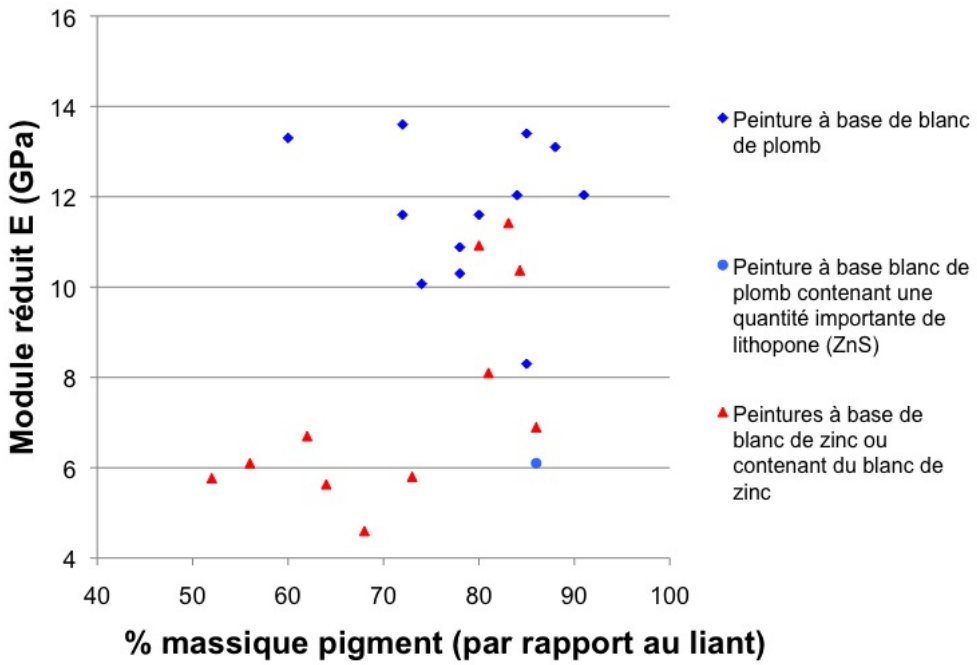


FIGURE 7.24 – Module réduit (en GPa) en fonction du pourcentage massique de pigment par rapport au liant, à partir des résultats de PIXE-RBS, pour chaque couche de peinture des échantillons anciens de Van Gogh. Les couches à base de blanc de plomb sont représentées en bleu, et celles à base de blanc de zinc ou contenant du blanc de zinc en rouge.

On observe globalement que les couches de peinture présentant les modules réduits les plus élevés sont celles avec une concentration massique pigmentaire importante. Ceci confirme le rôle important joué par la concentration de charges minérales au sein de la matrice organique. On observe que les couches à base de blanc de plomb ont dans l'ensemble un module réduit plus élevé (compris entre 6,1 et 13,6 GPa) que les couches à base de blanc de zinc ou contenant une quantité importante de blanc de zinc (compris entre 4,6 et 11,4 GPa) (tableau 7.6 et figure 7.24). Ceci s'explique ainsi en partie du fait que le blanc de plomb nécessite généralement une quantité plus faible d'huile pour formuler une pâte de peinture que le blanc de zinc, comme on peut le constater en consultant les taux de prise d'huile des deux pigments dans l'annexe C, ce qui

conduit alors généralement à une peinture avec une concentration pigmentaire plus importante.

Cependant, pour les peintures éprouvettes de constitution moderne, bien que la peinture Zn84 de blanc de zinc possède une fraction massique de pigment inférieure à celle de la peinture Pb91 de blanc de plomb, celle-ci présente un module réduit significativement plus élévé. Ceci semble donc mettre en évidence que la nature de l'interaction chimique du pigment avec le liant (degré de siccativité, capacité à activer la polymérisation et à former des savons) va être pendant les premières années de séchage le facteur prédominant affectant les propriétés mécaniques de la peinture, mais que sur le long terme après un important temps de séchage dont la durée est difficile à estimer, la concentration pigmentaire semble avoir une influence plus importante. Cela montre à nouveau qu'il est difficile d'estimer l'effet sur le comportement mécanique du processus de vieillissement des peintures, s'opérant sur des périodes très longues, à partir de peintures éprouvettes : des études à partir d'échantillons anciens semblent nécessaires.

Sur la base de nos échantillons-éprouvettes, nous avons ainsi observé sur le court terme (quelques mois) que les peintures de blanc de zinc se sont plus consolidées que les peintures de blanc de plomb. On notera que cet aspect, bien qu'apparaissant paradoxal de prime abord, n'est pas en contradiction avec le ressenti des peintres sur le "séchage" des peintures. Le fait que les peintres estiment que les peintures de blanc de zinc sèchent lentement est probablement le fruit, à nouveau, de la réactivité chimique importante du blanc de zinc, pouvant conduire à un séchage hétérogène des peintures de blanc de zinc. Celui-ci joue sans doute un rôle catalytique dans la réticulation de la peinture qui conduit à la formation très rapide d'un mince film à la surface et qui, en limitant la diffusion de l'oxygène dans la couche de peinture, ralentit le séchage de la couche sur le très court terme (quelques jours). En plus de l'aspect temps, l'épaisseur de la couche va également jouer un rôle fondamental sur la cinétique des réactions de diffusion et de réticulation. Nos mesures de nanoindentation ont été effectuées sur une échelle de temps différente, après cinq mois de séchage.

Phénomène de fluage

Il est important de souligner l'importance du phénomène de fluage mis en évidence dans la figure 7.23. Le fluage est la déformation d'un matériau lorsqu'il est soumis à une charge constante. En conséquence, si un matériau a la capacité de fluer à une température donnée, il est susceptible de pouvoir relaxer les contraintes auxquelles il est soumis en se déformant. En pratique, dans le contexte des peintures, la capacité de relaxation des contraintes est ainsi un procédé par lequel la formation de craquelures peut être évitée suite à une contrainte à laquelle aura été soumise une couche de peinture par le biais de son support par exemple ou des autres

couches de peintures qui l'entourent. Il est ainsi important de comprendre non seulement la réponse instantanée des couches de peintures, telle que leur module élastique, mais aussi la réponse mécanique au cours du temps, en fonction de paramètres du matériau peinture tels que la teneur en pigment par rapport au liant et tels que le vieillissement. La nanoindentation permet de fournir ce type d'informations. Cependant, les informations obtenues concernant le fluage à partir du type de mesures que nous avons effectuées sont qualitatives et n'offrent pas la possibilité de caractériser quantitativement le phénomène. Il serait cependant très intéressant à l'avenir d'essayer de développer un protocole permettant d'accéder à une caractérisation quantitative.

Nous avons donc pu observer deux aspects ayant une influence importante sur le comportement mécanique des peintures : la proportion de charges minérales dans la matrice organique et les réactions chimiques qui s'opèrent lors du séchage et du vieillissement de la peinture. Ces deux facteurs sont eux-mêmes fortement dépendants de la nature du pigment, influençant alors de manière importante les propriétés mécaniques. Les peintures de blanc de zinc forment ainsi rapidement un film rigide et cassant, tandis que les peintures de blanc de plomb voient l'augmentation plus progressive de leur module. On observe dans le cas des peintures de Van Gogh, qu'après un processus de séchage et d'un vieillissement naturel de plus de 120 ans, les peintures de blanc de plomb ont un module globablement plus élévé que les peintures de blanc de zinc. Cette différence semble être notamment le résultat des taux de prise d'huile respectifs des deux pigments. Nous avons pu observer que les peintures étudiées, même après plusieurs siècles, manifestent toujours la capacité de relaxer les contraintes.

7.3.3 Intérêt de la technique pour le domaine de la peinture

Nous avons exploré le potentiel de la nanoindentation dans le cadre de l'étude des peintures de Van Gogh. Cette méthode locale permet de caractériser les propriétés mécaniques des peintures à partir d'échantillons micrométriques. Ceci ouvre la possibilité d'étudier des matériaux issus de peintures anciennes précieuses, sur lesquelles on ne peut se permettre de prélever des échantillons de grande taille pour réaliser des essais de tractions (cf section 2.4).
Les résultats obtenus par cette technique sur les échantillons éprouvettes sont tout à fait cohérents avec ceux obtenus par les essais de traction.
La méthode de nanoindentation permet de caractériser le module réduit et la dureté couche par couche d'une peinture multicouche, ce qui offre une meilleure compréhension du système. Cette technique, sensible à la variation des modules d'une couche à l'autre, apparaît donc tout à fait adaptée à la caractérisation de ce type d'échantillons.

Le contraste entre les résultats obtenus sur les échantillons anciens de Van Gogh et sur les échantillons-éprouvettes a souligné la difficulté d'extrapoler à partir d'échantillons-éprouvettes modernes l'effet du vieillissement de la peinture sur ses propriétés mécaniques à des échelles de temps suffisamment importantes pour qu'elles soient significatives. Il semble donc nécessaire pour approfondir l'effet de cet aspect de réaliser des études sur des échantillons anciens. Les centres de recherche sur les peintures du patrimoine possèdent souvent une collection importante de microéchantillons prélevés au fil du temps sur des tableaux pour leur restauration ou leur expertise. Dans ce contexte, la nanoindentation pourrait permettre d'évaluer l'impact de nombreux paramètres pour avoir une meilleure compréhension du comportement mécanique des peintures et de son évolution au cours de longues périodes de temps.
De manière plus générale, on peut imaginer bon nombre d'applications pour la nanoindentation dans le domaine de la recherche et de la restauration des peintures du patrimoine. Le comportement de fluage observé dans les peintures anciennes de Van Gogh met en évidence la capacité à relaxer les contraintes, ce qui est une indication intéressante pour la restauration. Dans cette optique, le développement d'un protocole pour caractériser quantitativement le phénomène de fluage s'avèrerait très utile. De plus, les informations fournies par les études de nanoindentation peuvent fournir la possibilité de choisir des matériaux aux propriétés mécaniques similaires (module réduit, dureté) pour restaurer les lacunes. De même, cela peut aider, pour une peinture donnée, à définir les propriétés les plus adéquates pour le choix de matériaux de consolidation en restauration. Avant de réaliser des traitements de conservation à base de solvants, la nanoindentation peut également offrir la possibilité de tester directement sur un microéchantillon l'effet des solvants sur les propriétés mécaniques. Enfin, si on arrive à atteindre une meilleure compréhension du comportement mécanique des peintures au cours du temps en fonction des processus de séchage et de vieillissement pour un pigment donné, dans le cadre d'études diverses sur les propriétés des peintures à partir d'échantillons éprouvettes, la nanoindentation pourrait être utilisée comme un outil pour caractériser le taux de séchage des peintures éprouvettes, et également être un critère pour s'assurer de la validité des vieillissements accélérés effectués.

7.4 Altérations chimiques de la matière picturale

Quinze coupes de peinture (constituées au total de 33 couches de peinture à base de blanc de plomb et/ou de blanc de zinc) ont été analysées par SR-FTIR dans le but d'étudier l'altération chimique des peintures de blanc de plomb et de blanc de zinc. En effet, ces deux pigments sont reconnus pour avoir tendance à former des savons métalliques avec les acides gras de l'huile [24, 25, 107]. Les échantillons ont été sélectionnés afin d'analyser à la fois des couches de peinture à base de l'un ou l'autre des deux pigments blancs, mais aussi des deux pigments blancs en mélange. On soulignera que le corpus d'échantillons étudiés a été constitué pour des études antérieures, et que les prélèvements n'ont donc pas été sélectionnés dans des zones présentant a priori des manifestations extérieures d'une altération de la matière picturale (par exemple des protusions ou une transparence accrue de peinture). Dans le cas de seulement 5 couches sur le total des 33 couches, des agrégats suggérant la présence probable de savons métalliques ont été observés au microscope optique et au MEB-EDX. En dehors de ces quelques agrégats pour certaines couches, rien ne laissait supposer que des savons métalliques puissent être présents dans les autres couches étudiées.
Dans un premier temps, nous allons présenter une illustration de l'extraction des informations issues des analyses SR-FTIR, puis, dans un deuxième temps, nous allons explorer si des savons métalliques ont été détectés dans les différentes couches des échantillons étudiés. On terminera enfin par une remarque concernant les altérations de la matière picturale induites par les analyses par faisceaux d'ions et par rayonnement synchrotron que nous avons pu constatées sur certains échantillons.

7.4.1 Extraction des informations issues des analyses SR-FTIR

Les conditions expérimentales des analyses SR-FTIR sont décrites dans le chapitre 5.
A partir des données FTIR, des cartographies RGB ont été représentées avec le logiciel PyMCA [87] en attribuant les couleurs rouge, bleu et vert à des régions spectrales d'intérêt (ROI) adaptées pour chacun des échantillons afin de différencier les zones ou couches composant les échantillons. Les analyses correspondant à une même zone ont été regroupées afin d'obtenir un spectre infrarouge moyen pour chaque région pour en étudier les caractéristiques.
La figure 7.25 présente une illustration de cette étape pour la coupe F527-1 composée de toile, d'une couche de préparation blanc cassé à base de blanc de plomb (couche 1) et d'une couche de matière picturale bleu turquoise contenant du bleu de Prusse (couche 2). Le choix des ROI centrées autour de 3535 cm^{-1} caractéristique de l'hydrocérusite (en bleu), autour de 2090 cm^{-1} caractéristique du bleu de Prusse (en rouge) et autour de 1640 cm^{-1} correspondant à une bande

de la cellulose composant la toile (en vert) permet d'identifier la localisation des différentes zones composant l'échantillon. Nous avons effectué ce travail pour l'ensemble des 15 coupes étudiées en SR-FTIR afin d'obtenir les spectres infrarouges moyens pour chaque couche de peinture.

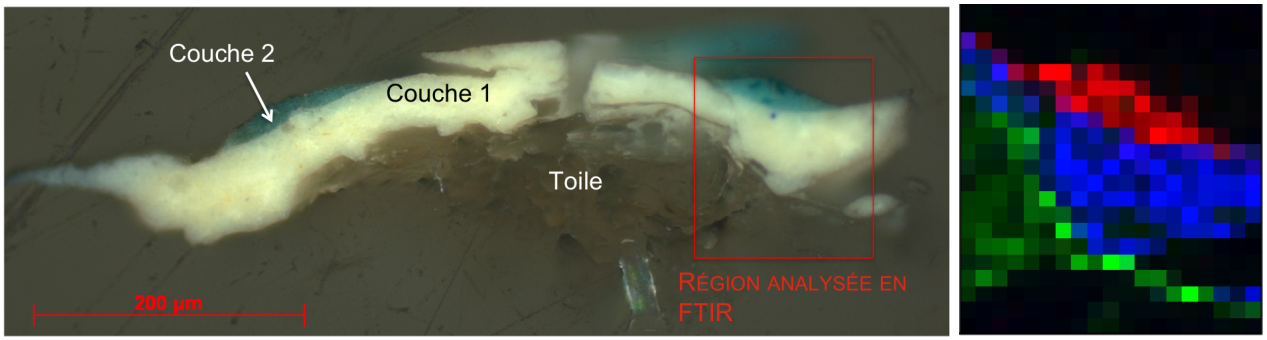


FIGURE 7.25 – a) Photographie au microscope optique de l'échantillon F527-1 (à gauche), composé d'un fragment de toile marron, d'une couche blanc cassé de préparation (couche 1) et d'une couche bleu turquoise de matière picturale (couche 2). La région analysée en FTIR est indiquée par un rectangle rouge ; b) Cartographie RGB de la région analysée en FTIR : le vert correspond à la ROI 1670-1615 cm^{-1} (bande de la cellulose), le bleu à la ROI 3395-3323 cm^{-1} (bande caractéristique de l'hydrocérusite) et le rouge à la ROI 2116-2076 cm^{-1} (bande caractéristique du bleu de Prusse), permettant d'identifier la localisation de la toile (en vert) et des deux couches (couche 1 en bleu et couche 2 en rouge).

7.4.2 Présence de savons métalliques

Nous avons comparé les spectres infrarouges moyens obtenus pour chaque couche de peinture à base de blanc de plomb et/ou de blanc de zinc analysée par SR-FTIR afin d'étudier la présence de savons métalliques.

Résultats

La figure 7.26 montre un exemple des spectres infrarouges moyens obtenus pour une couche à base de blanc de plomb (couche 1 de la coupe F627-10473, en bleu) et une couche à base de blanc de zinc (couche 2 de F527-1, en rouge).
Les bandes vers 2850 et 2920 cm^{-1} de vibrations d'élongation C-H des CH_2 (respectivement symétrique et antisymétrique) et la bande vers 1730 cm^{-1} de vibration d'élongation C=O des esters (figure 7.26) permettent de confirmer la présence d'un liant à base d'huile dans l'ensemble des couches de peinture étudiées par cette technique [82].
Dans toutes les couches contenant du blanc de plomb, les spectres présentent une bande large

vers 1390 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation C-O des carbonates CO_3 et une bande vers 3535 cm^{-1}, correspondant à la vibration d'élongation du O-H de l'hydrocérusite. On observe également dans certains cas une bande fine à 836 cm^{-1}, correspondant à la vibration de déformation d'angle de la cérusite et caractéristique de sa présence. Cependant la présence de cette bande est difficile à identifier car elle se situe dans une zone généralement très bruitée pour l'ensemble de nos spectres. Dans les couches à base de blanc de zinc, nous n'observons pas de bandes caractérisant la présence d'oxyde de zinc dans le domaine spectral dans lequel nous avons travaillé.

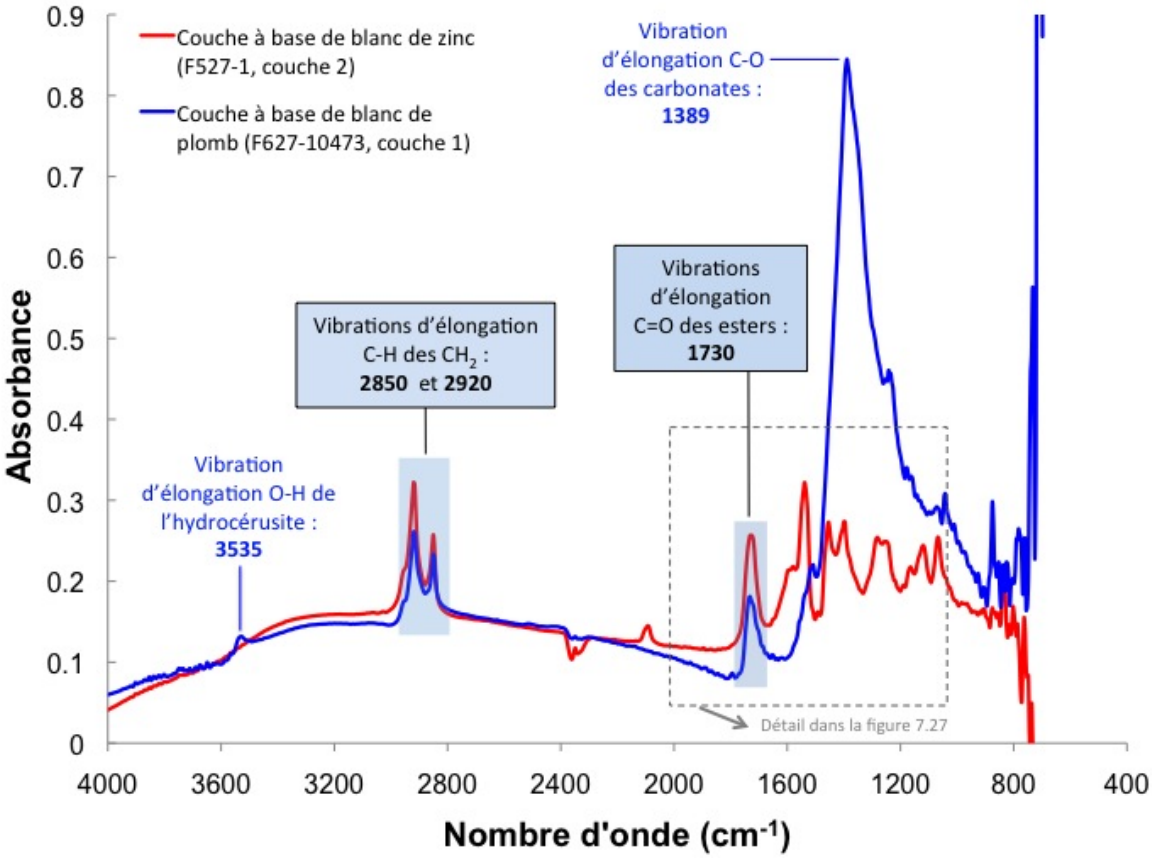


FIGURE 7.26 – Spectres infrarouges moyens d'une couche de peinture à base de blanc de plomb (couche 1 de la coupe F627-10473) (en bleu) et d'une couche de peinture à base de blanc de zinc (couche 2 de F527-1) (en rouge). La zone comprise dans le rectangle gris en pointillé est détaillée dans la figure 7.27.

Nous nous sommes intéressés à la présence de savons métalliques dans les différentes couches. Les carboxylates métalliques présentent des vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique situées entre 1590 et 1400 cm^{-1}. En fonction du type de cation métallique, la position de ces

vibrations vont être différentes. Notamment, la position du pic de la vibration d'élongation antisymétrique des carboxylates permet de distinguer les différents cations impliqués dans la formation de savons : elle se situe généralement vers 1513 cm^{-1} pour les carboxylates de plomb, vers 1540 cm^{-1} pour les carboxylates de zinc et vers 1585 cm^{-1} pour les carboxylates de cuivre. Cependant, on notera que la position de la vibration d'élongation antisymétrique des carboxylates de plomb peut présenter une variation assez importante par rapport à la valeur mentionnée de 1513 cm^{-1} [44].
Nous avons détecté la présence de carboxylates de plomb et de zinc dans les coupes de peinture que nous avons étudiées (tableau 7.7). Par exemple, on observe ainsi dans la figure 7.27 , détail de la figure 7.26, entre 1000 et 2000 cm^{-1}, la présence de savons de zinc dans la couche 2 à base de blanc de zinc de F527-1 (spectre rouge : bande à 1400 et à 1539 cm^{-1}) et de savons de plomb dans la couche 1 à base de blanc de plomb de F627-10473 (spectre bleu : bande à 1508 cm^{-1}). On observe que, pour les couches contenant des carbonates, telles que la couche 1 de F627-10473, la présence de la large bande de vibration des carbonates vers 1400 cm^{-1} se trouve dans le même domaine spectral que les bandes de vibrations des carboxylates et rend souvent difficile leur identification (figure 7.27).

Les résultats concernant la présence des savons métalliques pour les 15 coupes de peinture sont consignés dans le tableau 7.7. Seuls les résultats pour les couches à base de blanc de plomb et/ou de blanc de zinc sont présentés (33 couches). On notera que parmi les 33 couches que nous souhaitions analyser par SR-FTIR, nous n'avons pas pu obtenir d'informations sur trois couches (couches 1 de F398-17178 et de F754-10536, et couche 5 de F545-74bis), à cause du décalage important entre la région sélectionnée pour l'analyse et celle qui est effectivement analysée. Les résultats présentés concernent donc 30 couches de peinture. Les échantillons sont classés en fonction des pigments blanc principaux qui composent leur(s) couche(s) : les échantillons comprenant des couches à base de blanc de plomb (6 échantillons), ceux comprenant des couches à base de blanc de zinc (3 échantillons) et ceux comprenant des couches à base de blanc de plomb et/ou de zinc (6 échantillons). Pour chaque couche, les pigments et charges principaux sont indiqués. Il est à noter que dix couches à base de blanc de plomb contiennent du zinc sous forme de lithopone ($xBaSO_4$. $yZnS$), présente en tant que composé secondaire. Ceci est signalé par un astérisque (*) dans le tableau 7.7.

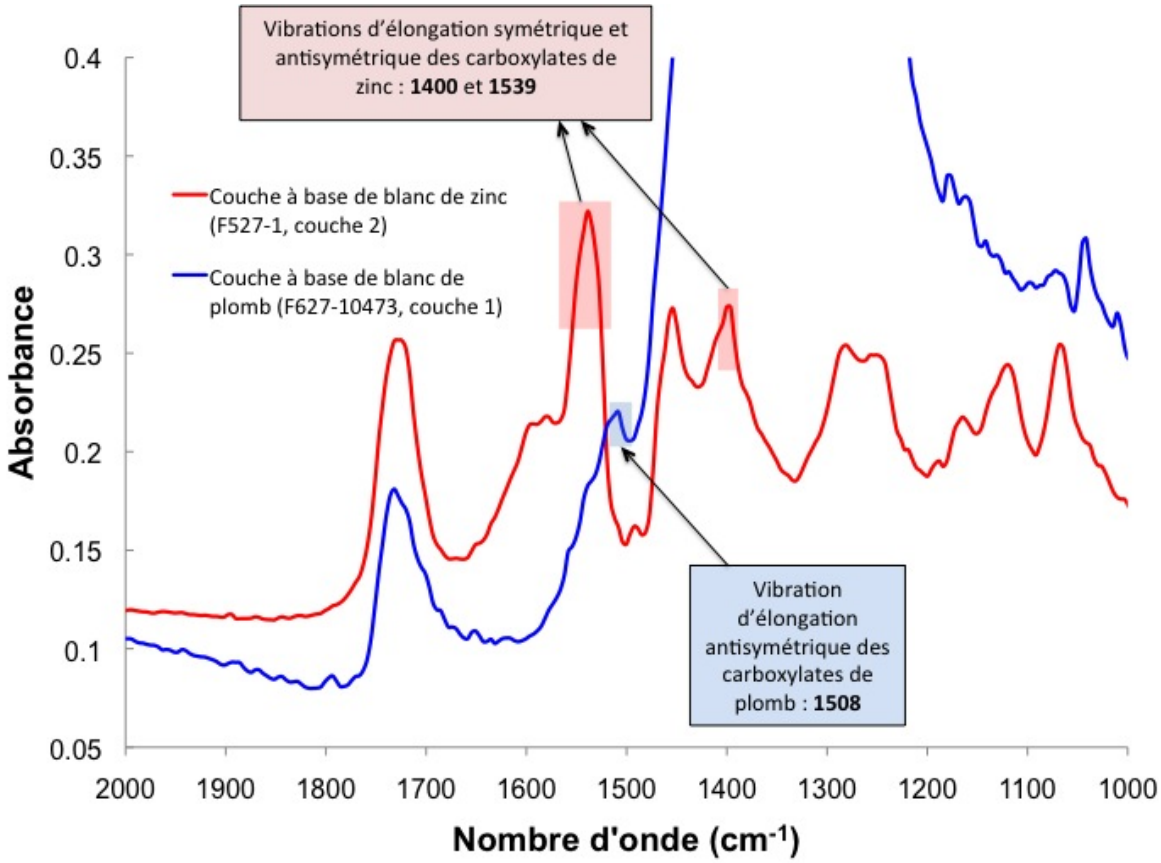


FIGURE 7.27 – Détail de la figure 7.26 dans le domaine de vibration des carboxylates métalliques : spectres infrarouges moyens entre 1000 et 2000 cm^{-1} d'une couche de peinture à base de blanc de plomb (couche 1 de la coupe F627-10473) (en bleu) et d'une couche de peinture à base de blanc de zinc (couche 2 de F527-1) (en rouge). On observe la présence de la bande de vibration d'élongation antisymétrique des carboxylates de plomb à 1508 cm^{-1} (spectre bleu) , indiquant la présence de savons de plomb dans la couche 1 de F627-10473, tandis que la présence des bandes de vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique à 1400 et 1539 cm^{-1} (spectre rouge) met en évidence la présence de savons de zinc dans la couche 2 de F527-1.

TABLEAU 7.7 – Détection de la présence de savons métalliques dans les couches à base de blanc de plomb et de blanc de zinc composant les 15 coupes de peinture analysées en SR-FTIR. Les pigments et charges principaux composant chaque couche sont indiqués. Un astérisque (*) signale la présence de lithopone ($xBaSO_4$. yZnS) en tant que composé secondaire.

Coupe	Couche	Pigments et charges principaux	Savon de plomb	Savon de zinc
Echantillons avec des couches de peinture à base de blanc de plomb				
F363-79	2	Blanc de plomb	**oui**	
F627-10473	1	Blanc de plomb	**oui**	
F686-11889	1	Blanc de plomb*	possible	possible
F783-10603	1	Blanc de plomb, carbonate de calcium*	possible	possible
	2	Blanc de plomb*	**oui**	
F822-12112	1	Blanc de plomb, carbonate de calcium*	possible	
	2	Blanc de plomb, lithopone		**oui**
S274-4	1	Blanc de plomb	**oui**	
Echantillons avec des couches de peinture à base de blanc de zinc				
F398-17178	2	Blanc de zinc		**oui**
	3	Blanc de zinc		**oui**
	4	Blanc de zinc		**oui**
F547-10873	1	Blanc de zinc		**oui**
P-10442	1	Blanc de zinc		**oui**
Echantillons avec des couches à base de blanc de plomb et/ou de blanc de zinc				
F238-11885	1	Blanc de plomb	**oui**	
	2	Blanc de zinc/blanc de plomb		**oui**
F527-1	1	Blanc de plomb*		
	2	Blanc de zinc, bleu de Prusse		**oui**
F545-74bis	1	Blanc de plomb	probable	
	2	Blanc de plomb	**oui**	
	3	Blanc de plomb	**oui**	
	4	1) Blanc de zinc, 2) blanc de plomb		**oui**
F670-2	1	Blanc de plomb, carbonate de calcium*		
	2	Blanc de plomb*	possible	**oui**
	3	Blanc de zinc		**oui**
F754-10536	2	Blanc de plomb*		**oui**
	3	1) Blanc de zinc, bleu de cobalt, 2) blanc de plomb		**oui**
F756-10482	1	Blanc de plomb, carbonate de calcium*	probable	
	2	Blanc de plomb*		**oui**
	3	1) Blanc de plomb, 2) blanc de zinc		**oui**
	4	1) Blanc de zinc, 2) blanc de plomb		**oui**

Des savons de plomb ont été clairement détectés dans sept couches : la couche 2 de F363-79 (bande à 1520 cm^{-1}), la couche 1 de F627-10473 (bande à 1519 cm^{-1}), la couche 2 de F783-10603 (bande à 1520 cm^{-1}), la couche 1 de S274-4 (bande à 1510 cm^{-1}), la couche 1 de F238-11885 (bande 1511 cm^{-1}) et les couches 2 et 3 de F545-74bis (bande à 1523 cm^{-1}). Il est probable que des savons de plomb soient également présents dans la couche 1 de F545-74bis et dans la couche 1 de F756-10482 (épaulement à 1520 cm^{-1}). Enfin, il est possible que des savons de plomb soient présents dans quatre couches pour lesquelles on observe un léger épaulement vers 1520 cm^{-1}, mais dont la position exacte est difficile à déterminer : la couche 1 de F686-11889, les couches 1 de F783-10603 et de F822-12112, et la couche 2 de F670-1.
La présence de savons de zinc a été clairement détectée dans 16 couches de peinture : d'une part, sept couches ne contenant pas de carbonates dont les spectres présentent des bandes vers 1400 et 1540 cm^{-1} (les couches 2, 3 et 4 de F398-17178, la couche 1 de P-10442 et de F547-10873, la couche 2 de F527-1 et la couche 3 de F670-1) ; d'autre part, neuf couches contenant des carbonates où l'on observe seulement la bande de vibration d'élongation antisymétrique vers 1540 cm^{-1} à cause de la présence de la large bande des carbonates vers 1400 cm^{-1} (les couches 2 de F822-12112, de F238-11885 et de F670-1, les couches 2 et 3 de F754-10536, la couche 4 de F545-74bis et les couches 2, 3 et 4 de F756-10482). Il est possible que des savons de zinc soit également présents dans la couche 1 de F686-11889 et dans la couche 1 de F783-10603, pour lesquelles une bande semble être présente vers 1542 cm^{-1}.
La présence de savons métalliques sous forme d'agrégats dans certaines couches a également pu être mise en évidence en positionnant une zone d'intérêt autour de la bande de vibration d'élongation antisymétrique du carboxylate de zinc (vers 1540 cm^{-1}) ou autour de celle du carboxylate de plomb (vers 1510 cm^{-1}) (figure 7.28.a). Ainsi, on détecte la présence d'un agrégat dans la couche 1 de F547-10873, la couche 2 de F754-10536, la couche 3 de F670-1, ainsi que de plusieurs agrégats dans quatre couches (couche 1 de F547-10873 et de P-10442, couche 3 de F754-10536 et couche 4 de F756-10482) qui s'avèrent être des savons de zinc (bandes à 1400 et 1538 cm^{-1}). Certains de ces agrégats avaient déjà pu être observés au microscope optique et au MEB-EDX. Enfin, on détecte, au niveau d'un large grain de blanc de plomb dans la couche 1 de F627-10473, la présence localisée de savon de plomb (bande à 1511 cm^{-1}), qui semble mettre en évidence l'altération partielle du grain de blanc de plomb en carboxylate de plomb.

Discussion

Nous avons analysé par SR-FTIR 30 couches de peinture : 19 couches à base de blanc de plomb, 10 couches à base de blanc de zinc et 1 couche composée de blanc de plomb et de blanc de zinc comme pigments principaux (tableau 7.8).

TABLEAU 7.8 – Bilan sur le type de savons métalliques détectés dans les 30 couches des 15 coupes de peinture analysées en SR-FTIR en fonction du pigment blanc principal composant la couche de peinture et de la présence de zinc (dans les couches de blanc de plomb) ou de plomb (dans les couches de blanc de zinc) issus de la présence de pigment ou charge secondaire (respectivement le blanc de zinc et/ou le lithopone d'une part ou le blanc de plomb d'autre part).

		Nombre de couches présentant des :	
		savons de plomb	**savons de zinc**
Couches de peinture à base de blanc de plomb (19 couches)			
Couches ne contenant pas de zinc	7 couches	6 à 7	0
Couches contenant du zinc issu de pigment ou charge secondaire (blanc de zinc ou lithopone)	12 couches	1 à 6	5 à 7
Couches de peinture à base de blanc de zinc (10 couches)			
Couches ne contenant pas de plomb	7 couches	0	7
Couches contenant du plomb issu de blanc de plomb présent en tant que pigment secondaire	3 couches	0	3
Couche à base de blanc de plomb et de blanc de zinc (1 couche)			
Couche contenant du blanc de plomb et du blanc de zinc en tant que pigments principaux	1 couche	0	1

Parmi les 19 couches où le blanc de plomb est le pigment principal, 7 couches ne contiennent pas de zinc, 12 couches contiennent du zinc issu de blanc de zinc ou de lithopone présent en tant que composé secondaire (couches marquées d'un astérisque dans le tableau 7.7). On observe alors que des savons de plomb ont été détectés dans toutes les couches à base de blanc de plomb ne contenant pas de zinc, exception faite de la couche 1 de F545-74bis où la présence de savons de plomb semble seulement possible. Dans les 12 couches à base de blanc de plomb contenant du zinc, nous avons détecté des savons de plomb dans une seule couche avec certitude (couche 2 de F783-10603), et potentiellement dans cinq autres couches (couches 1 de F783-10603, de F686-11889, de F756-10482 et de F822-12112, couche 2 de F670-1), tandis que des savons de

zinc ont été détectés sans ambiguité dans 5 de ces 12 couches (couches 2 de F822-12112, de F670-1, de F754-10536, couches 2 et 3 de F756-10482), voire potentiellement également dans deux autres couches (couches 1 de F783-10603 et de F686-11889). Dans le cas de la couche 2 de F822-12112, constituée majoritairement de blanc de plomb et de lithopone, la détection de savons de zinc ne parait donc pas très étonnante. Par contre, dans le cas des quatre autres couches, le lithopone est présent en quantité peu importante par rapport au blanc de plomb, qui est le composé largement majoritaire. Il est donc intéressant de noter que, sur la base restreinte des échantillons que nous avons étudiés, on observe la formation de savons de zinc dans une matrice riche en carbonate de plomb. Plus particulièrement, dans le cas de la couche 2 de F754-10536 et des couches 2 et 3 de F756-10482, la formation de savons de zinc semble avoir été privilégiée par rapport à la formation de savons de plomb.
Parmi les 10 couches à base de blanc de zinc, sept couches ne comportent pas de plomb, tandis que trois couches comportent du plomb issu de blanc de plomb présent en tant que pigment secondaire (tableau 7.8). Pour l'ensemble de ces 10 couches à base de blanc de zinc, des savons de zinc ont été détectés. Dans les trois couches à base de blanc de zinc comportant du plomb (couche 2 de F527-1, couche 3 de F754-10536 et couches 4 de F545-74bis et de F756-10482), nous n'avons pas détecté la présence de savons de plomb.
De même, pour la couche comportant à la fois du blanc de plomb et du blanc de zinc comme pigments principaux (couche 2 de F238-11885), seuls des savons de zinc ont été détectés (tableau 7.8).

La taille limitée du corpus d'échantillons n'offre pas la possibilité de tirer avec certitude des conclusions générales. Cependant, à partir de l'ensemble des résultats obtenus pour ce corpus de coupes, on observe certaines tendances qu'il est intéressant de souligner.
Tout d'abord, parmi les 30 couches étudiées, des savons métalliques ont été détectés ou suspectés presque dans toutes les couches. Ceci représente donc une proportion considérable de couches comportant des savons métalliques, d'autant que les échantillons n'ont pas été à l'origine prélevés dans le but d'étudier les savons métalliques, et ne proviennent pas a priori de zones présentant des protusions ou une transparence particulière. Nous avions détecté au préalable au microscope optique et au MEB-EDX des agrégats suggérant la présence de savons métalliques dans seulement cinq couches sur les 30 analysées. Les savons métalliques que nous avons observés sont dans certains cas sous forme de gros agrégats (6 couches), mais dans la majorité des cas, ils semblent dispersés dans l'ensemble de la couche. Cela semble indiquer, dans le cadre de notre corpus, qu'il est fréquent que des savons métalliques se forment dans les peintures de blanc de plomb et de blanc de zinc, même si aucune altération visible n'est observée sur le tableau ou sur la coupe. Le blanc de plomb et le blanc de zinc sont en effet réputés pour former

des savons métalliques avec les acides gras de l'huile [24, 25, 107].
D'autre part, des savons de zinc ont été détectés dans toutes les couches à base de blanc de zinc. Ceci semble ainsi mettre en évidence que les savons de zinc ont tendance à se former très fréquemment dans les couches de blanc de zinc.
Enfin, dans la couche à base à la fois de blanc de zinc et de blanc de plomb, on observe la formation de savons de zinc, tandis qu'on ne détecte pas de savons de plomb. Dans certaines couches à base de blanc de plomb contenant une quantité minoritaire de zinc, des savons de zinc ont également été détectés, ce qui n'est pas le cas des savons de plomb. Par contre, dans le cas de couche à base de blanc de plomb, en l'absence de zinc, il semble que des savons de plomb aient tendance à se former.
Ces observations mettent en lumière, dans le cadre restreint de notre corpus d'échantillons, la tendance des savons de zinc, même lorsque le zinc est en faible proportion, à se former de manière privilégiée par rapport aux savons de plomb. Cela suggère une réactivité chimique plus importante des oxydes de zinc et des sulfures de zinc vis-à-vis des acides gras de l'huile par rapport aux carbonates de plomb.
Il faut bien sûr garder en tête que ces observations sont très locales (résultats issus d'une zone très réduite pour chacune des couches - au maximum de la taille de l'échantillon), donc pas forcément représentative de l'ensemble de la couche. Cependant Shimadzu *et al* (2008) observent également dans leur étude sur une peinture de la fin du XIXeme siècle une formation préférentielle des savons de zinc par rapport aux savons de plomb [131]. Keune (2005) constate elle aussi la formation de savons de zinc dans un échantillon d'une peinture de Van Gogh, alors que le blanc de plomb, pourtant également présent dans l'échantillon, n'a pas réagi, suggérant là encore une réactivité plus importante du blanc de zinc vis à vis des acides gras [43].

7.4.3 Remarque : altérations de la peinture induites par les analyses par faisceaux d'ions et les analyses SR-XRF/XRD

Dans certains cas, des mesures de nanoindentation et/ou de SR-FTIR ont été effectuées dans des zones qui ont subies des analyes SR-XRF/XRD ou PIXE-RBS, identifiables par le changement de coloration plus ou moins important induit par ces analyses (on devine par exemple une zone rectangulaire de coloration différente (zone d'analyse SR-XRF/XRD) traversant la stratigraphie de la couche au centre de la figure 7.21). Nous n'avons bien sûr pas pris en compte les résultats des analyses effectuées dans ces zones. Mais nous avons pu observer dans certains cas, par nanoindentation et/ou SR-FTIR, d'importantes différences, qu'il est intéressant de commenter, entre les zones d'analyses (SR-XRF/XRD ou PIXE-RBS) et le reste de la couche.

Effet des analyses PIXE-RBS

Nous avons analysé par SR-FTIR les zones d'analyse PIXE-RBS pour quatre échantillons (coupes F754-10536, F783-10603, F822-12112 et F547-10873). Il est intéressant de remarquer qu'on observe des différences entre le spectre infrarouge de la zone analysée par faisceaux d'ions et celui du reste de la couche (zone non analysée par faisceaux d'ions) (figure 7.28). Les mêmes différences sont observées pour l'ensemble des couches des quatre coupes, que celles-ci soient à base de blanc de plomb ou de blanc de zinc.

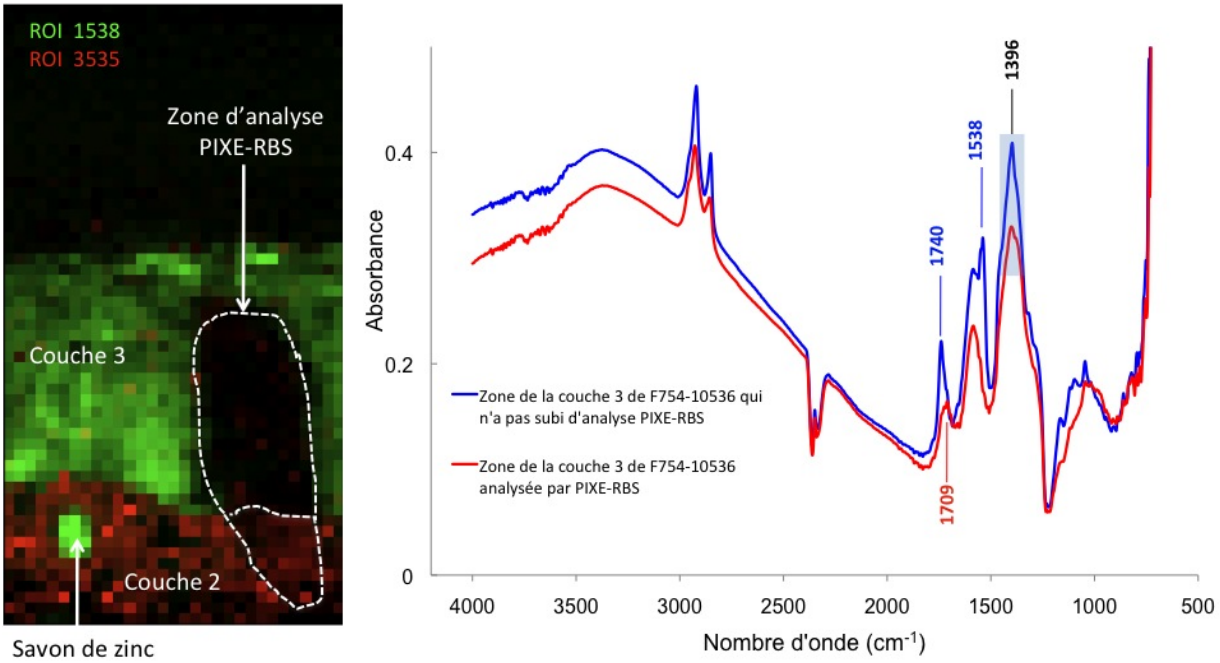


FIGURE 7.28 – a) Cartographie RGB de la région analyée en FTIR de la coupe F754-10536 (à gauche) : le rouge correspond au ROI 3560-3518 cm^{-1} (centré autour de la bande caractéristique de la présence d'hydrocérusite à 3535 cm^{-1}) et le vert au ROI 1555-1525 cm^{-1} (centré autour de la bande de vibration d'élongation antisymétrique des carboxylates de zinc à 1538 cm^{-1}), permettant d'identifier la localisation de la couche 2 à base de blanc de plomb (en rouge), de la couche 3 à base de blanc de zinc (en vert) et de la zone analysée par PIXE-RBS (pointillé blanc) dans chacune des deux couches. On observe également la présence d'un agrégat de savon de zinc (en vert) dans la couche 2 ; b) Comparaison des spectres infrarouges moyens de la couche 3 de F754-10536 entre la région de cette couche qui n'a pas été analysée par PIXE-RBS (en bleu) et la zone de cette couche analysée par PIXE-RBS (en rouge)(à droite).

D'une part, on observe la diminution de l'intensité de la bande de vibration d'élongation des C=O des esters à 1740 cm^{-1} (voire sa disparition) et son élargissement vers la bande de

vibration d'élongation des C=O des acides carboxyliques vers 1710 cm^{-1} (figure 7.28.b).
D'autre part, on remarque également l'absence de la bande de vibration d'élongation anti-symétrique des savons métalliques (vers 1538 ou 1513 cm^{-1} respectivement pour les savons de zinc ou de plomb) dans les zones analysées par faisceau d'ions, alors que celles-ci sont présentes dans le spectre infrarouge du reste de la couche (figure 7.28). On détecte cependant la présence de la bande de vibration d'élongation symétrique des carboxylates dans le cas de la couche 3 de F754-10536, mais avec une nette diminution d'intensité. Nous n'avons pas de certitude que des savons métalliques aient été présents dans les zones analysées par faisceaux d'ions avant l'analyse. Cependant le net contraste observé quant à la détection de savons métalliques entre les régions analysées par PIXE-RBS et le reste de la couche (7.28.a) suggère que le faisceau d'ion induit une transformation chimique des savons métalliques.
L'élargissement de la bande d'élongation des esters vers la bande d'élongation des acides carboxyliques a été observé lors du vieillissement de l'huile dans diverses études [132–134]. La formation d'acides carboxyliques semble être le fruit d'une réaction de dégradation des acides gras qui s'opère dans l'huile, produisant des alcools et des aldéhydes, qui vont finalement s'oxyder en acide carboxylique. Certains de ces composés nouvellement formés seront de faible poids moléculaires et peuvent alors se volatiliser. Ces petites molécules jouent le rôle de plastifiants, et leur évaporation pourrait provoquer le durcissement du film [134]. Ceci pourrait expliquer qu'on observe par nanoindentation un module réduit moyen bien plus important dans la zone analysée par PIXE-RBS de la couche 1 de F547-10873 à base de blanc de zinc (16,3 GPa) que dans le reste de la couche qui n'a pas subi d'analyse PIXE-RBS (8,1 GPa). Il semble donc que le faisceau d'ions appliqué sur la peinture puisse induire une rigidification de la couche de peinture.

Effet des analyses SR-XRF/XRD

Nous avons réalisé des mesures de nanoindentation et des analyses FTIR dans la zone analysée par SR-XRF/XRD de la coupe F756-10482, comportant quatre couches de peinture (figure 7.21).
Nous avons constaté un effet significatif des analyses SR-XRF/XRD sur le module réduit de la peinture uniquement pour la couche 4 de F756-10482. En effet, on observe un module réduit moyen bien plus faible (2,5 GPa) dans la zone analysée par SR-XRF/XRD de la couche 4, à base de blanc de zinc, que celui mesuré dans le reste de la couche (5,8 GPa). Par contre, pour les trois autres couches (couches 1, 2, 3), à base de blanc de plomb, on n'observe pas de différences significatives entre les zones analysées par SR-XRF/XRD et le reste des couches. Il semble ainsi que les rayons X puissent avoir un effet important sur le comportement mécanique des couches en fonction de leur composition chimique. Une explication probable de cette différence entre

l'effet des rayons X sur les couches 1, 2, 3 d'une part et la couche 4 d'autre part, pourrait être le contraste de concentration en charges minérales dans la matrice organique (autour de 80% (couches 2 et 3) et de 50 % (couche 4)) : en effet, les rayons X induisent plus fortement des modifications dans la matière organique. Ainsi, il parait cohérent que la couche 4, comportant une proportion de phase organique plus importante que les trois autres couches, soit plus fortement affectée par les rayons X que les trois autres couches, provoquant alors un changement significatif dans le comportement mécanique. Nous n'avons cependant pas observé de différences significatives lors des analyses SR-FTIR.

7.5 Conclusions

Nous avons mis en évidence l'effet très important du type de pigment sur le comportement rhéologique de la peinture : la consistance de la peinture de blanc de zinc est bien plus pâteuse que la peinture de blanc de plomb. Cela se manifeste par un module élastique G' dans le domaine élastique et un seuil d'écoulement bien supérieurs pour les peintures de blanc de zinc par rapport à celles de blanc de plomb. Ce contraste des propriétés macroscopiques entre les deux peintures souligne une affinité chimique différente entre les pigments et l'huile, bien plus forte dans le cas du blanc de zinc.
Nous avons également mis en relief l'influence importante de l'huile (nature, traitements) sur les propriétés rhéologiques de la peinture. Les additifs peuvent également modifier de façon très importante la consistance de la peinture (cas du megilp).

Nous avons aussi souligné que la nanoindentation est un outil tout à fait adapté pour l'étude du comportement mécanique des peintures anciennes à partir de microprélèvements et, dans une plus large mesure, des matériaux du patrimoine.
Les études de nanoindentation ont mis en évidence que la consolidation de la peinture est principalement régie sur le court terme (quelques mois) par l'interaction entre le pigment et le liant, tandis que sur le très long terme (une centaine d'années), c'est la teneur massique en pigment par rapport au liant qui est le facteur prédominant pour la rigidité de la couche de peinture.
Nous avons ainsi observé que, sur le court terme (quelques mois), la consolidation de la peinture de blanc de zinc, bien qu'encore très incomplète, est plus importante que celle de blanc de plomb.

Nous avons également montré par nanoindentation que les peintures anciennes étudiées, même après plus de cent ans de vieillissement, ont toujours la capacité de relaxer les contraintes, c'est-à-dire la capacité de se réarranger pour réduire les contraintes auxquelles elles sont soumises.

Sur la base des études que nous avons effectuées, plusieurs aspects mettent en relief que le blanc de zinc, par rapport au blanc de plomb, présente une interaction chimique plus importante avec l'huile : consistance des peintures (mesures de rhéologie), consolidation rapide sur le court terme des peintures de blanc de zinc (mesure de nanoindentation) et formation privilégiée de savons de zinc par rapport aux savons de plomb (étude de l'altération chimique par SR-FTIR).

L'importante réactivité du blanc de zinc avec l'huile peut conduire à un séchage hétérogène et

incomplet de la peinture de blanc de zinc, et donc au développement de contraintes mécaniques au sein du film de peinture avec risques de rupture dans les zones les plus solidifiées. Cet aspect, ainsi que la formation importante de savons métalliques dans les peintures de blanc de zinc, rendent les peintures de blanc de zinc plus sujettes aux altérations (craquelures, protusion, transparence accrue de la matière picturale) que les peintures de blanc de plomb, fait que l'on observe d'ailleurs en pratique dans la conservation des peintures.

Nous avons mis en évidence deux spécificités des peintures de blanc de zinc par rapport au blanc de plomb : elles sont plus adaptées pour peindre en empâtements et elles permettent d'obtenir des couleurs plus vives et plus fraîches. Ne pourrait-il pas s'agir là des avantages des peintures de blanc de zinc auxquels Van Gogh fait allusion dans sa correspondance, et qui l'ont poussé à l'utiliser simultanément avec le blanc de plomb ? Les peintures de blanc de plomb présentent quant à elles les avantages de sécher plus rapidement et d'avoir un pouvoir opacificant élevé. Les avantages respectifs de chacun des deux types de peintures blanches seraient cohérents avec l'usage privilégié de la peinture de blanc de zinc pour les couches de surface et de la peinture de blanc de plomb pour les couches plus en profondeur. C'est la tendance que nous avons pu observer sur la base d'un corpus d'échantillons dans le chapitre 6.
Ne serait-ce pas pour ces raisons et de cette façon que Van Gogh a employé les deux peintures blanches dans ses tableaux ?

Quatrième partie

Caractérisation des préparations commerciales à base de blanc de plomb employées par Van Gogh

Chapitre 8

Caractérisation des préparations commerciales à base de blanc de plomb en fonction de leur provenance

Notre objectif est de caractériser les préparations commerciales à base de blanc de plomb que Van Gogh a utilisées pendant la période où il a séjourné en France, entre 1886 et 1890, afin d'étudier leur provenance (fournisseurs). Comme nous l'avons présenté dans le chapitre 1, l'étude de la correspondance de Van Gogh et des tampons figurant au dos de certaines de ses toiles a permis d'identifier un certain nombre de fournisseurs chez lesquels Van Gogh s'est approvisionné en toiles préparées, notamment *Tasset et L'Hôte* et le Père Tanguy. En particulier, on relève dans les lettres de Van Gogh de nombreuses commandes passées à son frère de rouleaux de toile préparée de *Tasset et L'Hôte*, indiquant qu'il a très fréquemment utilisé ce type de toiles notamment à partir de son séjour en Arles [1].
Nous nous sommes focalisés sur la recherche de critères permettant d'identifier les différents lots de rouleaux de toile préparée de *Tasset et L'Hôte* qu'a employés Van Gogh. Ceci pourrait permettre d'apporter des informations supplémentaires pour dater et authentifier les peintures de Van Gogh.
Nous avons ainsi étudié un corpus de 30 tableaux, peints sur des toiles préparées commercialement à base de blanc de plomb.
Tout d'abord, nous allons fournir quelques éléments d'informations sur ce corpus de peintures, ainsi que leur classification par l'approche numérique développée par Johnson et al (2009) [48, 49]. Nous évaluerons ensuite si un échantillon constitue une base représentative de l'ensemble de la préparation commerciale du tableau. Enfin, à partir d'un corpus de 43 coupes, nous présenterons les éléments résultant du couplage de plusieurs techniques d'analyse afin de regrouper le maximum d'informations sur la nature des composés constituant les préparations

commerciales :

- des observations et analyses MEB-EDX pour déterminer le nombre de couches composant les préparations et leur composition chimique élémentaire.
- des analyses à rayonnement synchrotron (SR-XRF/XRD et SR-FTIR) afin d'identifier les composés constituant les différentes couches de préparation.
- des analyses PIXE pour étudier les différents ingrédients minéraux employés dans les formulations de préparations et pour identifier les éléments minoritaires et traces.

8.1 Corpus de peintures étudiées

Nous avons sélectionné un corpus de 30 tableaux comportant des préparations commerciales à base de blanc de plomb et sur lesquels des microéchantillons de la préparation avaient été prélevés par le passé à d'autres fins (tableau 8.1). L'ensemble de ces tableaux a été peint par Van Gogh, exception faite du tableau S274 réalisé par Toulouse-Lautrec. Il sera fait référence aux tableaux par leur numéro La Faille (ou de référence). On pourra consulter l'annexe B qui présente les tableaux dont il s'agit.

Nous avons pu identifier les fournisseurs des toiles préparées pour 25 tableaux : *Tasset et L'Hôte* et *Rey et Perrot*.
En effet, comme mentionné dans le chapitre 1, des études antérieures ont montré que l'une des qualités de toile préparée de *Tasset et L'Hôte*, que Van Gogh a très fréquemment utilisé à Saint-Rémy et à Auvers-sur-Oise, présente un tissage asymétrique caractéristique d'environ 17 x 12 fils/cm^2 [5,7]. Il s'agit probablement de la qualité de toile "ordinaire" à 2,50 Frs (cf section 1.3.3 du chapitre 1). 22 tableaux parmi les 30 étudiés comportent ce tissage asymétrique, mettant en évidence qu'il s'agit de toiles *Tasset et L'Hôte*. Ces tableaux ont été peints pendant les périodes d'Arles (février 1888-mai 1889), de Saint-Rémy (mai 1889-mai 1890) ou d'Auvers-sur-Oise (mai 1890-juillet 1890) (tableau 8.1).
Par ailleurs, dans le cas de trois tableaux, la présence de tampon au dos de la toile a permis d'identifier qu'il s'agit de toiles préparées provenant de *Rey et Perrot*. Ces trois tableaux ont été peints pendant la période comprise entre février 1886 et février 1888 (période Paris de la vie de Van Gogh). Il nous a paru intéressant d'intégrer dans notre étude ce groupe de trois tableaux pour effectuer des comparaisons avec les toiles préparées commercialement de *Tasset et L'Hôte*.
Enfin, nous avons également sélectionné cinq tableaux pour lesquels les fournisseurs de toiles préparées commercialement sont inconnus (tableau 8.1).
Parmi eux, le tableau F44, peint en novembre 1885 (période Nuenen), a été sélectionné, pour

TABLEAU 8.1 – Classification du corpus de 30 tableaux avec une préparation commerciale à base de blanc de plomb. Les tableaux, désignés par leur numéro La Faille (ou de référence), sont classés en fonction de leur fournisseur et des périodes auxquelles ils ont été peints, indiquées par les périodes de la vie de Van Gogh pour plus de simplicité. Le nombre de tableaux dans chaque catégorie est indiqué, ainsi que le nombre de coupes de préparations étudiées pour chaque tableau (entre parenthèses).

Périodes	Nombre de tableaux	Tableaux (nombres de coupes)
Toiles préparées *Tasset et L'Hôte* (22 tableaux)		
Arles	4	F458 (1), F462 (2), F514 (1), F527 (1)
Saint Rémy	10	F483 (1), F607 (1), F627 (1), F632 (1), F634 (1), F651 (1), F659 (3), F670 (1), F686 (1), F697 (1)
Auvers-sur-Oise	8	F754 (1), F755 (2), F756 (3), F764 (3), F783 (2), F792 (2), OCP1 (1), F822 (1)
Toiles préparées *Rey et Perrot* (3 tableaux)		
Paris	3	F215d (1), E1491 (1), S274 (2)
Toiles préparées commerciallement de fournisseur inconnu (5 tableaux)		
Nuenen	1	F44 (1)
Paris	2	F238 (1), F363 (2)
Arles	2	F405 (1), F545 (2)

comparaison, comme un exemple typique du type de toile préparée commercialement que Van Gogh a utilisé pendant la période qu'il a passé à Nuenen (décembre 1883-novembre 1885) [13]. Le tableau F363 nous a également paru intéressant car il s'agit d'un des trois *Portrait du Père Tanguy* peint à l'huile. Van Gogh pourrait avoir choisi d'utiliser une toile préparée par le Père Tanguy pour réaliser ce tableau.

Nous avons également choisi d'inclure dans le corpus trois autres tableaux peints pendant les périodes de Paris et d'Arles. Ceci dans le but d'effectuer des comparaisons avec les toiles préparées *Tasset et L'Hôte*, mais aussi de les caractériser afin d'alimenter la base de données de connaissance et de permettre à l'avenir de dégager de nouveaux groupes de toiles préparées de Van Gogh présentant la même spécificité et pouvant provenir potentiellement du même fournisseur.

8.2 Caractérisation des toiles préparées par approche numérique

Johnson *et al* (2009) ont développé un algorithme qui permet d'étudier la densité de fils, cm^2 par cm^2, d'une toile d'un tableau à partir de sa radiographie [48, 49]. A partir des irrégularités des densités de fils, cet outil numérique permet d'étudier la correspondance entre différentes toiles pour voir si celles-ci provenaient à l'origine de la même pièce de tissu. Un projet de recherche, mené par l'équipe du Thread Count Automation Project, composée de Johnson, Johnson Jr et Erdmann, et le Van Gogh Museum, est actuellement en cours pour trouver à l'aide de cet outil des correspondances entre les toiles de Van Gogh. Ainsi, plus de 400 tableaux de Van Gogh ont été étudiés par cette approche dans le cadre de ce projet, en collaboration avec de nombreux instituts dont le C2RMF. 37 groupes de correspondances numériques ont ainsi été identifiés. La plupart de ces groupes ne comportent qu'un petit nombre de peintures (2 à 5), tandis que dix groupes sont constitués d'un nombre plus important de peintures (5 groupes comprenant 7 à 9 peintures et 5 groupes de plus de 15 toiles).
L'ensemble des peintures constituant notre corpus a pu être étudié par cette approche. Le tableau 8.2 présente les correspondances numériques pour les toiles, se divisant en 9 groupes, qui ont été identifiées dans le corpus des 30 peintures.

Ainsi des correspondances ont été observées pour toutes les toiles préparées de *Tasset et L'Hôte*. Un nombre important de toiles de notre corpus (14 peintures) appartient au groupe numérique A, qui contient au total 56 peintures. Trois peintures sont dans le groupe numérique B, pour lequel des correspondances ont été trouvées pour 30 toiles au total. Quatre autres peintures de notre corpus appartiennent au groupe numérique C, qui comporte 27 toiles. Enfin, des correspondances ont été trouvées pour la toile F822 avec les toiles du groupe numérique D, constitué de 8 peintures.
Pour les autres types de toiles préparées de notre corpus, de *Rey et Perrot* ou de fournisseur inconnu, des correspondances ont été trouvées pour certaines toiles (F215d, F363, F545) mais avec seulement une ou deux autres toiles (groupe numérique E, G et H), sauf dans le cas de F44 qui appartient à un groupe numérique de 9 toiles (groupe numérique F). Dans le cas des quatre dernières toiles, aucune correspondance avec d'autres peintures de Van Gogh n'a été trouvée à l'heure actuelle.

TABLEAU 8.2 – Groupes de correspondances trouvées par l'approche numérique pour le corpus des 30 tableaux. Les tableaux pour chaque groupe sont indiqués par leur numéro La Faille (ou de référence) et leur date de réalisation est entre parenthèses. Le nombre total de tableaux, parmi tous les tableaux de Van Gogh étudiés par l'approche numérique, sont indiqués pour chaque groupe numérique, ainsi que la période couverte par la réalisation de l'ensemble de tous les tableaux du groupe numérique.

Groupe de correspondance numérique	Corpus des 30 tableaux	Nombre total de tableaux du groupe numérique	Date des tableaux
Toiles préparées *Tasset et L'Hôte*			
A	F458 et F527 (janv. 89) ; F514 (avril 89) ; F483 (sept. 89) ; F607 et F651 (oct. 89) ; F659 (nov. 89) ; F670 (fév. 90) ; F792 (mai 90) ; F754, F756, F764 et F783 (juin 90) ; OCP1 (juin-juil. 90)	56	Janv. 89 - juil. 90
B	F632 et F686 (janv. 90) ; F755 (mai 90)	30	Août 86 - juin 90
C	F462 (sept. 88) ; F627, F634 et F697 (sept. 89)	27	Août 88 - sept. 89
D	F822 (juil. 90)	8	Oct. 88 - juil. 90
Toiles préparées *Rey et Perrot*			
E	F215d (mars-juin 86)	2	Juin 86 - fév. 87
Toiles préparées de fournisseur inconnu			
F	F44 (nov. 85)	9	Août 84 - mars 86
G	F363 (automne 87)	3	Mars 87 - mars 88
H	F545 (juin 88)	2	Avril - juin 88
Toiles préparées ne présentant aucune correspondance numérique			
Aucune correspondance numérique	Toiles préparées *Rey et Perrot* : E1491 (automne 86), S274 (1887) Toiles préparées de fournisseur inconnu : F238 (automne 86), F405 (mars 88)		

Les quatre groupes numériques (A, B, C et D) pourraient correspondre aux différents rouleaux de toile préparée de *Tasset et L'Hôte*. Cependant plusieurs arguments mettent en évidence que les groupes numériques correspondent à plusieurs rouleaux de toile.
D'une part, les lettres de Van Gogh indiquent que la taille des rouleaux de toile de *Tasset et L'Hôte* était d'une largeur de deux mètres sur dix mètres de long pour la pièce entière (lettre 631 [1]). Van Gogh les commandait généralement par rouleaux entiers (10 m) ou occasionnallement sous forme de demi-rouleau (5 m) (lettres 593, 683, 777, 800, 808, 823, 863 [1]). Cela met en évidence, particulièrement dans le cas du groupe numérique A, que les 56 peintures du groupe numérique A ne peuvent pas toutes appartenir au même rouleau de toile, la surface totale de ces peintures excédant celle de la taille totale d'un rouleau. Elles proviennent cependant vraisemblablement de la même pièce de toile de plusieurs dizaines de mètres que le fournisseur découpait par dix mètres pour apposer la préparation, constituant alors les rouleaux de toile préparée que Van Gogh commandait.
D'autre part, l'observation des radiographies permet de détecter des guirlandes de tension primaires, formées lors de la préparation de la pièce entière de toile par le fournisseur, pour les morceaux de toiles se trouvant originellement au bord du rouleau de toiles préparées. Dans le cas des 56 peintures du groupe numérique A, cela donne un nombre trop important de peintures positionnées sur les bords de la toile par rapport à la taille totale du rouleau.
Enfin, Van Gogh, lorsqu'il réside à Saint-Rémy, mentionne dans la lettre 810 du 9 octobre 1889 qu'il est "*absolument sans toile*" [1], ce qui suggère que, au sein du groupe numérique A, les tableaux qui ont été réalisés avant cette date (F458, F527 et F514 (peints à Arles) ; F483) ne proviennent à priori pas du même rouleau que ceux que l'on sait avoir été peints après cette date (F659, F670 ; F792, F754, F756, F764, F783, OCP1 (peints à Auvers)) (tableau 8.2). Il faut rester prudent sur les datations des tableaux, puisque l'un des objectifs de ce travail est d'essayer de confirmer les datations déjà établies, dans le cas des tableaux où un doute subsiste. Cependant, dans le cas des tableaux du groupe numérique A, les lettres de Van Gogh [1] et le recoupement avec les lieux ou thèmes représentés permettent d'être confiant sur leur datation, si ce n'est sur la date au moins sur le lieu de résidence de Van Gogh lorsqu'il a réalisé ces tableaux. Il semble donc que le groupe numérique A contienne à priori au moins deux rouleaux de toile.

Ces différents éléments mettent en évidence, dans le cadre de l'étude des toiles préparées commercialement de Van Gogh, que l'analyse par comptage numérique des fils des toiles permet de regrouper les peintures réalisées à partir de la même pièce de toile (de plusieurs dizaines de mètres). Ce comptage n'est donc pas spécifique d'un seul rouleau de toile préparée (2 x 10 mètre). Il est donc nécessaire de rechercher des critères complémentaires pour distinguer les différents rouleaux de toile préparée de 2 x 10 mètres correspondant aux commandes de Van

Gogh, pour pouvoir utiliser au mieux ces informations pour la datation et l'authenfication des œuvres de Van Gogh. C'est ce que nous avons souhaité réaliser dans le cadre de cette thèse, et qui va être présenté dans la suite de ce chapitre, en nous concentrant notamment sur les toiles préparées *Tasset et L'Hôte* et aux groupes numériques correspondants (A, B, C et D).

8.3 Recherche de critères physico-chimiques pour distinguer les différents rouleaux de toile préparée de *Tasset et L'Hôte*

Afin de rechercher des critères complémentaires pour distinguer les différents fournisseurs de toiles préparées, et notamment les différents rouleaux de toile de *Tasset et L'Hôte*, nous nous sommes intéressés aux couches de préparations des peintures. Nous avons ainsi travaillé sur les 43 coupes provenant des 30 tableaux de notre corpus : généralement sur une seule coupe de préparation par peinture, mais lorsque cela était possible, nous avons étudié 2 ou 3 coupes de préparation issues du même tableau afin de vérifier que les mêmes résultats sont obtenus pour chacune d'elles. Le nombre de coupes pour chaque œuvre figure dans le tableau 8.1 pour le nombre de coupes de préparation provenant de chaque peinture.
Après avoir étudié la représentativité d'une coupe de préparation par rapport à l'ensemble de la préparation commerciale à partir des analyses MEB-EDX, l'ensemble des coupes ont été caractérisées au MEB-EDX pour déterminer le nombre de couches de préparations et la composition chimique élémentaire.
Dans un deuxième temps, guidés par ces premiers résultats et les groupes trouvés par l'approche numérique, nous avons sélectionné des coupes pour des analyses complémentaires. Le détail des coupes sélectionnées a été présenté dans le tableau 4.7 du chapitre 4. Nous avons étudié les phases présentes dans chaque couche de préparation par deux techniques d'analyses à rayonnement synchrotron : la SR-FTIR et la SR-XRF/XRD, sur un corpus de 12 coupes issues de 12 peintures (SR-FTIR) et de 30 coupes issues de 28 tableaux (SR-XRF/XRD). Enfin, nous avons exploré par analyse PIXE l'identification des ingrédients minéraux employés dans les formulations des préparations, et l'identification des éléments minoritaires et traces présents dans les couches de préparation de 12 peintures à partir de 13 coupes.

8.3.1 Représentativité des coupes de préparation commerciale

Afin de s'assurer que les coupes de préparation sont bien représentatives de l'ensemble de la préparation du tableau, dans le cas de préparations commerciales, nous avons comparé les observations et analyses MEB-EDX obtenues sur trois coupes de préparations provenant du même tableau, *Mademoiselle Gachet au jardin* (F756), peint par Van Gogh en 1890 sur une toile préparée commercialement *Tasset et L'Hôte* et conservé au Musée d'Orsay.
Les images MEB-BSE des trois coupes de peinture (F756-10482, F756-10542 et F756-10604) sont présentées dans la figure 8.1. Chaque coupe présente deux couches de préparations. Trois à cinq analyses semi-quantitatives ont été réalisées pour chacune des couches en fonction de la

taille de l'échantillon et des fragments de couches prélevées.
Les résultats des analyses MEB-EDX semi-quantitatives pour chacune des couches de préparation sont indiqués dans le tableau 8.3.

TABLEAU 8.3 – Pourcentages massiques élémentaires moyens normalisés (sans l'oxygène) pour les deux couches de préparation des trois coupes provenant de F756. La moyenne des analyses élémentaires par couche sur les trois coupes pour chaque élément chimique est indiquée, ainsi que les écarts-types.

		Al	Si	S	Ca	Fe	Zn	Ba	Pb
Couche 1	F756-10482	0,6	0,8	3,4	18,0	0,3	4,5	10,7	61,7
	F756-10542	0,5	0,5	3,2	18,8	0,5	3,2	10,5	62,9
	F756-10604	0,7	0,6	4,1	24,4	0,3	4,9	12,2	52,7
	Moyenne	**0,6**	**0,6**	**3,6**	**20,4**	**0,4**	**4,2**	**11,1**	**59,1**
	Ecart-type	*0,1*	*0,1*	*0,4*	*2,9*	*0,1*	*0,7*	*0,8*	*4,6*
Couche 2	F756-10482	0,5	0,4	0,2	2,0	0,1	1,5	2,4	93,0
	F756-10542	0,3	0,2	0,1	0,3	0,0	3,5	1,8	93,8
	F756-10604	0,4	0,3	0,8	1,8	0,2	1,5	3,2	91,8
	Moyenne	**0,4**	**0,3**	**0,4**	**1,4**	**0,1**	**2,2**	**2,5**	**92,9**
	Ecart-type	*0,1*	*0,1*	*0,3*	*0,8*	*0,1*	*1,0*	*0,6*	*0,8*

On observe que les résultats semi-quantitatifs obtenus à partir des trois coupes sont similaires pour les deux couches de préparation de F756. Les écart-types mettent en évidence que, dans chaque couche, de petites variations sont observées d'une coupe à l'autre, à cause de la présence de grains dont la taille et la répartition sont localement variables (figure 8.1). Cependant chacune des trois coupes permet une bonne estimation des ordres de grandeurs des pourcentages massiques des éléments chimiques composant les couches. Nous avons constaté des résultats similaires pour l'ensemble des préparations commerciales étudiées dont nous avions plusieurs échantillons.

Cette étude préliminaire souligne que, dans le cas des préparations commerciales que nous avons étudiées, l'on peut considérer qu'une coupe de préparation est représentative de l'ensemble de la préparation du tableau.

On notera cependant qu'à l'échelle des analyses par microfaisceaux (SR-FTIR, SR-XRF/XRD, PIXE), réalisées localement dans une zone de la coupe, la distribution et la taille des grains sont souvent hétérogènes. Il faut donc être prudent quant à l'interprétation de l'absence de détection d'un élément ou d'un composé, qui peut ne pas être représentatif de l'ensemble de la coupe.

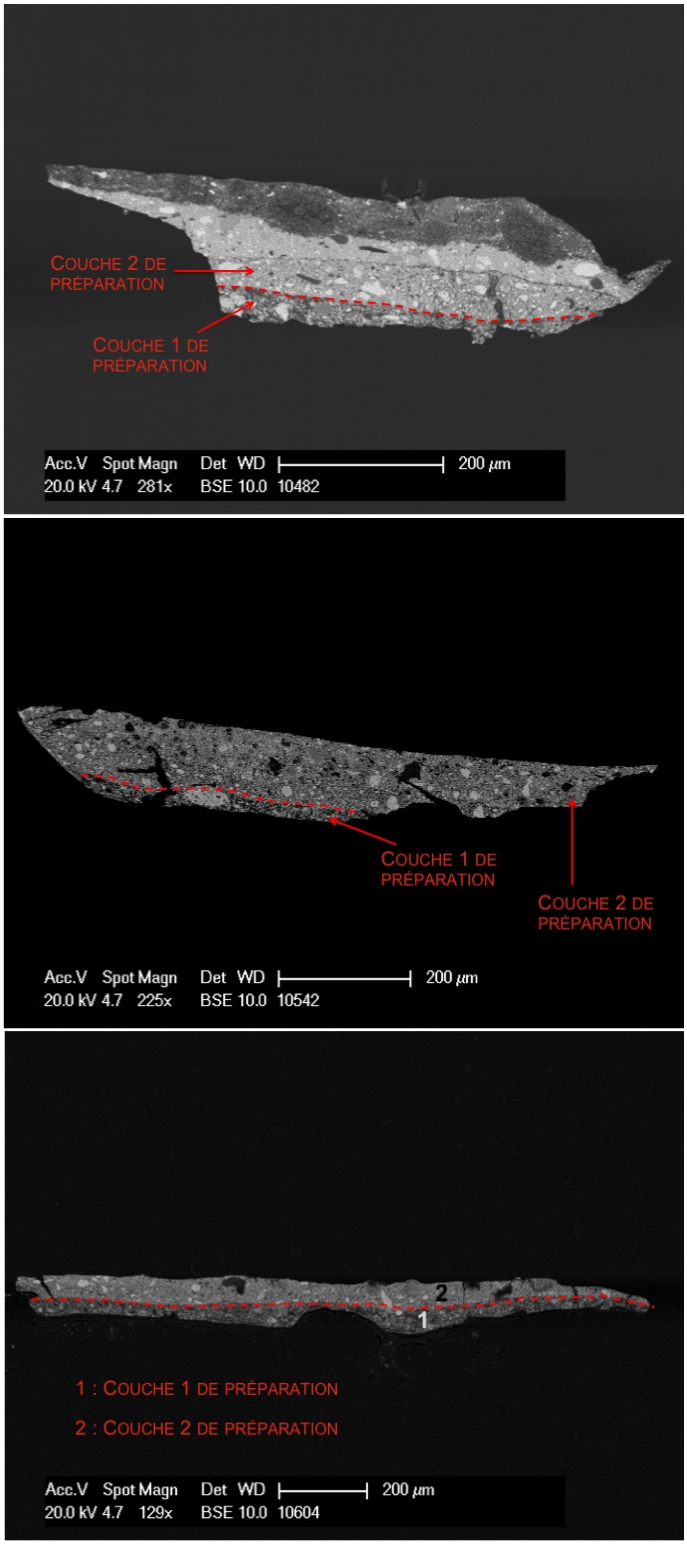


FIGURE 8.1 – Images MEB-BSE des trois coupes provenant de la préparation commerciale du tableau F756 : F756-10482 (image supérieure), F756-10542 (image du milieu) et F756-10604 (image inférieure). Les deux couches de préparation (couche 1 et couche 2) sont indiquées pour chacune des coupes.

8.3.2 Caractérisation des couches de préparation par MEB-EDX

Les 43 coupes de préparations provenant des 30 peintures ont été analysées par MEB-EDX pour déterminer le nombre de couches et la composition chimique élémentaire des préparations des tableaux.
Des analyses semi-quantitatives au MEB-EDX ont été réalisées pour les coupes de la base d'échantillons du C2RMF (25 coupes), provenant de 15 peintures indiquées en gras dans le tableau 8.4. Le protocole expérimental de ces analyses est décrit dans la section 5.1.1. Dans le cas des 18 autres coupes, provenant des 15 autres peintures du corpus et appartenant au RCE et au Courtauld Institute of Art, seules des analyses qualitatives au MEB-EDX ont été effectuées par ces deux instituts.
Après avoir présenté les résultats sur le nombre de couches de préparation, nous allons détailler les résultats concernant la composition chimique des couches de préparation, qui seront seulement qualitatifs pour 15 tableaux et semi-quantitatifs pour les 15 autres peintures.

Nombre de couches

Les préparations des 30 peintures sont constituées de une ou deux couches de préparation : les trois toiles étudiées de *Rey et Perrot* (F215d, E1491 et S274) comportent une seule couche de préparation, tandis que les toiles de *Tasset et L'Hôte* ou de fournisseurs inconnus en comportent une ou deux (tableau 8.4).

Les toiles préparées de *Tasset et L'Hôte* ont été classées en fonction des groupes numériques (A, B, C ou D), liés à l'analyse des toiles, qui ont été identifiés pour les peintures de notre corpus (cf tableau 8.2). Parmi les quatorze toiles *Tasset et L'Hôte* du groupe numérique A, on observe que les onze peintes à Saint Rémy et à Auvers-sur-Oise sont constituées de deux couches de préparation, tandis que les trois peintes à Arles (F458, F514, F527) n'en comportent qu'une. Un même rouleau de toile préparée doit nécessairement comporter un nombre similaire de couches de préparation, sauf si une dernière couche de préparation a été ajoutée ensuite par l'artiste. Cela n'est pas le cas de ces onzes tableaux, puisque la couche supérieure de préparation observée est d'application commerciale. Cela met en évidence un premier critère permettant de distinguer au moins deux rouleaux de toile préparée *Tasset et L'Hôte* différents au sein du groupe numérique A :

- un premier constitué d'une seule couche de préparation, utilisé par Van Gogh au moins pendant la période à Arles,
- un deuxième comportant deux couches de préparation, qui a été employé par Van Gogh manifestement pendant les périodes ultérieures.

De même, parmi les quatre toiles *Tasset et L'Hôte* du groupe numérique C, deux toiles comportent une seule couche de préparation (F462 et F627), tandis que les toiles préparées F634 et F697 en comprennent deux : ceci souligne la présence d'un minimum de deux rouleaux de toile *Tasset et L'Hôte* différents dans les toiles appartenant au groupe numérique C.
Les trois toiles *Tasset et L'Hôte* étudiées (F632, F686 et F755) du groupe numérique B comportent toutes une seule couche de préparation, tandis que la peinture du groupe numérique D (F822) en comporte deux.

Concernant les toiles de fournisseurs inconnus, deux toiles comportent une couche de préparation (F238 et F545), tandis que trois en présentent deux (F44, F363 et F405).

TABLEAU 8.4 – Nombre de couches de préparation pour les 30 tableaux du corpus. Les tableaux sont classés en fonction du fournisseur de toiles préparées, des groupes numériques pour les toiles *Tasset et L'Hôte* (A, B, C ou D) et des périodes auxquelles ils ont été peints, indiquées par les périodes de la vie de Van Gogh pour plus de simplicité. Les tableaux dans chaque catégorie sont indiqués par leur numéro La Faille (ou de référence). Les peintures dont les coupes proviennent de la base d'échantillons du C2RMF sont indiquées en gras, par opposition à celles dont les coupes sont issues du RCE ou du Courtauld Institute of Art.

Nombre de couches	Groupe numérique	Périodes	Tableaux
		Tasset et L'Hôte	
1	A	Arles	F458, F514, F527
	B	Saint Rémy	F632, **F686**
		Auvers-sur-Oise	**F755**
	C	Arles	**F462**
		Saint Rémy	**F627**
2	A	Saint Rémy	**F483**, F607, F651, F659, F670
		Auvers-sur-Oise	**F754**, **F756**, **F764**, **F783**, **F792**, **OCP1**
	C	Saint Rémy	F634, F697
	D	Auvers-sur-Oise	**F822**
		Rey et Perrot	
1		Paris	F215d, E1491, S274
		Préparations commerciales de fournisseur inconnu	
1		Paris	**F238**
		Arles	**F545**
2		Nuenen	F44
		Paris	**F363**
		Arles	F405

Composition chimique élémentaire

Les principaux éléments détectés par MEB-EDX dans les couches de préparation étudiées sont le plomb, le calcium, le baryum, le soufre et/ou le zinc. Concernant la composition chimique des préparations, nous allons présenter deux critères qui nous ont paru particulièrement pertinents pour discriminer la provenance des toiles préparées : la détection de calcium d'une part, et la détection de zinc, de baryum et de soufre d'autre part dans les couches de préparation (tableau 8.5).
Pour chacun de ces deux aspects, nous allons dans un premier temps donner des résultats qualitatifs pour l'ensemble du corpus de 30 tableaux. Dans un deuxième temps, les informations supplémentaires apportées par les analyses semi-quantitatives sur le corpus de coupes du C2RMF (représentant 15 tableaux indiqués en gras dans le tableau 8.4) seront décrites.

Présence de calcium
Le calcium a été détecté dans toutes les couches de préparation, exceptions faites de quatre couches de préparation (couches 1 de F458, F514, F527 ; couche 2 de F44) où le calcium a été détecté sous forme de traces ou n'a pas été détecté (tableau 8.5). Il pourrait s'agir de carbonate de calcium et/ou de gypse, qui sont, comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 1, les deux composés à base de calcium que l'on retrouve fréquemment dans les préparations.

Au sein du groupe numérique A, on observe un contraste important, pour la présence de calcium, entre les préparations peintes à Saint-Rémy et Auvers-sur-Oise d'une part, et celles peintes à Arles (F458, F514, F527) d'autre part : une quantité bien plus importante de calcium a été détectée dans les préparations peintes à Saint-Rémy et Auvers que celle détectée dans les trois préparations peintes à Arles (traces de calcium). Ce critère relatif au calcium s'ajoute à l'aspect "nombre de couches de préparation" mentionné précédemment, qui mettait déjà en évidence dans le groupe numérique A au moins deux rouleaux de toile différents :

- un rouleau dont la préparation est constituée de deux couches et présente une quantité importante de calcium (tableaux peints à Saint-Rémy et Auvers),
- un rouleau dont la préparation est constituée d'une seule couche avec des traces de calcium (tableaux peints à Arles : F458, F514, F527).

TABLEAU 8.5 – Bilan des éléments détectés en quantité significative dans les couches de préparation de 30 tableaux de notre corpus à partir des analyses MEB-EDX. La détection de grains tabulaires riches en baryum et en soufre et de grains riches en baryum, soufre et zinc est également mentionnée. Les résultats ont été regroupés par tableaux ou par couches lorsqu'ils étaient identiques. Les tableaux, indiqués par leur numéro La Faille (ou de référence), sont classés en fonction du fournisseur de toiles préparées, des groupes numériques pour les toiles *Tasset et L'Hôte* (A, B, C ou D) et des périodes auxquelles ils ont été peints, indiquées par les périodes de la vie de Van Gogh.

Groupe numérique	Période	Tableaux	Couche	Calcium	Zinc	Baryum	Soufre	Grains riches en Ba et S	Grains riches en Ba, S, Zn
				Tasset et L'Hôte					
A	Arles	3 tabl.[1]	1	traces	oui	oui	oui		
	Saint Rémy et Auvers	11 tabl.[2]	1 et 2	oui	oui	oui	oui	oui[4]	oui[5]
B	Saint Rémy et Auvers	3 tabl.[3]	1	oui	oui	oui	oui	F632	F632
C	Arles	F462	1	oui	traces	oui	oui	oui	
	Saint Rémy	F627	1	oui					
		F634	1 et 2	oui	oui	oui	oui		
		F697	1 et 2	oui	oui	oui	oui		
D	Auvers	F822	1 et 2	oui	oui	oui	oui	oui	
				Rey et Perrot					
	Paris	F215d	1	oui		oui	oui	oui	
		E1491	1	oui		oui	oui	oui	
		S274	1	oui					
				Préparations commerciales de fournisseur inconnu					
	Nuenen	F44	1	oui					
			2						
	Paris	F363	1	oui					
			2	oui		oui	oui	oui	
		F238	1	oui					
	Arles	F405	1	oui					
			2	oui					
		F545	1	oui					

[1] F458, F514, F527.
[2] F483, F607, F651, F659, F670, F754, F756, F764, F783, F792, OCP1.
[3] F632, F686, F755.
[4] Couche 1 de F764 ; Couches 1 et 2 de F670, F754, F756, F783, F792.
[5] Couches 1 de F483, F756 et F783.

Nous avons évalué semi-quantitativement par MEB-EDX la quantité de calcium détecté pour le corpus d'échantillons de préparations provenant du C2RMF (15 préparations indiquées en gras dans le tableau 8.4). Le pourcentage massique moyen de calcium en fonction de celui de plomb pour chaque couche de préparation des 15 tableaux est représenté sur la figure 8.2. La couche 1 de F363 ne figure pas sur ce graphique, celle-ci étant à base de calcium et ne comportant pas de plomb.

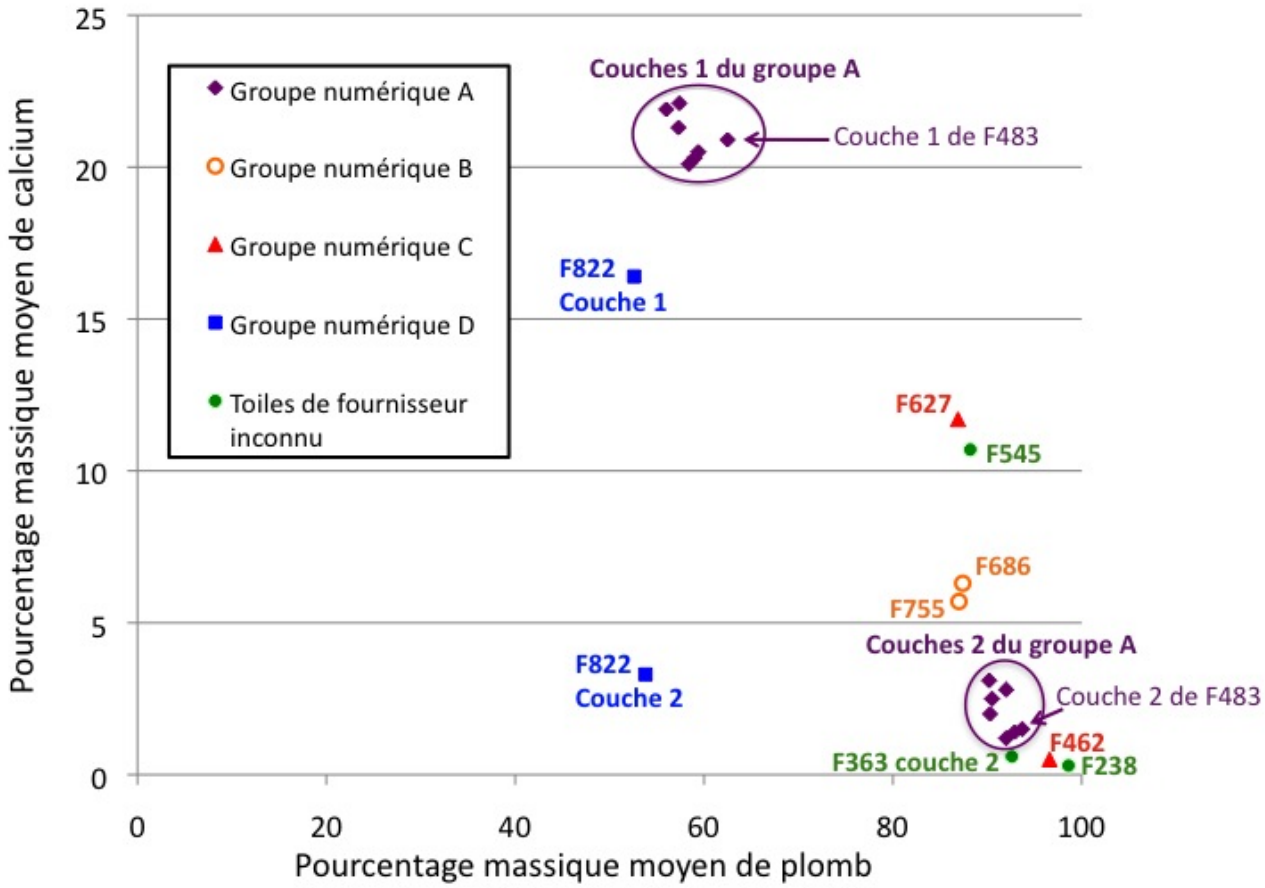


FIGURE 8.2 – Pourcentage massique moyen de calcium en fonction du pourcentage massique moyen de plomb pour les différentes couches de préparation des 15 peintures du corpus du C2RMF (moyenne basée sur l'analyse de trois à cinq zones dans chaque couche de préparation ; lorsque plusieurs échantillons issus d'un même tableau ont été étudiés, nous avons représenté un seul point moyen pour chaque couche de préparation afin d'alléger le graphique). Les préparations de *Tasset et L'Hôte* sont classées en fonction de leur groupe numérique (A, B, C ou D), tandis que les préparations commerciales de fournisseur inconnu sont indiquées en vert. Il est fait référence aux peintures par leur numéro La Faille.

La figure 8.2 met en évidence que la calcium est présent dans certains cas en quantité importante (de l'ordre de 10 à 20 % massique) et dans d'autres cas en faible quantité (inférieur à 5%).
On constate que les préparations de *Tasset et L'Hôte* de sept tableaux (F483, F754, F756, F764, F783, F792, OCP1) du groupe numérique A forment un groupe très homogène au niveau de la concentration massique moyenne en plomb et en calcium (en violet sur la figure 8.2) : leur première couche de préparation comporte une concentration massique en plomb de l'ordre de 60% avec un pourcentage massique de calcium élévé de l'ordre de 20%, tandis que leur deuxième couche est bien plus riche en plomb (autour de 90 % massique de plomb avec 1 à 3% massique de calcium).
Dans le cas des préparations *Tasset et L'Hôte* du groupe numérique C (en rouge), on observe que les deux préparations étudiées semi-quantitativement présentent des teneurs massiques moyennes en calcium très différentes : F462 comporte une concentration massique moyenne en calcium de l'ordre de seulement 0,5%, tandis que celle de F627 est bien supérieure, de l'ordre de 12 %. Cela met en évidence que ces deux préparations proviennent de deux rouleaux de toile différents. Les préparations de F634 et F697, les deux autres tableaux étudiés de ce groupe, contiennent également du calcium. Cependant nous n'avons pas d'informations sur la quantité détectée, puisqu'il s'agit d'échantillons qui n'ont pas subi d'analyses MEB-EDX semi-quantitatives.
Enfin, les deux couches de préparations des deux tableaux du groupe numérique B analysés semi-quantitativement par MEB-EDX (en orange : F686 et F755) sont similaires au niveau des concentrations moyennes en plomb et calcium.

Présence de zinc, de baryum et de soufre
On note la présence de baryum et de soufre en quantité significative dans de nombreuses couches de préparations (tableau 8.5), notamment on observe ces éléments dans toutes les couches de préparation *Tasset et L'Hôte* sauf celle de F627 (groupe numérique C). La présence de baryum dans les couches de préparation du XIXeme est généralement due à celle de sulfate de baryum ($BaSO_4$), qui est ajouté sous la forme de baryte (forme naturelle ou synthétique du sulfate de baryum (blanc fixe)), ou bien sous la forme de lithopone (coprécipité de sulfate de baryum et de sulfure de zinc en proportion variable ($xBaSO_4$. yZnS)).
Parmi les couches de préparation comportant du baryum et du soufre, on observe alors deux groupes :

- les couches de préparation où le zinc n'a pas été détecté ou seulement sous forme de traces
- les couches de préparation où le zinc a été détecté en quantité significative

Le premier groupe (présence de baryum et de soufre, et absence de zinc ou zinc détecté sous forme de traces) est constitué d'une préparation *Tasset et L'Hôte* (F462), de deux préparations *Rey et Perrot* (F215d et E1491) et de la couche 2 de F363 de fournisseur inconnu. Dans toutes ces couches, des grains riches en baryum et en soufre, ayant souvent une forme tabulaire caractéristique, ont été observés, suggérant fortement la présence de sulfate de baryum naturel ou de blanc fixe.
Le deuxième groupe (présence d'une quantité significative de zinc, de baryum et de soufre) est constitué de toutes les couches de préparation *Tasset et L'Hôte* (exception faite des deux préparations du groupe numérique C mentionnées précédemment : F627 et F462). Le zinc peut être issu de blanc de zinc (ZnO) ou bien de lithopone ($xBaSO_4$. yZnS). La présence conjointe de zinc, baryum et de soufre dans ces couches et la présence de grains riches en ces trois éléments dans certaines couches (couches 1 de F483, F632, F756, F783) suggèrent que du lithopone est très probablement présent. On ne peut cependant exclure qu'il s'agisse de la présence à la fois de blanc de zinc et de sulfate de baryum (forme naturelle ou blanc fixe).

Afin d'essayer d'avoir plus d'éléments sur l'identité du composé à base de zinc dans le deuxième groupe, nous avons tracé, à partir des résultats des analyses MEB-EDX, le pourcentage massique moyen de soufre en fonction de la somme des pourcentages massiques moyens de zinc et de baryum pour les coupes de préparation issues du C2RMF, contenant des quantités significatives de zinc, du baryum et du soufre : il s'agit uniquement de préparations de toiles provenant de *Tasset et L'Hôte* (17 coupes provenant de 10 tableaux - figure 8.3).

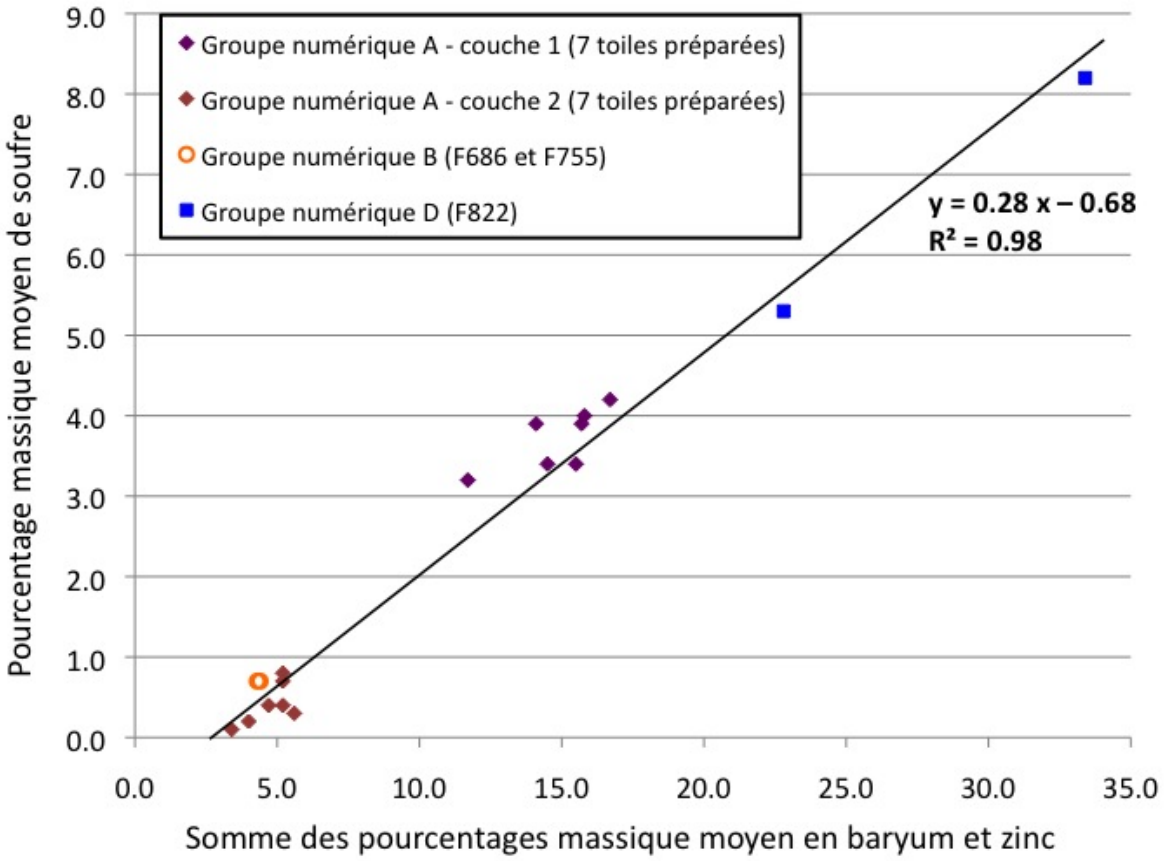


FIGURE 8.3 – Pourcentage massique moyen de soufre en fonction de la somme des pourcentages massiques moyens de baryum et de zinc pour les différentes couches des 10 préparations du corpus du C2RMF où à la fois le zinc, le baryum et le soufre ont été détectés (résultats basés sur l'analyses de 17 coupes de préparations : moyenne par échantillons et par couche de préparation basée sur l'analyse de trois à cinq zones dans chaque couche de préparation de chaque échantillon). Il s'agit uniquement de préparations de *Tasset et L'Hôte* qui sont classées en fonction de leur groupe numérique (A, B ou D). Il est fait référence aux peintures par leur numéro La Faille.

On observe une bonne corrélation entre la quantité de soufre détectée d'une part, et la quantité totale de baryum et de zinc détectée d'autre part (coefficient de corrélation de 0,98). Ceci semble appuyer l'hypothèse selon laquelle le zinc détecté dans les couches de préparation du deuxième groupe (présence de zinc, de baryum et de soufre) est présent sous forme de lithopone, et non sous forme de blanc de zinc. Nous considérerons donc par la suite la présence de lithopone dans ces couches, tout en n'excluant pas la possibilité que du sulfate de baryum, indépendamment du lithopone, soit également présent.
En effet, la présence dans certaines de ces couches de grains de forme tabulaire riches en baryum et en soufre mais ne comportant pas de zinc (tableau 8.5), suggère la présence de la forme naturelle de sulfate de baryum ou de blanc fixe.
De plus, la corrélation entre les quantités de zinc et de baryum détectées pour les toiles *Tasset et L'Hôte* qui contiennent ces deux éléments (figure 8.4) n'est pas aussi bonne que celle observée entre la quantité de soufre d'une part, et la somme des quantités de baryum et de zinc d'autre part (coefficient de corrélation respectivement de 0,93 et de 0,98). Ceci confirme la présence d'une autre source de baryum en plus du lithopone.

Par ailleurs, sur la figure 8.4, on observe à nouveau que les sept préparations du groupe numérique A, peintes à Saint-Rémy et Auvers, sont relativement homogènes au niveau de leurs teneurs massiques en baryum et en zinc dans leur couche 1 de préparation d'une part et dans leur couche 2 de préparation d'autre part (couches 1 : pourcentage massique de baryum de l'ordre de 8-12% et de zinc de 4-5% ; couches 2 : pourcentage massique de baryum de 2 à 4 % et de zinc de 1 à 3 %). De plus, comme nous venons de le mettre en évidence, l'ensemble de ces couches de préparation contient très probablement du lithopone (figures 8.3 et 8.4). Nous avions déjà mis en évidence auparavant que ce groupe de préparations était homogène au niveau des teneurs en plomb et en calcium dans chacune de leurs deux couches (en violet dans la figure 8.2). Ce groupe de sept tableaux paraît donc très homogène au niveau de la composition chimique. Cependant, comme mentionné précédemment, les lettres de Van Gogh et la chronologie de la réalisation de ces tableaux indiquent qu'il est peu vraisemblable que F483 provienne du même rouleau de toile que les six autres tableaux. En effet, F483 a été peint en septembre 1889 à Saint-Rémy d'après les lettres de Van Gogh (lettres 803, 806 [1]) - soit quelques semaines avant qu'il mentionne ne plus avoir du tout de toiles (lettres 810 [1]) - tandis que les six autres ont tous été peints un an plus tard à Auvers-sur-Oise (juin-juillet 1890) (lettres 877, 879 [1]). Cependant, les aspects examinés par les analyses MEB-EDX ne permettent pas de distinguer ces deux rouleaux potentiels, il faudra donc trouver d'autres critères pour les différencier.

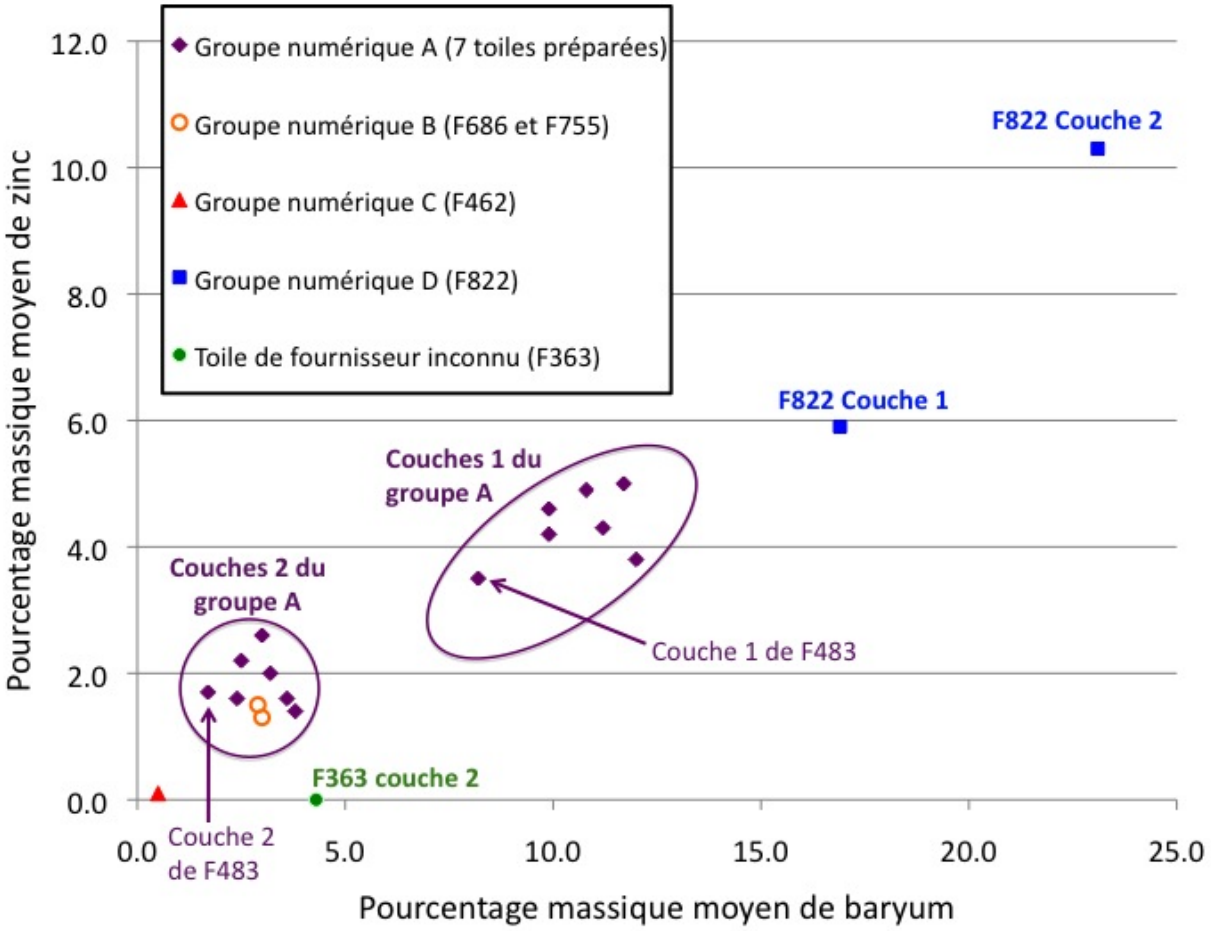


FIGURE 8.4 – Pourcentage massique moyen de zinc en fonction du pourcentage massique moyen de baryum pour les différentes couches des 12 préparations du corpus du C2RMF où du zinc et du baryum ont été détectés (moyenne basée sur l'analyse de trois à cinq zones dans chaque couche de préparation ; lorsque plusieurs échantillons issus d'un même tableau ont été étudiés, nous avons représenté un seul point moyen pour chaque couche de préparation afin d'alléger le graphique). Les préparations de *Tasset et L'Hôte* sont classées en fonction de leur groupe numérique (A, B, C ou D), tandis que la préparation commerciale de fournisseur inconnu (F363) est indiquée en vert. Il est fait référence aux peintures par leur numéro La Faille.

Enfin, par le même raisonnement que précédemment, plusieurs critères (nombre de couches, présence de zinc, de baryum et de soufre, quantité de calcium détectée) mettent en évidence que les quatres préparations étudiées du groupe numérique C proviennent d'au moins trois rouleaux de toile différents (tableau 8.5) :

- F634 et F697 : deux couches de préparation, contenant du calcium et la présence conjointe de quantité significative de baryum, de soufre et de zinc (présence de lithopone).
- F462 : une couche de préparation, contenant du soufre et du baryum, et des grains riches en ces deux éléments, du zinc seulement sous forme de traces et une faible quantité de calcium, de l'ordre de 0,5% massique.
- F627 : une couche de préparation, où le le baryum, le soufre et le zinc n'ont pas été détectés, et comportant une importante quantité de calcium (de l'ordre de 12% massique), bien plus importante que celle détectée dans F462.

En conclusion, nous avons donc souligné que la présence conjointe de zinc, de baryum et de soufre en quantité significative a été observée pour toutes les toiles préparées *Tasset et L'Hôte* sauf celles du groupe numérique C. Certains éléments mettent en évidence qu'il est très probable que ces préparations contiennent du lithopone. Cela pourrait être une caractéristique de nombreux rouleaux de toile *Tasset et L'Hôte* par rapport aux autres préparations à base de blanc de plomb provenant d'autres fournisseurs, dans lesquelles le lithopone n'a pas été détecté. Nous avons également mis en évidence que le nombre de couches de préparations, la présence et la teneur en calcium, ainsi que la présence de baryum, de zinc et de soufre dans la préparation, sont des critères qui permettent de différencier plusieurs rouleaux de toile *Tasset et L'Hôte* au sein des groupes numériques A et C.
Parmi les préparations du groupe numérique A que nous avons analysées semi-quantitativement, un groupe très homogène de sept peintures se dessine (deux couches ; composition élémentaire similaire en plomb, calcium, baryum et zinc ; présence de lithopone) : cependant la cohérence par rapport aux lettres de Van Gogh et à la chronologie suggère que l'une de ces peintures (F483) ne peut pas avoir été peinte à partir du même rouleau de toile [1]. Ces éléments indiquent qu'il est nécessaire de rechercher d'autres critères afin de distinguer le rouleau de toile dont provient le tableau F483 (Saint-Rémy) d'avec le rouleau dont proviennent les six autres peintures (Auvers-sur-Oise). C'est ce que nous avons étudié et que nous présenterons dans la suite de ce chapitre, en cherchant à identifier les phases chimiques composant les différentes préparations, les principaux ingrédients minéraux qui ont été employés, ainsi que les éléments minoritaires et traces.

8.3.3 Etude des phases cristallines composant les préparations

Nous avons réalisé des analyses de SR-XRF/XRD afin d'identifier les différentes phases cristallines présentes dans les préparations sur 30 coupes de préparation provenant de 28 tableaux de notre corpus. Dans le cas de 12 coupes issues de 12 tableaux du corpus, les analyses de SR-FTIR ont permis de confirmer les résultats obtenus par SR-XRF/XRD ou d'apporter des informations supplémentaires concernant les phases présentes lorsque les résultats de diffraction X ne permettaient pas de trancher. On pourra se reporter au tableau 4.7 du chapitre 4 pour le détail des coupes étudiées par ces deux techniques dans le cadre de la problématique sur la caractérisation des préparations commerciales au blanc de plomb en fonction de leur provenance. Nous allons dans un premier temps présenter les résultats obtenus à partir des analyses de SR-XRF/XRD et SR-FTIR pour les préparations des 29 tableaux concernés (selon tableau 4.7), puis dans un deuxième temps, discuter les phases cristallines identifiées dans les couches de préparations.

Illustration de l'exploitation des résultats des analyses SR-XRF/XRD et SR-FTIR

Les analyses SR-XRF/XRD et SR-FTIR ont été réalisées sur des coupes de peinture selon les conditions expérimentales et les protocoles décrits dans la section 5.1.2 du chapitre 5.

Analyses par SR-XRF/XRD
A l'issue des analyses de SR-XRF/XRD et après extraction des données à partir des images de diffraction à l'aide du logiciel Fit2D [86], deux cartographies sont obtenues pour la zone analysée de l'échantillon : une cartographie de fluorescence X et une cartographie, de même taille, de diffraction X. Ainsi pour chaque pixel des cartographies, un spectre de fluorescence X et un diffractogramme ont été enregistrés. Le logiciel PyMCA [87] a été utilisé pour travailler sur ces cartographies afin d'obtenir un diffractogramme moyen pour chaque couche de peinture analysée. La cartographie de fluorescence X a été employée pour différencier les couches de peinture composant l'échantillon : la répartition d'éléments chimiques présents sélectivement dans certaines couches a été représentée en cartographies RGB avec le logiciel PyMCA en sélectionnant des régions d'intérêt (ROI) au niveau des raies de fluorescence X de ces éléments chimiques. Par exemple, l'échantillon provenant de F754 (figure 8.5) comporte trois couches de peinture (figure 8.5.a) : la couche 1 est à base de plomb et d'une quantité importante de calcium, la couche 2 est notamment à base de plomb et la couche 3 présente la caractéristique par rapport au deux premières couches de comporter du cobalt. La cartographie RGB (figure 8.5.b) représentant la répartition du plomb (en rouge), du calcium (en vert) et du cobalt (en

bleu) permet ainsi de différencier les trois couches (couche 1 en vert et rouge ; couche 2 en rouge et couche 3 en violet).

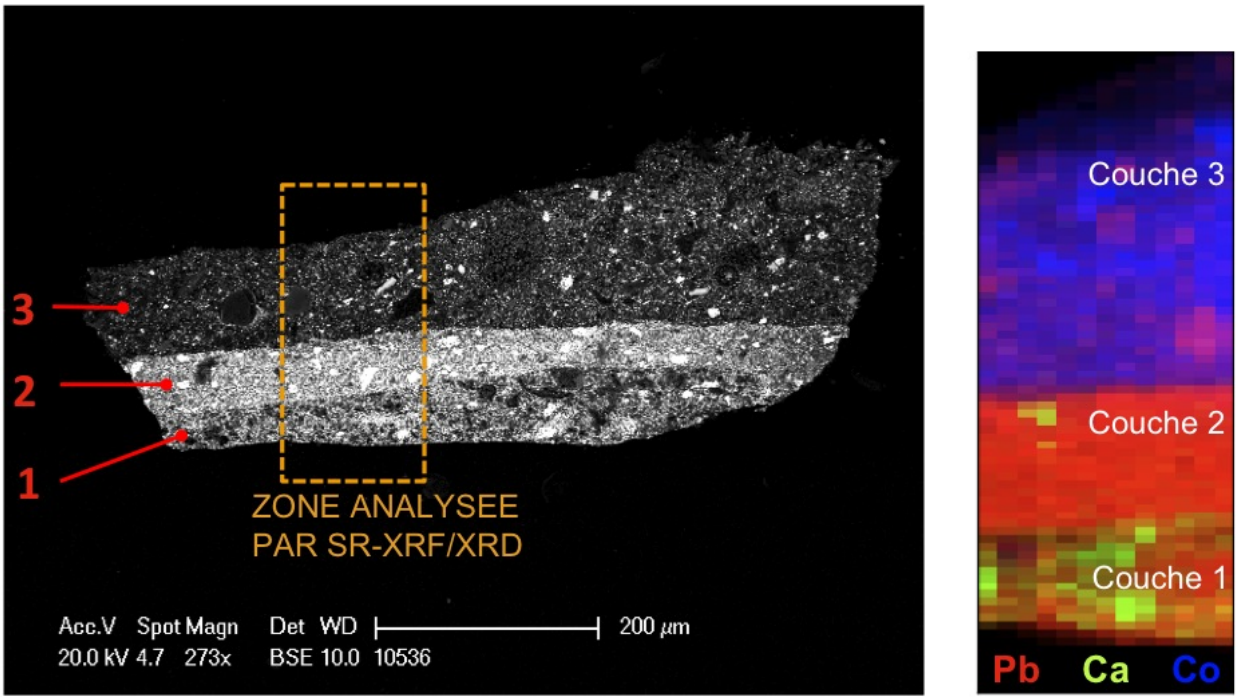


FIGURE 8.5 – a) Image MEB-BSE de la coupe issue du tableau F754, montrant les trois couches qui la composent (couches numérotées en rouge de la toile à la surface) et la zone analysée par SR-XRF/XRD (rectangle en pointillé orange) (à gauche) ; b) Cartographie RGB au sein de la zone analysée par SR-XRF/XRD de la coupe issue de F754 montrant la répartition du plomb (en rouge), du calcium (en vert) et du cobalt (en bleu) et permettant de différencier les trois couches de peintures composant la coupe (à droite).

La sélection des différents pixels appartenant à chaque couche permet d'obtenir un diffractogramme moyen pour chacune des couches de peinture composant l'échantillon. A titre d'exemple, la figure 8.6 représente le diffractogramme moyen de la couche 1 de préparation de l'échantillon provenant de F754, traité avec le logiciel EVA pour effectuer des comparaisons avec des références afin d'identifier les phases présentes. On observe ainsi dans cette couche la présence d'hydrocérusite ($Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$, en rouge) et de cérusite ($PbCO_3$, en bleu) (deux phases cristallines qui composent le blanc de plomb), de calcite ($CaCO_3$, en vert) ainsi que la présence nettement moins marquée de baryte ($BaSO_4$, en rose). Une petite quantité de wurtzite (ZnS) pourrait également être présente : en effet il est possible que les deux pics de diffraction d'intensité les plus importantes de cette phase soient présents ($2\theta = 8{,}11$ et $8{,}68°$). Cependant le nombre important de pics de diffraction provenant des autres phases ne permet pas de voir si les autres pics de la wurtzite sont présents. La zincite d'autre part (ZnO) ne parait pas être

présente (pics les plus intenses à $2\theta = 9{,}02$ et $10{,}26°$), mais le diffractogramme ne permet pas d'apporter de réponse concluante quant à l'identité du composé à base de zinc détecté dans la couche 1 de F754.

Le même travail a été effectué pour les 30 coupes de préparation analysées par SR-XRF/XRD afin de déterminer les phases composant les couches de préparation. Les résultats sont présentés dans le tableau 8.6.

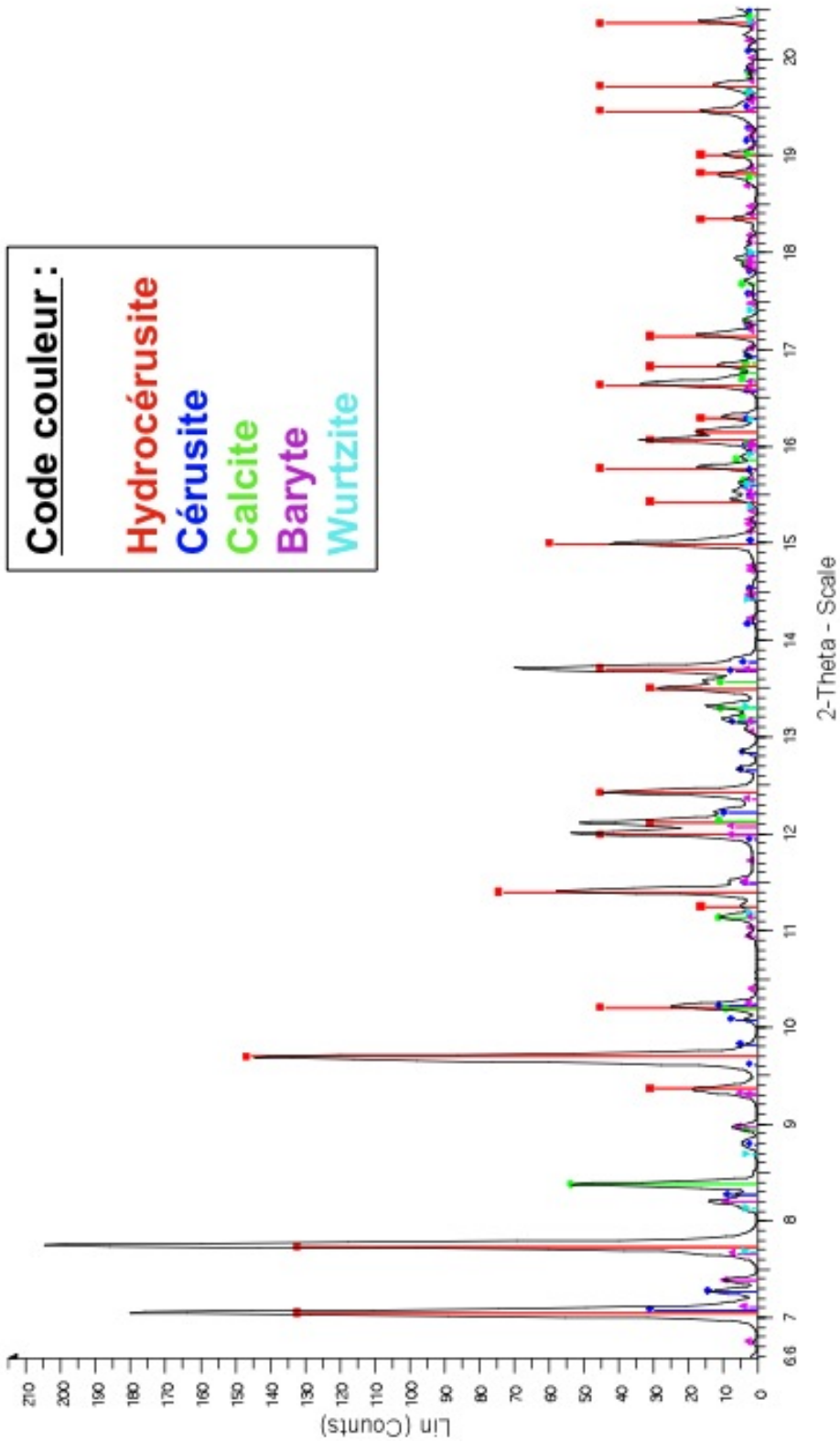


FIGURE 8.6 – Diffractogramme moyen de la couche 1 de préparation de l'échantillon de F754, comparé à des phases de référence de la base de données du logiciel EVA : hydrocérusite (en rouge), cérusite (en bleu), calcite (en vert), baryte (en rose) et wurtzite (en bleu turquoise).

Analyses par SR-FTIR

Le travail pour extraire les spectres infrarouges à partir des cartographies 2D a été illustré dans la section 7 du chapitre 7.4.1 auquel on pourra se reporter. La figure 8.7 présente un exemple de spectre infrarouge moyen obtenu pour la couche 1 de préparation de la coupe issue de la peinture F670.

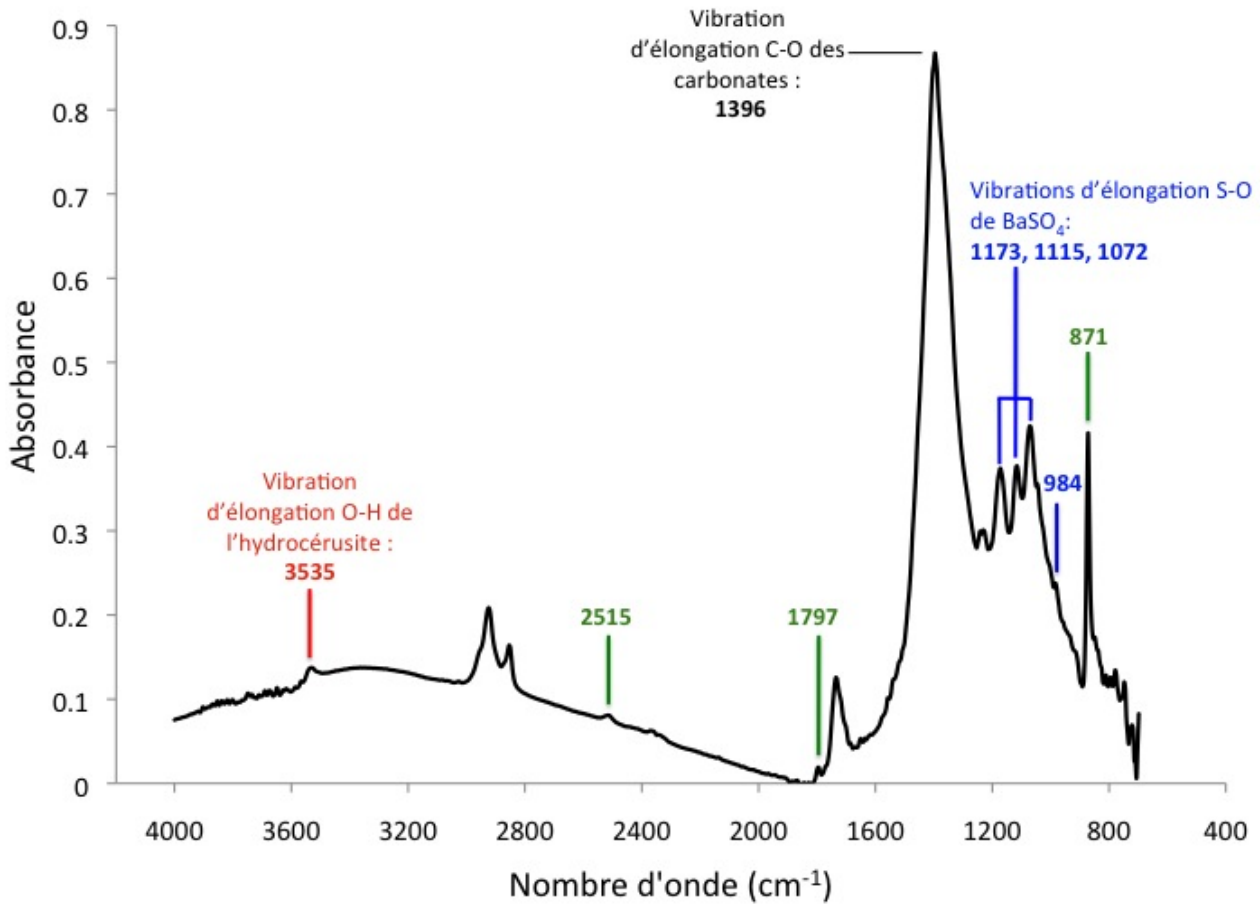


FIGURE 8.7 – Spectre infrarouge moyen de la couche 1 de l'échantillon provenant de F670, mettant en évidence la présence de carbonates (bande large d'élongation C-O des carbonates vers 1400 cm^{-1}) de plomb hydraté (bande de vibration d'élongation O-H de l'hydrocérusite à 3535 cm^{-1} - en rouge) et de calcium (bandes de vibration à 2515, 1797 et 871 cm^{-1} - en vert), ainsi que la présence de sulfate de baryum (bandes de vibrations d'élongation S-O à 1173, 1115, 1072 cm^{-1} et de déformation d'angle à 984 cm^{-1} - en bleu).

On identifie clairement dans cette couche de préparation la présence de trois composés minéraux par comparaison avec des références et la littérature [82, 135] : le carbonate de plomb hydraté (hydrocérusite), le carbonate de calcium et le sulfate de baryum.

La large bande vers 1400 cm^{-1} met en évidence la présence de carbonates, correspondant à

la vibration d'élongation des C-O des CO_3. De plus, la bande caractéristique vers 3535 cm^{-1} (vibration d'élongation du O-H) nous a permis d'identifier la présence d'hydrocérusite. D'autre part, la présence conjointe des bandes de vibration à 2515, 1797 et à 871 cm^{-1} (vibration de déformation d'angle) (en vert) permet d'identifier la présence de carbonate de calcium. La présence d'une bande fine à 836 cm^{-1} est caractéristique de la présence de cérusite, $PbCO_3$. Cependant, dans le cas des spectres que nous avons obtenus, cette zone est souvent très bruitée et ne nous a pas permis de déterminer clairement si de la cérusite était présente dans l'ensemble des couches étudiées par SR-FTIR.
Enfin, les trois bandes dans le domaine 1200-1050 cm^{-1} (vibrations d'élongation de S-O à 1173, 1115, 1072 cm^{-1}), ainsi que la bande fine à 984 cm^{-1} (bande de déformation d'angle du S-O) (en bleu), soulignent la présence de sulfate de baryum.

Nous avons ainsi exploité l'ensemble des spectres moyens infrarouges des couches de préparation pour les coupes provenant des tableaux de notre corpus afin de confronter et de compléter les informations obtenues par les analyses SR-XRF/XRD.

Présentation et discussion des résultats

Les résultats sur les phases cristallines détectées dans les différentes couches de préparation de notre corpus sont reportés dans le tableau 8.6. Ces informations sont notamment issues des analyses SR-XRD mais ont été dans certains cas complétées par les informations obtenues par les analyses SR-FTIR, cela est alors indiqué par un astérisque (★).
Dans certains cas, les différentes couches de préparation n'ont pas pu être distinguées à partir des cartographies. Ceci est alors mentionné dans le tableau 8.6 par un triangle blanc (△). Pour faciliter la lecture du tableau, les résultats ont été groupés par couches ou par groupes lorsqu'ils étaient identiques.
Les analyses de SR-XRD et de SR-FTIR que nous avons effectuées ne permettent pas d'apporter des informations concluantes pour identifier le composé à base de zinc, très probablement du lithopone d'après les analyses MEB-EDX. Ainsi les résultats concernant la présence des phases ZnS et ZnO, toujours très ambigus, n'ont pas été inclus dans le tableau récapitulatif des résultats.

TABLEAU 8.6 – Bilan des phases détectées dans les couches de préparation de 29 tableaux de notre corpus à partir des résultats des analyses SR-XRD, complétés dans certains cas par ceux des analyses SR-FTIR (indiqués alors par une astérisque (★). Les tableaux, indiqués par leur numéro La Faille (ou de référence), sont classés en fonction du fournisseur de toiles préparées, des groupes numériques pour les toiles *Tasset et L'Hôte* (A, B, C ou D) et des périodes auxquelles ils ont été peints, indiquées par les périodes de la vie de Van Gogh. Dans certains cas, il n'a pas été possible d'identifier clairement les différentes couches de préparation à partir des cartographies, ceci est indiqué par un triangle blanc (△).

Groupe numérique	Période	Tableaux	Couche	Hydrocérusite	Cérusite	Calcite	$BaSO_4$
		Tasset et L'Hôte					
A	Arles	F458, F514, F527	1	oui	oui		oui
	Saint Rémy	F483, F607, F651, F659, F670	1 et 2	oui	oui	oui	oui
	Auvers	F754, F756, F764, F783, F792	1 et 2	oui	oui	oui	oui
B	Saint Rémy	F632	1	oui		oui	probable
		F686	1	oui	oui	oui	probable
	Auvers-sur-Oise	F755	1	oui	oui	oui	probable
C	Arles	F462	1	oui	oui	oui	oui
	Saint Rémy	F627	1	oui	oui	oui★	
		F634	1 et 2	oui	probable	oui	oui
		F697△	1 et 2	oui	oui	oui	probable
D	Auvers	F822	1 et 2	oui		oui	oui
		Rey et Perrot					
	Paris	F215d	1	oui	oui		
		E1491	1	oui	oui	oui	
		S274	1	oui	oui		
		Préparations commerciales de fournisseur inconnu					
	Nuenen	F44△	1 et 2	oui	oui	oui	
	Paris	F363	1			oui★	
			2	oui	oui	oui	oui
		F238	1	oui★	probable★	oui★	
	Arles	F405△	1 ?	oui		oui	
			2 ?	oui	oui	oui	
		F545	1	oui	probable	oui	

Dans les couches de préparation étudiées contenant du blanc de plomb, c'est-à-dire toutes les couches sauf la couche 1 de F363, on détecte la présence d'hydrocérusite dans toutes les couches et la présence de cérusite dans la majorité des couches.
En effet, la cérusite a été détectée dans toutes les préparation étudiées (présence seulement probable pour F238, F634 et F545), sauf dans celles de deux toiles *Tasset et L'Hôte* (F632 et F822) et dans la couche 1 de préparation de la toile de fournisseur inconnu F405.
Le fait que la cérusite ne soit pas détectée systématiquement dans les couches à base de blanc de plomb étudiées, contrairement à l'hydrocérusite, met en évidence soit la répartition très hétérogène de la cérusite par rapport à celle de l'hydrocérusite au sein du blanc de plomb, soit que certaines couches de préparation sont constituées de blanc de plomb composé uniquement d'hydrocérusite. Par conséquent, la quantité de cérusite détectée (ou son absence) pourrait être un indicateur de la provenance du blanc de plomb utilisé dans les préparations.
Ainsi, au sein du groupe numérique B, la cérusite a été détectée dans les couches de préparations de F686 et de F755, alors que l'on ne la détecte pas dans la préparation de F632. Cela souligne que la présence de cérusite est un critère qui pourrait permettre de discriminer différents rouleaux de toile au sein des tableaux du groupe numérique B.

La calcite a été détectée dans la plupart des couches de préparation, tandis que le gypse ($CaSO_4.2H_2O$) n'a été détecté dans aucune couche. Nous avons pu identifier la présence de calcite dans l'ensemble des couches de préparation *Tasset et L'Hôte* que nous avons étudiées, exceptions faites de celles des tableaux peints à Arles du groupe numérique A. Cela est cohérent avec les analyses MEB-EDX des préparations des tableaux peints à Arles du groupe numérique A, où le calcium n'avait été déctecté qu'en très faible quantité, sous forme de traces. La quantité de calcium dans les zones analysées de ces couches est alors trop faible par rapport à la limite de détection pour identifier sa nature.
Concernant les toiles préparées *Rey et Perrot*, la calcite n'a été détectée que dans une préparation (E1491) sur les trois étudiées, bien que le calcium ait été détecté par MEB-EDX dans l'ensemble des trois couches de préparation, mais souvent de manière locale sous forme de grains. Dans les deux autres préparations (F215d et S274), la quantité trop faible du composé à base de calcium par rapport aux limites de détection des techniques d'analyses n'a, comme précédémmment, pas permis d'identifier sa nature.
La calcite a également été détectée dans l'ensemble des couches de préparation de fournisseur inconnu.

Concernant la présence de baryum, nous avons confirmé que le baryum est sous la forme de sulfate de baryum, indiquant la présence de baryte naturelle/blanc fixe et/ou de lithopone,

comme discuté précédemment dans la section 8.3.2.

En conclusion, nous avons donc mis en évidence que, au sein de notre corpus, le blanc de plomb qui compose les couches de préparation est constitué d'hydrocérusite ou d'un mélange d'hydrocérusite et de cérusite. La cérusite n'a pas été détectée dans toutes les couches de préparation *Tasset et L'Hôte* étudiées du groupe numérique B, soulignant qu'il pourrait s'agir d'un critère intéressant pour discriminer les différents rouleaux de toile au sein de ce groupe numérique.
Nous avons identifié la présence de calcite dans la majorité des préparations étudiées, tandis que le gypse n'a pas été détecté. La présence de sulfate de baryum a été mise en évidence dans de nombreuses couches de préparation. Celle-ci indique la présence de baryte ou de lithopone dans certains cas, mais aussi dans d'autres cas la présence conjointe de ces deux composés.
Après avoir identifié les phases majoritaires composant les préparations, nous nous sommes intéressés aux ingrédients minéraux ajoutés dans la formulation des préparations ainsi qu'aux éléments minoritaires et traces, afin de continuer à explorer des critères pour déterminer la provenance des toiles préparées commercialement.

8.3.4 Etude des ingrédients composant les préparations et des éléments minoritaires ou traces par analyses PIXE

Afin d'identifier les ingrédients principaux ajoutés dans la préparation ainsi que les éléments minoritaires et traces, nous avons réalisé des analyses PIXE sur une sélection de 13 coupes parmi le corpus de 25 coupes de préparation commerciale à base de blanc de plomb du C2RMF. En effet, les analyses PIXE permettent de sonder un volume plus important de l'échantillon que les analyses MEB-EDX qui sondent surtout la surface de l'échantillon, offrant ainsi la possibilité de mieux s'affranchir de l'hétérogénéité de la répartition des grains au sein de l'échantillon. De plus, la très grande sensibilité des analyses PIXE permet une bonne détection des éléments traces.
Les 13 coupes de peinture, provenant de 12 peintures (tableau 8.7), ont été étudiées selon le protocole décrit dans le chapitre 5. Nous avons choisi d'étudier deux coupes de préparation d'une même peinture (F783) pour évaluer la reproductibilité des résultats d'un échantillon à l'autre. Nous avons sélectionné au moins une coupe pour chaque groupe numérique pour les préparations de *Tasset et L'Hôte* et pour chaque peinture de fournisseur inconnu. Nous avons étudié plusieurs peintures du groupe numérique A pour essayer de trouver des critères discriminants entre la peinture peinte à Saint Rémy (F483) et celles peintes à Auvers-sur-Oise (4

peintures analysées par PIXE : F754, F756, F783 et F792).

TABLEAU 8.7 – Coupes de préparations étudiées par PIXE. Le nom des 12 tableaux dont les coupes sont issues sont indiqués par leur numéro La Faille. Les tableaux sont classés en fonction des fournisseurs et des groupes numériques pour les toiles préparées *Tasset et L'Hôte* . Les périodes auxquelles les tableaux ont été peints sont indiquées, ainsi que le nombre de couches de préparation.

Groupe numérique	Période	Nombre de couches	Tableaux
Préparations *Tasset et L'Hôte*			
A	Saint Rémy	2	F483
	Auvers-sur-Oise	2	F754, F756, F783 (2 coupes), F792
B	Saint Rémy	1	F686
	Auvers-sur-Oise	1	F755
C	Saint Rémy	1	F627
D	Auvers-sur-Oise	2	F822
Préparations commerciales de fournisseur inconnu			
	Paris	1	F238
		2	F363
	Arles	1	F545

Ingrédients utilisés dans la formulation des préparations

Les toiles des quatre tableaux, peints à Auvers à très peu de temps d'intervalle, sont du même groupe numérique (groupe A) et possèdent des préparations très similaires en composition, suggérant qu'elles sont issues d'un même rouleau de toile *Tasset et L'Hôte*. Les cinq coupes des préparations de ces quatre tableaux constituent ainsi un groupe homogène, qui peut nous permettre d'obtenir des informations sur les différents ingrédients ajoutés dans les formulations des préparations. Pour ce faire, dans un premier temps, nous avons exploré au sein de ce groupe si des corrélations existaient entre les différents éléments chimiques détectés provenant de différents composés.

Dans ce groupe de quatre préparations, les composés principaux qui ont été identifiés à partir des analyses précédentes (tableau 8.6) sont le blanc de plomb, le carbonate de calcium, le sulfate de baryum et du lithopone.

Lorsqu'on représente le pourcentage massique de baryum en fonction du pourcentage massique

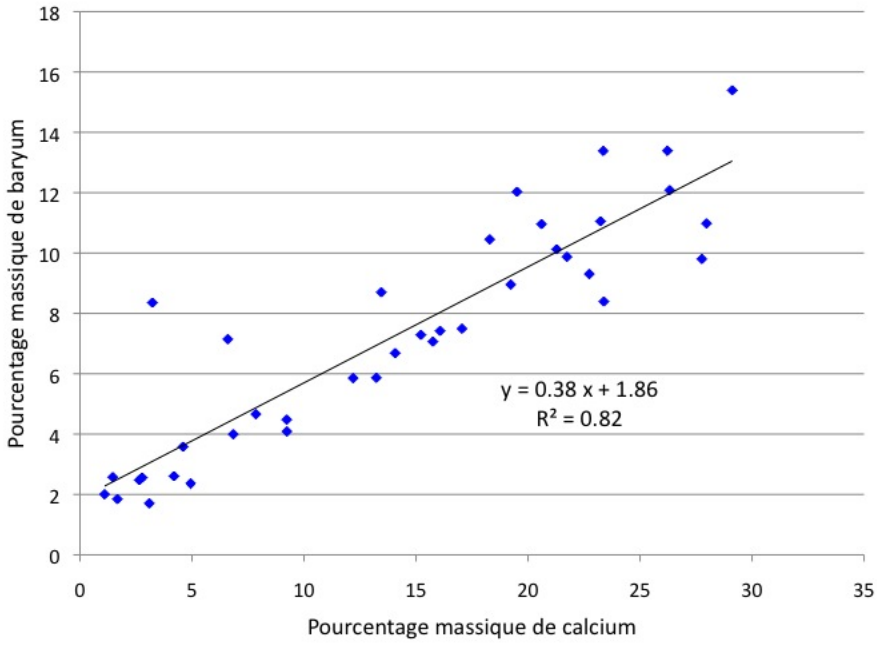
de calcium pour les différents profils d'analyses PIXE effectués dans les couches de préparations de ces cinq coupes (figure 8.8.a), on observe une bonne corrélation entre les quantités détectées de calcium et de baryum (coefficient de corrélation de 0,82). Cela met en évidence que le carbonate de calcium et un composé à base de sulfate de baryum ont été ajoutés ensemble sous forme de mélange dans la formulation des préparations, et non pas en tant qu'ingrédients indépendants.
Par contre, il n'y a pas de corrélation entre les quantités de calcium et de zinc, indiquant que c'est du sulfate de baryum seul, et non pas du lithopone, qui a été ajouté de manière conjointe avec le carbonate de calcium.
Le sulfate de baryum provient donc de deux sources différentes : le mélange $BaSO_4/CaCO_3$ d'une part et le lithopone d'autre part.
On observe d'ailleurs une meilleure corrélation entre la somme des pourcentages massiques de calcium et de zinc d'une part, et le pourcentage massique de baryum d'autre part (figure 8.8.b), que celle observée entre le baryum et le calcium (figure 8.8.a) (respectivement 0.91 contre 0.82).

L'ingrédient à base de carbonate de calcium et de sulfate de baryum pourrait être ajouté dans la formulation sous la forme :

- soit d'un mélange préalable d'une proportion de carbonate de calcium avec du sulfate de baryum par le fournisseur ou le fabriquant,
- soit de l'ajout d'un composé fabriqué par la coprécipitation de carbonate de calcium et de sulfate de baryum. La littérature mentionne en effet l'existence du blancophone, coprécipité de $CaCO_3$ et $BaSO_4$, en proportion de l'ordre 30/70 [136]. Il n'est malheureusement pas précisé s'il s'agit de proportion massique ou volumique. Dans notre cas, la proportion de calcium semble bien plus importante que celle de baryum, suggérant un composé dans les proportions inverses.

La présence de grains tabulaires de $BaSO_4$ dans certaines couches suggère qu'il s'agit plutôt de la première hypothèse.

L'ensemble de ces éléments met en évidence que les ingrédients utilisés pour la formulation des quatre préparations étudiées du groupe numérique A et peintes à Auvers-sur-Oise sont le blanc de plomb, un mélange carbonate de calcium/sulfate de baryum et du lithopone.



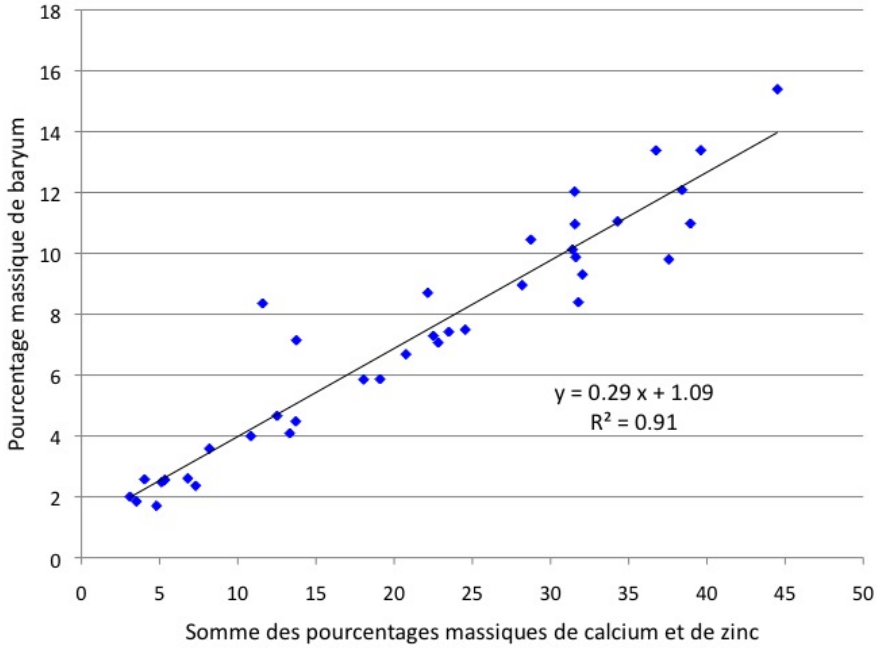


FIGURE 8.8 – Pourcentage massique de baryum a) en fonction du pourcentage massique de calcium (graphique supérieur) et b) en fonction de la somme des pourcentages massiques de calcium et de zinc (graphique inférieur), à partir des profils d'analyses PIXE effectués au sein des différentes couches de préparation de toiles préparées *Tasset et L'Hôte* du groupe numérique A et peintes à Auvers-sur-Oise (5 coupes de préparation provenant de 4 tableaux : F754, F756, F783 (2 coupes) et F792).

Nous avons confronté ces résultats à ceux des neuf autres préparations analysées par PIXE (figure 8.9). Les résultats pour la couche 1 de préparation de F363 ne figurent pas sur le graphique pour permettre une meilleure visibilité des résultats, celle-ci étant composée quasiment exclusivement de calcium et ne comportant pas de baryum.

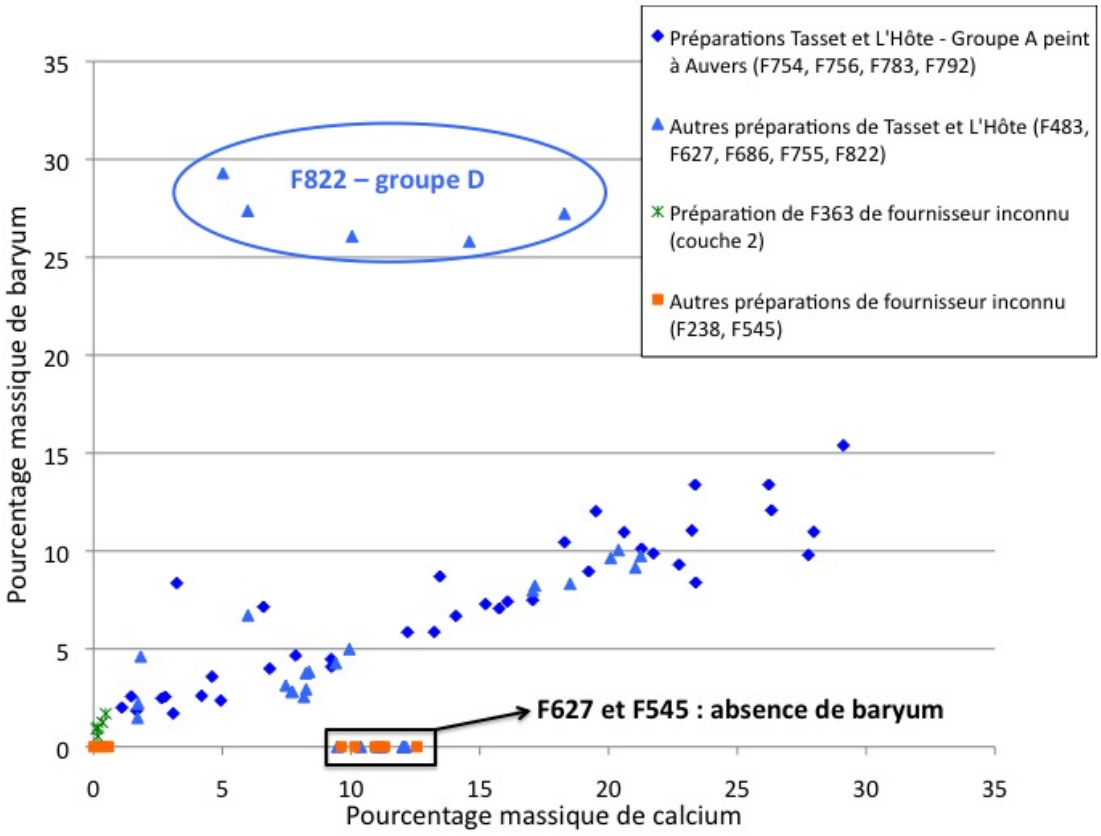


FIGURE 8.9 – Pourcentage massique de baryum en fonction du pourcentage massique de calcium à partir des profils d'analyse PIXE effectués au sein des différentes couches de préparation de 12 toiles préparées : toiles *Tasset et L'Hôte* (en bleu), toiles de fournisseur inconnu (en vert (couche 2 de F363) ou en orange (F238 et F545)).

On observe la même corrélation entre la quantité de baryum et de calcium pour toutes les préparations *Tasset et L'Hôte* étudiées (en bleu), sauf celles de F822 (groupe numérique D) et F627 (groupe numérique C). Cela souligne que le même type de mélange à base de carbonate de calcium et sulfate de baryum que celui mis en évidence pour le groupe homogène des préparations *Tasset et L'Hôte* du groupe numérique A d'Auvers (en bleu foncé) a été ajouté comme l'un des ingrédients pour formuler d'autres préparations *Tasset et L'Hôte* : les préparations de F483 (groupe numérique A, tableau peint à Saint-Rémy), de F686 et de F755

(groupe numérique B) (en bleu clair).
La corrélation n'est pas observée dans le cas de la préparation de F822 (groupe numérique D) provenant de *Tasset et L'Hôte* les sources des éléments de baryum et de calcium semblent totalement indépendantes, mettant en évidence que le baryum et le calcium sont issus de deux ingrédients différents. Cependant le nombre réduit d'analyses et le fait que nous n'ayons analysé qu'un échantillon de ce type de préparation ne permet pas d'avoir plus d'informations sur les différents ingrédients utilisés dans la formulation.
Dans le cas de la préparation de F627 (toile *Tasset et L'Hôte* groupe numérique C), le baryum n'a pas été détecté, tout comme dans les préparations de fournisseur inconnu F545 et F238 (en orange). Dans le cas de ces trois préparations, du carbonate de calcium a été ajouté seul, sans sulfate de baryum.

Eléments minoritaires et éléments traces

En dehors des éléments chimiques détectés en quantité relativement importante et mentionnés précédemment, on observe dans toutes les couches de préparation étudiées en quantité minoritaire de l'aluminium, du silicium, du fer et du chlore. On détecte localement dans la couche 1 de préparation de F783 la présence de magnésium et de potassium (F783-10603), mais pas dans la couche 1 de l'autre coupe issue de la même préparation (F783-10479). Ceci met en évidence la répartition hétérogène de ces éléments au sein de la préparation à l'échelle de nos analyses, sur lesquels on ne peut donc pas se baser pour différencier les différents rouleaux de toile *Tasset et L'Hôte*. Par ailleurs, nous avons détecté, en fonction des différentes couches de préparation étudiées, du cuivre, du manganèse, du chrome, du zinc et du nickel.

Nous avons essayé de voir si la présence des éléments traces était corrélée avec les éléments chimiques des ingrédients principaux identifiés dans le groupe homogène de quatre préparations défini précédemment (cinq coupes de préparations d'Auvers du groupe numérique A). Cependant cela est souvent rendu difficile car dans certaines analyses les éléments traces sont sous la limite de détection, réduisant alors le nombre de données pour juger d'une corrélation éventuelle.

Nous n'avons pas observé de corrélation pour l'aluminium, le silicium, le fer ou le chlore avec les éléments chimiques issus des ingrédients principaux (plomb, calcium, baryum, soufre et zinc) pour le groupe des 5 coupes de préparation d'Auvers du groupe numérique A. Nous ne constatons pas non plus de corrélations entre ces éléments minoritaires entre eux. Les données que nous avons obtenues ne nous permettent pas de déterminer s'il s'agit d'éléments supplémentaires ajoutés dans la formulation, ou bien s'il s'agit d'impuretés ajoutées avec l'un des ingrédients

principaux.

Le fer, l'aluminium et le silicium ont été détectés dans toutes les couches de préparation : le fer est présent de manière assez homogène dans les différentes analyses des couches de préparations avec des teneurs massiques de l'ordre de 0,2 à 0,5 %, pouvant dans certains cas aller jusqu'à 0,9 %. Les teneurs en aluminium et silicium sont quant à elles plus hétérogènes au sein d'une même couche, suggérant la présence localisée de ces éléments sous forme de grain, de l'ordre de 0,3 à 0,8 % massique, pouvant aller jusqu'à 2,2 % dans certains cas pour l'aluminium. Il est mentionné que le carbonate de calcium et le sulfate de baryum peuvent contenir ces éléments chimiques en tant qu'impuretés [21, 119]. Le fer pourrait également provenir de l'addition de pigments de terres à base d'oxydes de fer, procurant une légère coloration aux préparations. L'aluminium et le silicium peuvent également provenir d'argile, constituée de silicates, notamment d'aluminium, et qui peut être utilisée comme charge en peinture.

Le chlore a été détecté dans quasiment toutes les couches de préparation, en quantité pouvant aller jusquà 1 % massique. Sa présence semble souvent hétérogène au sein d'une même couche. Il paraît donc difficile d'utiliser ce critère pour caractériser la provenance des toiles. Marino (2006) a également détecté du chlore dans des coupes de préparation de Van Gogh à base de blanc de plomb peintes pendant la période de Paris. Les analyses par SIMS semble indiquer une corrélation entre la localisation du chlore et celle du blanc de plomb [33]. Keune (2005) mentionne également la présence de chlore au niveau de savons de plomb dans des coupes de peintures anciennes de blanc de plomb, et propose deux sources potentielles de chlore [43] :

- un lavage à l'eau du blanc de plomb brut est souvent effectué pour réduire la quantité d'acétate de plomb présent : on peut imaginer que l'utilisation d'eau chlorée soit à l'origine de la présence de chlore.
- il est également possible que ce soit l'eau utilisée pour purifier l'huile qui soit la source de chlore.

D'autre part, au niveau des éléments traces, on détecte du cuivre dans l'ensemble des couches de préparation, présent de manière homogène au sein d'une même couche dans des teneurs de l'ordre de 0,02 à 0,1 % massique. On détecte également du manganèse et du nickel dans de nombreuses couches, mais seulement localement dans certaines analyses d'une même couche, suggérant qu'ils sont présents en quantités proches de la limite de détection ou qu'ils ne sont présents que localement dans la couche. Le nickel est détecté dans des teneurs allant de 0,02 à 0,09 % massique et le manganèse dans des teneurs de l'ordre de 0,05 à 0,10 % massique, pouvant aller jusqu'à 0,2 % massique.

A partir des résultats des analyses PIXE, nous n'avons pas trouvé de corrélation permettant d'identifier la provenance de ces trois éléments traces (Cu, Mn, Ni) au sein des préparations *Tasset et L'Hôte* du groupe numérique A peintes à Auvers. Il pourrait y avoir cependant une corrélation entre la présence de manganèse et de zinc au sein de ce groupe (coefficient de corrélation de 0,83 en prenant en compte seulement les analyses où le manganèse a été détecté au dessus de la limite de détection), suggérant que le manganèse pourrait provenir du lithopone. Cependant le nombre important d'analyses où le manganèse est sous la limite de détection, variable d'une analyse à l'autre, rend difficile de vérifier cette hypothèse. Les résultats concernant la détection de ces trois éléments ne semblent pas apporter d'informations permettant de discriminer la provenance des différentes toiles préparées.

Des traces de chrome de l'ordre de 0,06 % massique ont été détectées dans les couches de préparations de fournisseur inconnu (F238, F79, F545), tandis qu'à l'inverse, le chrome n'a été détecté dans aucune couche de préparation *Tasset et L'Hôte*. Nous n'avons pas d'éléments nous permettant de déterminer l'origine des traces de chrome. Il pourrait s'agir du blanc de plomb : Lancelot *et al* (1987) mentionnent la détection de traces de chrome dans le blanc de plomb du XIXeme siècle, mais dans des teneurs dix fois inférieures à celles que nous détectons [137].

Des traces de zinc (0.02 à 0.06 % massique) ont été observées dans les couches de préparations de F462, F238, F363 et F545. On ne détecte pas de traces de zinc dans la préparation de F627 (toile *Tasset et L'Hôte* du groupe numérique C).

En conclusion, nous avons donc mis en évidence que, parmi les préparations étudiées par PIXE, dans de nombreuses préparations *Tasset et L'Hôte* (groupe numérique A : F754, F756, F783, F792 (Auvers) et F483 (Saint-Rémy) et groupe numérique B : F686 et F755), les principaux ingrédients ajoutés dans la formulation sont : le blanc de plomb, un mélange de carbonate de calcium et de sulfate de baryum, et très probablement du lithopone. Cela s'oppose aux couches de préparation de F627 (groupe numérique C) et de F822 (groupe numérique D), où le type de carbonate de calcium ajouté est sans sulfate de baryum. Bien que cet aspect concernant l'ajout d'un mélange de $CaCO_3/BaSO_4$ ne nous permette pas de différencier des rouleaux de toile *Tasset et L'Hôte* au sein de notre corpus, il s'agit d'une caractéristique intéressante de certains rouleaux *Tasset et L'Hôte* qui peut permettre à l'avenir d'identifier d'autres préparations *Tasset et L'Hôte* de tissages différents, et de distinguer sur un corpus élargi des rouleaux de toile dans certains groupes numériques.
Nous avons observé que toutes les préparations *Tasset et L'Hôte* analysées ne comportent pas

de traces de chrome, tandis que trois préparations de fournisseur inconnu en contiennent. La présence de chrome dans la préparation pourrait donc être un facteur mettant en évidence que la toile préparée provient d'un autre fournisseur que *Tasset et L'Hôte*. Il serait intéressant d'étudier la présence de chrome sur un corpus de préparations plus important afin de voir si les tendances observées sur notre corpus se confirment et d'identifier le ou les ingrédients responsables de sa présence.
Il serait intéressant à l'avenir que le travail que nous avons effectué sur les préparations *Tasset et L'Hôte* du groupe numérique A peintes à Auvers, soit élargi à d'autres groupes de préparations : c'est-à-dire rechercher, sur la base d'un corpus de préparations provenant à priori de la même origine (fournisseur ou rouleau de toile pour les toiles *Tasset et L'Hôte*), des corrélations entre les éléments chimiques détectés par PIXE afin de caractériser les différents ingrédients composant la formulation et l'origine des impuretés et traces.

8.4 Conclusions

En premier lieu, nous avons relevé au sein de notre corpus trois critères qui différencient les préparations *Tasset et L'Hôte* d'avec celles d'autres fournisseurs :

- Nous avons mis en évidence la présence très probable de lithopone dans toutes les préparations *Tasset et L'Hôte* étudiées (sauf deux du groupe numérique C). Il pourrait donc s'agir d'une caractéristique des toiles préparées *Tasset et L'Hôte*.
- Parmi les préparations étudiées par PIXE, nous avons observé la présence de traces de chrome dans toutes les préparations de fournisseur inconnu. Ceci contraste avec les préparations *Tasset et L'Hôte* dans lesquelles il n'a pas été détecté. La présence de chrome pourrait donc être un critère attestant que la toile préparée ne provient pas de *Tasset et L'Hôte*.
- A nouveau grâce aux profils d'analyse PIXE, nous avons mis en évidence que le carbonate de calcium et le sulfate de baryum ont été ajoutés ensemble dans certaines préparations *Tasset et L'Hôte*, du fait de la corrélation linéaire observée entre les pourcentages massiques de calcium et de baryum (figure 8.9). Cette corrélation, lorsqu'elle existe, est spécificique des toiles préparées *Tasset et L'Hôte*. Cette condition étant suffisante, mais non nécessaire, elle pourra permettre également à l'avenir de discriminer entre elles les toiles préparées *Tasset et L'Hôte* (discrimination objet du point suivant de cette conclusion).

En second lieu, à l'intérieur du corpus des toiles préparées *Tasset et L'Hôte* lui-même, nous avons recherché des critères pour identifier les différents rouleaux de toile au sein de chacun des groupes numériques (groupes numériques constitués, en première approche, sur la base du tissage des toiles).
Nous avons mis en évidence plusieurs critères qui permettent de conclure que plusieurs rouleaux de toile différents sont présents dans chacun des groupes numériques : le nombre de couches de préparation, la présence et la teneur en calcite, la présence de zinc, de baryum et de soufre (présence de lithopone et/ou de sulfate de baryum), et la constitution cristalline du blanc de plomb (hydrocérusite seule ou mélange d'hydrocérusite et de cérusite).
Les différents rouleaux de toile préparée *Tasset et L'Hôte* mis en évidence en fonction de ces critères sont résumés dans le tableau bilan 8.8.
Ainsi, à partir des préparations étudiées, nous pouvons souligner la présence d'au moins deux rouleaux de toile différents au sein de chacun des groupes numériques A et B, et d'au moins trois rouleaux différents dans le groupe numérique C.

A l'avenir, il sera intéressant d'étendre ces analyses à un corpus élargi de préparations commerciales employées par Van Gogh avec pour objectif :

- de confirmer les tendances observées dans notre corpus,
- de poursuivre, en la validant, l'identification des différents rouleaux de toile préparée *Tasset et L'Hôte*, en cohérence avec la correspondance de Van Gogh,
- et peut être aussi, d'espérer trouver les éléments analytiques de nature à conforter les hypothèses déduites de cette seule correspondance.

TABLEAU 8.8 – Bilan des critères permettant de différencier plusieurs rouleaux de toile préparée *Tasset et L'Hôte* au sein des groupes numériques A, B et C.

Rouleaux	Critères de différenciation	Toiles préparées
	Groupe numérique A	
A1	Une couche de préparation contenant des traces de calcium	F458, F514, F527
A2	Deux couches de préparation contenant une quantité significative de calcite	F483, F607, F651, F659 F670, F754, F756, F764, F783, F792, OCP1
	Groupe numérique B	
B1	Blanc de plomb constitué d'hydrocérusite et de cérusite	F686, F755
B2	Blanc de plomb constitué uniquement d'hydrocérusite ?	F632
	Groupe numérique C	
C1	Deux couches de préparation, contenant du baryum, du soufre et du zinc (lithopone, et présence possible de baryte) et de la calcite	F634, F697
C2	Une couche de préparation contenant du baryum et du soufre (baryte), avec seulement des traces de zinc, et de la calcite (teneur moyenne en calcium de 1 % massique)	F462
C3	Une couche de préparation, où le zinc, le baryum et le soufre n'ont pas été détectés, contenant de la calcite (teneur moyenne en calcium de 12 % massique)	F627

Conclusions et perspectives

Cette thèse avait pour objet l'étude des peintures à base de pigments blancs utilisées par Van Gogh, grâce à leur caractérisation physico-chimique afin d'acquérir une meilleure connaissance des pratiques de l'artiste, de son œuvre et de leur conservation.
Nos deux axes principaux de recherche ont été :

- L'analyse des peintures de blanc de zinc et de blanc de plomb pour caractériser les propriétés de ces matériaux et comprendre la façon dont Van Gogh les a utilisés.
- La caractérisation des préparations à base de blanc de plomb des toiles préparées commercialement afin d'en différencier leur provenance.

Nous avons pu observer que les deux types de pigments blancs - le blanc de plomb et le blanc de zinc - induisent pour les peintures des propriétés très différentes qui concernent :

- Leur consistance : la peinture de blanc de zinc est plus pâteuse,
- Leur consolidation, qui dépend aussi du facteur temps
- Leur altération chimique : l'huile forme de manière privilégiée des savons métalliques avec le blanc de zinc par rapport au blanc de plomb.

Nous avons ainsi pu mettre en relief que le blanc de zinc présentait, avec l'huile, une interaction chimique bien plus importante que celle observée avec le blanc de plomb.

Concernant la consolidation des peintures, que nous avons examinée sous l'angle du module élastique réduit par nanoindentation, nous avons mis en évidence deux phénomènes très intéressants et à première vue contradictoires :

- la consolidation à court terme (quelques mois) de peintures éprouvettes est plus rapide lorsqu'il s'agit de pigments de blanc de zinc.
- la consolidation sur un plus long terme (une centaine d'années) des peintures de Van Gogh est au contraire généralement plus avancée dans les peintures à base de blanc de plomb.

Nous avons pu interpréter ces résultats en faisant appel à deux paramètres qui conditionnent dans le temps la consolidation de la peinture : sur le court terme, c'est la nature du pigment

qui prédomine. Sur le long terme, c'est la concentration en pigment, généralement plus élévée pour le blanc de plomb, de part son taux de prise d'huile, qui reprend ses droits.

Grâce à l'étude des propriétés physico-chimiques des deux peintures blanches, nous avons pu mieux comprendre pourquoi Van Gogh a utilisé dans une même œuvre les peintures de blanc de zinc et de blanc de plomb, seules ou en mélange, alors que la plupart de ses contemporains ont employé uniquement le blanc de plomb.
Van Gogh reproche à la peinture de blanc de zinc, comme d'autres peintres, de sécher lentement, mais il indique qu'elle présente d'autres avantages.
De notre côté, nous avons montré que la peinture de blanc de zinc possède deux qualités principales :

- Elle convient mieux pour peindre en empâtements,
- Elle se mélange mieux aux couleurs en conservant leur aspect vif et frais.

Ne s'agit-il pas là des avantages auxquels Van Gogh fait allusion dans ses lettres ? C'est une hypothèse tout à fait probable.
Ces deux avantages sont des caractéristiques fondamentales pour le rendu final du tableau, et revêtent notamment toute leur importance pour l'aspect des couches de surface de l'œuvre.
Van Gogh n'aurait-il pas ainsi privilégié l'emploi du blanc de zinc pour les couches de surface, qui sont les plus apparentes ?
N'aurait-il pas également employé le blanc de zinc pour les couches de surface pour une raison supplémentaire ? : éviter que la peinture de blanc de zinc, si elle est située en profondeur, ne sèche que trop lentement !

Concernant la provenance des toiles préparées à base de blanc de plomb, la présence de lithopone, l'utilisation d'un ingrédient à base d'un mélange carbonate de calcium et de sulfate de baryum et l'absence de traces de chrome sont trois éléments qui pourraient être indicatifs de toiles préparées provenant du marchand de couleurs *Tasset et L'Hôte*.
Nous avons également mis en évidence plusieurs critères pertinents des préparations (nombre de couches de préparation, présence et quantité de calcite, présence de lithopone, phases cristallines composant le blanc de plomb, ajout de carbonate de calcium et de sulfate de baryum sous forme de mélange en proportion caractéristique) pour discriminer les différents rouleaux de toile *Tasset et L'Hôte*. Ces critères complètent l'approche basée sur le tissage des toiles.
Si les études que nous avons menées dans le cadre de cette thèse concernant les critères mentionnés ci-dessus, pouvaient être étendues à l'avenir à d'autres préparations commerciales des groupes numériques, cela permettrait à l'évidence de poursuivre le "remembrement" des différents rouleaux de toile *Tasset et L'Hôte*, fructueux outil pour résoudre les problèmes de

datation et d'authentification de certains tableaux.

Nous avons mis en œuvre pour notre recherche une approche méthodologique basée sur des techniques analytiques permettant la caractérisation chimique (MEB-EDX, CPG-MS, SR-XRF/XRD, SR-FTIR, PIXE-RBS) combinées à des outils innovants dans le domaine de la peinture (étude de rhéologie, nanoindentation) offrant la possibilité d'étudier des propriétés physiques du matériau peinture plus rarement explorées. Ces techniques permettent à la fois d'accéder à une meilleure connaissance des matériaux utilisés par l'artiste, mais également de mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques de l'organisation de la matière picturale et de son évolution au cours de temps.

Sur la base de la caractérisation chimique des formulations des peintures anciennes, les études de rhéologie nous ont permis, grâce à l'étude macroscopique de la peinture, de mieux appréhender l'interaction à l'échelle microscopique entre les pigments et l'huile. Nous avons pu, à partir de reconstruction, caractériser la consistance des peintures en fonction des formulations, que nous avons alors été en mesure de relier à l'aspect final de la surface que l'on observe sur les tableaux.
D'autre part, nous avons mis en évidence pour la première fois que la nanoindentation est un outil tout à fait pertinent pour accéder à des informations relatives au comportement mécanique à partir de microéchantillons. Nous avons été capables ainsi de caractériser avec une bonne sensibilité le module élastique réduit et la dureté des différentes couches d'une coupe de peinture provenant de tableaux anciens. Nous avons également pu mettre qualitativement en évidence le phénomène de fluage observé dans les échantillons de peintures anciennes.

Ce travail ouvre de nouvelles perspectives de recherche, aussi bien pour les études appliquées à Van Gogh que, d'une manière plus générale, pour le domaine de la recherche et de la restauration des peintures.

Tout d'abord, il serait intéressant d'explorer sur un corpus élargi d'oeuvres de Van Gogh les tendances que nous avons mises en évidence dans les deux axes de recherche de cette thèse : la peinture de blanc de zinc est-elle bien employée préférentiellement pour les couches de surface ? Dans quelle mesure les préparations des toiles *Tasset et L'Hôte* présentent-elles les caractéristiques que nous avons mises en évidence ? Comment se répartissent l'ensemble des préparations *Tasset et L'Hôte* des différents groupes numériques examinés, en fonction des critères que nous avons mis en avant pour différencier les rouleaux de toile préparée ?
Il pourrait être également intéressant à l'avenir d'évaluer la proportion entre les phases hy-

drocérusite et cérusite, en fonction du blanc de plomb employé, comme cela a été réalisé par Welcomme *et al* (2007) sur des peintures de Matthias Grünewald [138]. On disposerait alors d'un nouveau critère pour tenter de discriminer les toiles préparées du groupe numérique A que nous n'avons pas réussi à distinguer. Des affinements de Rietveld à partir des diagrammes de diffraction permettraient certainement d'accéder à cette information. A noter, qu'un outil intéressant pour faciliter le traitement des nombreuses données sur les préparations commerciales serait l'analyse en composantes principales (ACP).

Par ailleurs, la caractérisation par microtopographie de la rugosité des peintures pourrait permettre de quantitier l'aspect des surfaces, puis de la relier aux études de rhéologie pour dépasser la simple évaluation basée sur l'apparence, et permettre aussi de caractériser en trois dimensions la touche caractéristique de Van Gogh et d'autres artistes.

Enfin, la nanoindentation offre pour l'avenir de nombreuses pistes d'études et d'applications dans le domaine de la recherche et de la conservation des peintures anciennes.
L'utilisation d'indenteurs de forme différente (sphérique ou cylindrique) devrait permettre d'accéder par cette technique à des informations concernant également la déformation plastique des peintures et de rendre plus quantitatives les expériences de fluage.
Les centres de recherche du patrimoine et les musées possèdent une très importante collection de microéchantillons de peintures prélevés sur des œuvres pour répondre à différentes problématiques. Cela permettra d'étudier la diversité des comportements mécaniques des peintures sur la base d'échantillons anciens, notamment en fonction de leur âge. Nos recherches ont mis en évidence que l'évolution des propriétés mécaniques s'effectue sur le très long terme et qu'il est difficile d'extrapoler à partir d'échantillons-éprouvettes de seulement quelques dizaines d'années. Il sera cependant intéressant de combiner cette étude avec celle d'échantillons-éprouvettes pour explorer l'influence de différents paramètres (type de pigment, épaisseur des couches, proportion pigment/liant, âge de la peinture) sur le module réduit et la dureté de peintures "jeunes", et ensuite les comparer avec les résultats obtenus par la même technique sur les échantillons anciens.
On peut imaginer aussi à terme qu'avec une meilleure compréhension de l'évolution du module réduit et de la dureté au cours des processus de séchage et de vieillissement de différents types de peintures, la nanoindentation pourra être utilisée pour estimer le taux de séchage et pour s'assurer de la validité de vieillissements accélérés. Il pourrait aussi s'agir d'un outil pertinent pour évaluer, comme nous avons pu le faire, les modifications engendrées par d'autres techniques d'analyses, et pour mieux comprendre, par l'aspect mécanique, les phénomènes concernés dans le but d'envisager les solutions pour y remédier.

La technique de nanoindentation est également un outil tout à fait pertinent pour la restauration des peintures : la caractérisation des propriétés mécaniques des couches altérées du tableau permet d'utiliser un matériau aux propriétés similaires ou adéquates pour ne pas perturber l'équilibre mécanique du système multicouche qu'est la peinture.

Bibliographie

[1] V. Van Gogh, *Vincent Van Gogh. Les Lettres. Edition critique complète illustrée.* Acte Sud - Van Gogh Museum - Huygens Institute, 2009. Site internet : `http://vangoghletters.org/vg/letters.html`.

[2] H. Travers Newton, E. Farrell et R. Newman, *Vincent Van Gogh's Self-Portrait Dedicated to Paul Gauguin : An Historical and Technical Study.* Harvard University Press, 1984.

[3] J. Leighton, A. Reeve, A. Roy et R. White, Vincent Van Gogh's "A Cornfield, with Cypresses", *National Gallery Technical Bulletin*, vol. 11, p. 42–59, 1987.

[4] C. Peres, M. Hoyle et L. van Tilborgh, *A closer look : technical and art-historical studies on works by Van Gogh and Gauguin.* Cahier Vincent 3, Zwolle, 1991.

[5] E. Ravaud, L'analyse radiographique dans l'étude de la collection du docteur Gachet, dans *Un ami de Cézanne et Van Gogh : le docteur Gachet* (A. Distel, S. A. Stein et A. Blühm, eds), p. 55–62, Réunion des Musées Nationaux, 1999.

[6] K. Hoermann Lister, C. Peres et I. Fiedler, Tracing an interaction : supporting evidence, experimental grounds, dans *Van Gogh and Gauguin : The Studio of the South* (D. W. Druick et P. K. Zegers, eds), p. 354–369, The Art Institute of Chicago, Chicago, 2001.

[7] E. Hendriks et L. Van Tilborgh, Van Gogh's *Garden of the Asylum* : genuine or fake ?, *Burlington Magazine*, vol. CXLIII, no. 1176, p. 145–156, 2001.

[8] M. van Bommel, M. Geldof et E. Hendriks, An investigation of organic red pigments in paintings by Vincent van Gogh, *ArtMatters : Netherlands Technical Studies in Art*, vol. 3, p. 111–137, 2005.

[9] E. Hendriks, Van Gogh's working practice : a technical study, dans *New views on Van Gogh's development in Antwerp and Paris : An integrated Art Historical and Technical study of his paintings in the Van Gogh Museum* (E. Hendriks et L. van Tilborgh, eds), p. 99–191, Thèse de doctorat, Université d'Amsterdam, 2006.

[10] J.-P. Rioux, Les couleurs fanées de Van Gogh, *Dossier de l'art*, vol. 55H, p. 66–69, 1999.

[11] J.-P. Rioux, Caractérisation de pigments décolorés dans des tableaux de Van Gogh peints à Auvers-sur-Oise, dans *ICOM Committee for Conservation, 12th Triennal Meeting, Lyon*, vol. I, p. 403–408, Septembre 1999.

[12] E. Hendriks, L. Jansen, J. Salvant, E. Ravaud, M. Eveno, M. Menu, I. Fiedler, M. Geldof, L. Megens, M. van Bommel, C. R. Johnson Jr et D. H. Johnson, A comparative study of Vincent van Gogh's *Bedroom* series, dans *Studying Old Master Paintings : Technology and Practice* (M. Spring, ed.), p. 237–243, The National Gallery Technical Bulletin 30th Anniversary Conference Postprints, Archetype publications, Londres, 2011.

[13] E. Hendriks et M. Geldof, Van Gogh's working practice : a technical study, dans *Vincent Van Gogh paintings, Volume 2 : Antwerp and Paris, 1885-1888* (E. Hendriks et L. van Tilborgh, eds), p. 90–143, Van Gogh Museum, Amsterdam and Waanders Publishers, Zwolle, 2011.

[14] H. Wexler, Polymerization of drying oils, *Chemical Reviews*, vol. 64, no. 6, p. 591–611, 1964.

[15] Théophile, *Diversarum Artium Schedula.* XIIeme siècle. Traduction française de Charles de l'Escalopier, *Essai sur Divers Arts*, 1843, Brockaus et Avenarius, Paris.

[16] C. Cennini, *Il libro dell' Arte, Trattato della Pittura.* XVeme siècle. Edition de Felice Le Monnier, 1839.

[17] T. T. de Mayerne, *Pictoria Sculptoria et quae subalternarum artium.* 1620. Edition de M. Faidutti et C. Versini, 1977.

[18] M. E. Chevreul, *De la loi du contraste simultané des couleurs et de ses applications.* Paris, 1839.

[19] C. Blanc, *Grammaire des arts du dessin, architecture, sculpture, peinture.* Paris, 1870.

[20] D. Bomford, J. Kirby, J. Leighton et A. Roy, *Art in the making : Impressionism.* National Gallery Publications, London, 1990.

[21] R. L. Feller, Barium sulfate - natural and synthetic, dans *Artists' pigments : A Handbook of their history and Characteristics* (R. L. Feller, ed.), vol. 1, p. 47–64, National Gallery of Art, Washington, D. C., 1986.

[22] C. Roth-Meyer, *Les marchands de couleurs à Paris au XIXeme siècle.* Thèse de doctorat, Université Paris V, 2004.

[23] P. Labreuche, *Paris, capitale de la toile à peindre, XVIIIe-XIXe siècle.* No. 9 de l'art et l'essai, Institut National d'Histoire de l'Art et Comité des Travaux Historiques et Scientifiques, Paris, 2011.

[24] R. J. Gettens, H. Kühn et W. T. Chase, Lead white, dans *Artists' pigments : A Handbook of their history and Characteristics* (A. Roy, ed.), vol. 2, p. 67–81, National Gallery of Art, Washington, D. C., 1993.

[25] H. Kühn, Zinc white, dans *Artists' pigments : A Handbook of their history and Characteristics* (R. L. Feller, ed.), vol. 1, p. 169–186, National Gallery of Art, Washington, D. C., 1986.

[26] J.-B. de la Faille, *The works of Vincent van Gogh. His paintings and drawings.* Meulenhoff International, Amsterdam, 1970.

[27] J. Hulsker, *The new complete Van Gogh. Paintings, drawings, sketches. Revised and enlarged edition of the catalogue raisonné of the works of Vincent van Gogh.* Amsterdam and Philadelphia, 1996.

[28] Site internet du Van Gogh Museum d'Amsterdam (consulté en 2011) : `http://www.vangoghmuseum.nl/vgm/index.jsp?lang=en`.

[29] A. Callen, *The art of Impressionnism : painting technique & the making of modernity.* New Haven & London, 2000.

[30] L. van Tilborgh, From Realist to Modernist. Van Gogh meets the Parisian avant-garde, dans *Vincent Van Gogh paintings, Volume 2 : Antwerp and Paris, 1885-1888* (E. Hendriks et L. van Tilborgh, eds), p. 51–90, Van Gogh Museum, Amsterdam and Waanders Publishers, Zwolle, 2011.

[31] Site internet du Musée d'Orsay (consulté en 2011) : `http://www.musee-orsay.fr/en/home.html`.

[32] Site internet du Research Project Painting Techniques of Impressionnism and Postimpressionism - Wallraf-Ritchartz-Museum & Fondation Corboud de Cologne, Cologne Institute for Conservation Science (University of Applied Sciences, Cologne) (consulté en 2011) : `http://www.museenkoeln.de/ausstellungen/wrm_0802_impressionismus/default.asp`.

[33] B. Marino, *Paints quantified : Image analytical studies of preparatory grounds used by Van Gogh.* Thèse de doctorat, Université d'Amsterdam, 2006.

[34] J. Dik, K. Janssens, G. van der Snickt, L. van der Loeff, K. Rickers et M. Cotte, Visualization of a Lost Painting by Vincent van Gogh Using Synchrotron Radiation Based X-ray Fluorescence Elemental Mapping, *Analytical Chemistry*, vol. 80, p. 6436–6442, 2008.

[35] L. Carlyle, *The artist's assistant, oil paintings instructions manuals and handbooks in Britain 1800-1900, with reference to selected eighteenth century sources.* Archetype publications, Londres, 2001.

[36] H. Schweppe et H. Roosen-Runge, Carmine, cochineal carmine and kermes carmine, dans *Artists' pigments : A Handbook of their history and Characteristics* (R. L. Feller, ed.), vol. 1, p. 255–283, National Gallery of Art, Washington, D. C., 1986.

[37] R. Haswell, L. Carlyle et K. T. J. Mensch, Van Gogh's Paintings Grounds : Quantitative Determination of Bulking Agents (Extenders) Using SEM/EDX, *Microchemica Acta*, vol. 155, no. 1-2, p. 163–167, 2005.

[38] A. Claro, M. J. Melo, J. S. S. Melo, K. J. van den Berg, A. Burnstock, M. Montague et R. Newman, Identification of red colorants in van Gogh paintings and ancient Andean textiles by microspectrofluorimetry, *Journal of Cultural Heritage*, vol. 11, p. 27–34, 2010.

[39] P. Cadorin, Colour fading in Van Gogh and Gauguin, dans *A closer look : technical and art-historical studies on works by Van Gogh and Gauguin* (C. Peres, M. Hoyle et L. van Tilborgh, eds), Cahier Vincent 3, p. 12–17, Zwolle, 1991.

[40] J. H. Hofenk de Graaff, M. F. S. Karreman, M. de Keijzer et W. G. T. Roelofs, Scientic investigation, dans *A closer look : technical and art-historical studies on works by Van Gogh and Gauguin* (C. Peres, M. Hoyle et L. van Tilborgh, eds), Cahier Vincent 3, p. 75–85, Zwolle, 1991.

[41] A. Burnstock, I. Lanfear, K. J. van den Berg, L. Carlyle, M. Clarke, E. Hendriks et J. Kirby, Comparison of the fading and surface deterioration of red lake pigments in six paintings by Vincent van Gogh with artificially aged paint reconstructions, dans *ICOM Committee for Conservation, 14th Triennal Meeting, La Hague*, vol. I, p. 459–466, Septembre 2005.

[42] J. van der Weerd, *Microspectroscopic Analysis of Traditional Oil Paint.* Thèse de doctorat, Université d'Amsterdam, 2002.

[43] K. Keune, *Binding medium, pigments and metal soaps characterised and localised in paint-cross sections.* Thèse de doctorat, Université d'Amsterdam, 2005.

[44] L. Robinet et M. C. Corbeil, The Characterisation of Metal Soaps, *Studies in Conservation*, no. 48, p. 23–40, 2003.

[45] P. Noble, A. van Loon et J. J. Boon, Chemical changes in old master paintings II : darkening due to increasing transparency as a result of metal soap formation, dans *ICOM Committee for Conservation, 14th Triennal Meeting, La Hague*, vol. I, p. 496–503, Septembre 2005.

[46] I. Berezhnoy, E. O. Postma et H. J. van den Herik, Computer analysis of Van Gogh's analysis complementary colours, dans *Proceedings of Pattern Recognition Letters*, p. 703–709, 2007.

[47] C. R. Johnson Jr, E. Hendriks, I. J. Berezhnoy, E. Brevdo, S. M. Hughes, I. Daubechies, J. Li, E. Postma et J. Z. Wang, Image Processing for Artist Identification : Computerized analysis of Vincent van Gogh's painting brushstrokes, *IEEE Signal Processing Magazine*, p. 37–48, July 2008.

[48] D. H. Johnson, C. R. Johnson Jr, A. Klein, W. A. Sethares, H. Lee et E. Hendriks, A thread counting algorithm for art forensics, dans *Proceedings of the 13th IEEE DSP Workshop*, p. 679–684, Marco Island, January 2009.

[49] C. R. Johnson Jr, E. Hendriks, P. Noble et M. Franken, Advances in computer-assisted canvas examination : thread counting algorithms, dans *37th Annual Meeting of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, Paintings Specialty Group*, Los Angeles, May 2009.

[50] J. G. Vibert, *La science de la peinture.* Paul Ollendorff, Paris, 1891.

[51] J. H. Townsend, Thermomicroscopy applied to painting materials from the late 18th and 19th centuries, *Thermochimica Acta*, vol. 365, p. 79–84, 2000.

[52] L. Carlyle et M. Witlox, Historically accurate reconstructions of artists' oil painting materials, dans *Art of the Past : Sources and Reconstructions* (M. Clarke, J. H. Townsend et A. Stijnman, eds), p. 53–59, Proceedings of the first symposium of the Art Technological Source Research study group, Archetype Publications, Londres, 2005.

[53] L. Carlyle, Historically Accurate Reconstruction of Oil Painters' Materials : An overview of the HART Project 2002-2005, dans *Reporting Highlights of the De Mayerne Programme* (J. J. Boon et E. S. B. Ferreira, eds), p. 63–76, Netherlands Organisation for Scientific Research (NWO), La Hague, 2006.

[54] E. Hendriks, S. Constantin et B. Marino, Various approaches to Van Gogh technical studies ; common grounds ?, dans *Reporting Highlights of the De Mayerne Programme* (J. J. Boon et E. S. B. Ferreira, eds), p. 77–88, Netherlands Organisation for Scientific Research (NWO), La Hague, 2006.

[55] E. Hendriks, Fluent impasto in Van Gogh's paintings (1886-1888) : a strategic effect ?, *Zeitschrift fr Kunsttechnologie und Konservierung*, vol. 22, no. 2, p. 221–231, 2008.

[56] L. de Viguerie, *Propriétés physico-chimiques et caractérisation des matériaux du sfumato.* Thèse de doctorat, Université Paris VI, UPMC, 2009.

[57] L. de Viguerie, G. Ducouret, F. Lequeux, T. Moutard-Martin et P. Walter, Historical evolution of oil painting media : A rheological study, *Comptes Rendus Physique*, vol. 10, no. 7, p. 612–621, 2009.

[58] L. Beck, P. Gutiérriez, J. Salomon, P. Walter et M. Menu, Characterization of white pigments and paint layers by simultaneous PIXE and Backscattering Spectrometry, dans *Proceedings of the XI International Conference on PIXE and its Analytical Applications*, Puebla, Mexico, Mai 2007.

[59] L. Beck, C. Jeynes et N. Barradas, Characterization of paint layers by simultaneous self-consistent fitting of RBS/PIXE spectra using simulated annealing, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 266, no. 8, p. 1871–1874, 2008.

[60] L. de Viguerie, L. Beck, J. Salomon, L. Pichon et P. Walter, Composition of Renaissance paint layers : simultaneous particle induced X-ray emission and backscattering spectrometry., *Analytical chemistry*, vol. 81, no. 19, p. 7960–7966, 2009.

[61] L. Beck, L. de Viguerie, P. Walter, L. Pichon, P. Gutiérrez, J. Salomon, M. Menu et S. Sorieul, New approaches for investigating paintings by ion beam techniques, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 268, no. 11-12, p. 2086–2091, 2010.

[62] S. Keck, Mechanical alteration of the paint film, *Studies in Conservation*, vol. 14, p. 9–30, 1969.

[63] L. Pauchard, V. Lazarus, B. Abou, K. Sekimoto, G. Aitken et C. Lahanier, Craquelures dans les couches picturales des peintures d'art, *Reflets de la physique*, vol. 3, p. 5–9, 2007.

[64] G. Hedley, Relative humidity and the stress/strain response of canvas paintings : uniaxial measurements of naturally aged samples, *Studies in Conservation*, vol. 33, p. 133–148, 1988.

[65] A. A. Karpowicz, A study on development of cracks on paintings, *Journal of the American Institute for Conservation*, vol. 29, no. 2, p. 169–180, 1990. Disponible sur `http://cool.conservation-us.org/jaic/articles/jaic29-02-005_indx.html`.

[66] M. Mecklenburg, C. Tumosa et D. Erhardt, The changing mechanical properties of aging oil paint, *Materials Issues in Art and Archaeology*, vol. VII, no. 852, p. 13–24, 2005.

[67] M. F. Mecklenburg et L. Fuster Lopez, Failure mechanisms in canvas supported paintings : Approaches for developping consolidation protocols, dans *Proceedings of the third international conference Colour and conservation*, p. 49–58, Milan, Novembre 2006. Disponible sur `http://si-pddr.si.edu/jspui/bitstream/10088/11181/1/mci_CESMAR7p49-58.pdf`.

[68] M. F. Mecklenburg, Micro climates and moisture induced damage to paintings, dans *Museum Microclimates* (T. Padfield et K. Borchersen, eds), p. 19–25, Copenhagen, Novembre 2007. Contributions to the conference Museum Microclimates. Disponible sur `http://www.conservationphysics.org/mm/mecklenburg/mecklenburg.pdf`.

[69] P. M. Whitmore et V. G. Colaluca, The natural and accelerated aging of an acrylic artists' medium, *Studies in Conservation*, vol. 40, p. 51–64, 1995.

[70] D. Erhardt, C. S. Tumosa et M. F. Mecklenburg, Long-term chemical and physical processes in oil paint films, *Studies in Conservation*, vol. 50, p. 143–150, 2005.

[71] C. R. T. Young, Interfacial interactions of modern paint layers, dans *Modern Paints Uncovered*, p. 247–256, Postprints Tate/Getty/NGA Symposium, Washington D.C., Mai 2006. Disponible sur `http://www.courtauld.ac.uk/people/young-christina/PDF%205%20MPU.pdf`.

[72] O. Fuesers et S. Zumbühl, The influence of organic solvents on the mechanical properties of alkyd and oil paint, dans *9th International Conference on NDT of Art*, Jerusalem, Mai 2008.

[73] G. Hedley, M. Odlyha, A. Burnstock, J. Tillinghast et C. Husband, A study of the mechanical and surface properties of oil paint films treated with organic solvents and water, *Journal of Thermal Analysis*, vol. 37, p. 2067–2088, 1991.

[74] M. Odlyha, T. Y. A. Chan et O. Pages, Evaluation of relative humidity effects on fabric-supported paintings by dynamic mechanical and dielectric analysis, *Thermochimica Acta*, vol. 263, p. 7–21, 1995.

[75] M. F. Mecklenburg, Some aspects of the mechanical behavior of fabric supported paintings, 1982. Report submitted to the Smithsonian Institution, Washington, D.C.

[76] C. R. T. Young, Measurement of the biaxial properties of nineteenth century canvas priming using electronic speckle pattern interferometry, *Optics and Lasers in Engineering*, vol. 31, p. 163–170, 1999.

[77] J. Boon et Oberthaler, Mechanical weakness and chemical reactivity observed in the paint structure and surface of the art of painting by vermeer, dans *Die Malkunst Spurensicherung an einem Meisterwerk : Ausstellungskatalog des Kunsthistorischen Museums Wien 2010* (S. Haag, E. Oberthaler et S. Pénot, eds), p. 328–335, Residenz Verlag, Wien, 2010.

[78] D. Pinna, M. Galeotti et R. Mazzeo, *Scientific Examination for the Investigation of Paintings. A Handbook for Conservator-restorers.* Centro Di della Edifimi, Florence, 2009.

[79] J. R. J. van Asperen de Boer, *Infrared Reflectography. A contribution to the Examination of Earlier European Paintings.* Thèse de doctorat, Université d'Amsterdam, Central Research Laboratory for Objects of Art and Science, 1970.

[80] E. Ravaud, *La radiographie des peintures : apport en histoire de l'art, en histoire des techniques picturales et en conservation-restauration.* Thèse de doctorat, Université Paris I, Panthéon-Sorbonne, 2011.

[81] G. Dupuis, *Couleur de la matière picturale : Caractérisation des pigments et des mélanges de pigments, effet induits par l'adjonction de liant et de charges.* Thèse de doctorat, Université Paris XI, 2004.

[82] M. R. Derrick, D. C. Stulik et J. M. Landry, *Infrared Spectroscopy in Conservation Science.* The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1999.

[83] R. J. Gettens et G. L. Stout, *Painting materials, a short encyclopedia.* Dover publications, New York, 1996.

[84] M. Doerner, *The Materials of the Artist and their Use in Painting.* Harcourt, Brace and Company, 1949.

[85] P. Gachet, *Les 70 jours de Van Gogh à Auvers : Essai d'éphéméride dans le décor de l'époque (20 mai-30 juillet 1890), d'après les lettres, documents, souvenirs et déductions, Auvers-sur-Oise, 1959.* Commentaires d'Alain Mothe, Editions du Valhermeil, Paris, 1994.

[86] A. P. Hammersley et C. Riekel, MFIT : Multiple spectra fitting program, *Synchrotron Radiation News*, vol. 2, p. 24–26, 1989.

[87] V. Solé, E. Papillon, M. Cotte, P. Walter et J. Susini, A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra, *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, vol. 62, no. 1, p. 63–68, 2007.

[88] A. Somogyi, M. Drakopoulos, L. Vincze, B. Vekemans, C. Camerani, K. Janssens, A. Snigirev et F. Adams, ID18F : a new micro-x-ray fluorescence end-station at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) : preliminary results, *X-Ray Spectrometry*, vol. 30, no. 4, p. 242–252, 2001.

[89] G. Amsel, C. Heitz et M. Menu, MeV Ion beam techniques : an outline, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, vol. 14, p. 30–37, 1986.

[90] T. Calligaro, J.-C. Dran et J. Salomon, Ion beam microanalysis, dans *Non-destructive microanalysis of cultural heritage materials* (K. Janssens et R. van Grieken, eds), série Comprehensive Analytical Chemistry, vol. XLII, p. 227–271, Elsevier B. V., 2004.

[91] Site internet du Guelph PIXE Group présentant les logiciels Gupix et Gupixwin (consulté en 2011) : `http://pixe.physics.uoguelph.ca/gupix/main/`.

[92] J. R. Tesmer et M. A. Nastasi, *Handbook of modern ion beam analysis.* Materials Research Society, Pittsburgh, 1995.

[93] M. Mayer, Ion beam analysis of rough thin films, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 194, no. 2, p. 177–186, 2002.

[94] J. Dran, J. Salomon, T. Calligaro et P. Walter, Ion beam analysis of art works : 14 years of use in the Louvre, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 219-220, p. 7–15, 2004.

[95] J. Salomon, J. Dran, T. Guillou, B. Moignard, L. Pichon, P. Walter et F. Mathis, Present and future role of ion beam analysis in the study of cultural heritage materials : The example of the AGLAE facility, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 266, no. 10, p. 2273–2278, 2008.

[96] K. Govindaraju, 1994 compilation of working values and sample description for 383 geostandards, *Geostandards Newsletters*, vol. 18, p. 20, 1994.

[97] J. A. Maxwell, J. L. Campbell et W. J. Teesdale, The guelph PIXE software package, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 43, no. 2, p. 218–230, 1989.

[98] L. Pichon, L. Beck, P. Walter, B. Moignard et T. Guillou, A new mapping acquisition and processing system for simultaneous pixe-rbs analysis with external beam, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 268, p. 2028–2033, 2010.

[99] G. Couarraze et J. L. Grossiord, *Initiation à la rhéologie.* Tec & Doc, Lavoisier, Paris, 2000.

[100] I. Deschères, Les peintures en phase aqueuse, dans *Les latex synthétiques* (J. C. Daniel et C. Pichot, eds), p. 589–612, Lavoisier, Paris, 2006.

[101] A. C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation.* Mechanical Engineering Series, Springer, New York, 2004.

[102] W. C. Oliver et G. M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of Materials Research*, vol. 7, no. 6, p. 1564–1583, 1992.

[103] J. L. Loubet, M. Bauer, A. Tonck, S. Bec et B. Gauthier-Manuel, Nanoindentation with a surface unsing force apparatus, dans *Mechanical properties and deformation behavior of materials having ultra-fine microstructures* (M. Nastasi, D. M. Parkin et H. Gleiter, eds), Series E : Applied Sciences, vol. 223, NATO ASI Series, p. 429–447, Kluwer Academic Publishers, 1993.

[104] W. C. Oliver et J. B. Pethica, Thin films : Stresses and mechanical properties, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. 130, p. 13–23, 1989.

[105] N. Chemin, *Propriétés mécaniques de films hybrides nanocomposites. Etude du rôle de l'interface sur le système PHEMA-silice-nanoparticules d'oxydes de fer.* Thèse de doctorat, Université Paris VI, UPMC, 2007.

[106] M. R. Schilling et H. P. Khanjian, Gas Chromatographic Determination of the Fatty Acid and Glycerol Content of Lipids. I. The Effects of Pigments and Aging on the Composition of Oil Paints, dans *ICOM Committee for Conservation, 11th Triennal Meeting, Edimbourg*, p. 220–227, Septembre 1996.

[107] F. Perego, *Dictionnaire des matériaux du peinture.* Belin, Paris, 2005.

[108] Winsor and Newton Archive of the 19th Century Artists' materials. Colart Fine Art & Graphics, Whitefriars Avenue, Harrow, Middlesex, HA3 5RH, England. Site internet : `http://www-hki.fitzmuseum.cam.ac.uk/archives/wn/about.php`.

[109] A. Roy, Cobalt blue, dans *Artists' pigments : A Handbook of their history and Characteristics* (R. L. Feller, E. W. Fitzhugh et B. H. Berrie, eds), vol. 4, p. 151–177, National Gallery of Art, Washington, D. C., 2007.

[110] O. Neel, G. Ducouret et F. Lafuma, Fluidification of concentrate aqueous colloidal silica suspensions by adsorption of low-molecular-weight poly(ethylene oxide), *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 230, no. 2, p. 244–253, 2000.

[111] R. Borrega, *Suspensions de microgels polyélectrolytes : propriétés phyico-chimiques, rhéologie, écoulement.* Thèse de doctorat, Université Paris VI, UPMC, 2000.

[112] C. Derec, G. Ducouret, A. Ajdari et F. Lequeux, Aging and non linear rheology in suspensions of polyethylene oxide-protected silica particules, *Physical Review E*, vol. 67, p. 061403–1 – 061403–9, 2003.

[113] G. Ovarlez, Introduction to the rheometry of complex suspensions, dans *Understanding the Rheology of Concrete* (N. Roussel, ed.), Woodhead Publishing, Cambridge, à paraître en 2012.

[114] M. Cloitre, R. Borrega et L. Leibler, Rheological aging and rejuvenation in microgel pastes, *Physical Review Letters*, vol. 85, p. 4819–4822, 2000.

[115] C. Derec, A. Ajdari, G. Ducouret et F. Lequeux, Rheological characterization of aging in a concentrated colloidal suspension, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IV - Physics*, vol. 1, no. 8, p. 1115–1119, 2000.

[116] C. Derec, A. Ajdari et F. Lequeux, Rheology and aging : A simple approach, *European Physical Journal E : Soft Matter and Biological Physics*, vol. 4, no. 3, p. 355–361, 2001.

[117] T. R. Bullet, Rheology in painting, *Rheologica Acta*, vol. 4, p. 258–260, 1965.

[118] F. Mahaut, X. Chateau, P. Coussot et G. Ovarlez, Yield stress and elastic modulus of suspensions of noncolloidal particles in yield stress fluids, *Journal of Rheology*, vol. 52, no. 1, p. 287–313, 2008.

[119] R. J. Gettens, E. W. Fitzhugh et R. L. Feller, Calcium carbonate whites, dans *Artists' pigments : A Handbook of their history and Characteristics* (E. W. Fitzhugh, ed.), vol. 3, p. 203–226, National Gallery of Art, Washington, D. C., 1997.

[120] E. J. Dunn, White hiding lead pigments, dans *Pigment Handbook* (T. C. Patton, ed.), vol. 1, p. 71–72, John Wiley & Sons, New York, 1973.

[121] M. Kané, M. Djabourov, J.-L. Volle, J.-P. Lechaire et G. Frébourg, Morphology of paraffin crystals in waxy crude oils cooled in quiescent conditions and under flow, *Fuel*, vol. 82, p. 127–135, 2003.

[122] E. Bertrand, J. Bibette et V. Schmitt, From shear thickening to shear-induced jamming, *Physical review E*, vol. 66, p. 060401–1 – 060401–3, 2002.

[123] D. Lootens, *Ciments et suspensions concentrées modèles : écoulement, encombrement et floculation.* Thèse de doctorat, Université Paris VI, UPMC, 2004.

[124] N. J. Wagner et J. F. Brady, Shear thickening in colloidal dispersions, *Physics Today*, vol. 62, p. 27–32, 2009.

[125] Communication personnelle avec l'artiste-peintre et broyeur de couleurs Thierry Moutard-Martin (février 2010). `http://sites.google.com/site/moutardmartin/Home`.

[126] O. Pagès, M. Ajjoun, T. Tite, A. Chafi, J. P. Laurenti et J. Townsend, A percolation context evidenced by thermostimulated currents in oil-resin art media, *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, vol. 79, no. 2, p. 369–372, 2004.

[127] T. J. Ellis, *Sketching from Nature, A Handbook for Students and Amateurs.* Macmillan & Co, Londres, 1887.

[128] F. Kerkdijk, *Les matériaux pour artiste-peintres.* 4e édition, Aperldoorn, Hollande, 1954.

[129] R. F. Cook et Z. Suo, Mechanisms Active during Fracture under Constraint, *MRS Bulletin*, vol. 27, p. 45–51, 2002.

[130] J. Salvant, E. Barthel et M. Menu, Nanoindentation and the micromechanics of Van Gogh oil paints, *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, vol. 104, p. 509–515, 2011.

[131] Y. Shimadzu, K. Keune et K. J. van den Berg, The effects of lead and zinc white saponification on surface appearance of paint, dans *ICOM Committee for Conservation, 15th Triennal Meeting, New Delhi*, vol. II, p. 626–632, , September 2008.

[132] R. J. Meilunas, J. G. Bentsen et A. Steinberg, Analysis of aged paint binders by ftir spectroscopy, *Studies in Conservation*, vol. 35, p. 33–51, 1990.

[133] M. Lazzari et O. Chiantore, Drying and oxidative degradation of linseed oil, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 65, p. 303–313, 1999.

[134] J. van der Weerd, A. van Loon et J. J. Boon, FTIR Studies of the Effects of Pigments on the Aging of Oil, *Studies in Conservation*, vol. 50, p. 3–22, 2005.

[135] F. A. Miller et C. H. Wilkins, Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions, *Analytical Chemistry*, vol. 24, no. 8, p. 1253–1294, 1952.

[136] N. Heaton, *Outlines of Paint Technology.* Griffin & Co, Londres, 1947.

[137] J. R. Lancelot, A. Allegret, B. Nens, C. Lahanier, J. Rens et J.-P. Rioux, Analyses de pigments blancs appliquées à l'étude chronologique des peintures de chevalet - I Blanc de plomb, dans *ICOM Committee for Conservation, 8th Triennal Meeting, Sydney*, vol. I, p. 67–73, Septembre 1987.

[138] E. Welcomme, P. Walter, P. Bleuet, J.-L. Hodeau, E. Dooryhée, P. Martinetto et M. Menu, Classification of lead white pigments using synchrotron radiation micro X-ray diffraction, *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, vol. 89, p. 825–832, 2007.

[139] E. W. Fitzhugh, Red lead and minium, dans *Artists' pigments : A Handbook of their history and Characteristics* (R. L. Feller, ed.), vol. 1, p. 109–139, National Gallery of Art, Washington, D. C., 1986.

Annexes

Annexe A

Liste des sigles

C2RMF : Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, Paris
ESRF : European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble
RCE : Netherlands Cultural Agency, Amsterdam

Sigle	Français	Anglais
BSE	Electrons rétrodiffusés	BackScattered Electrons
Cryo-TEM	Cryo-microscopie électronique à transmission	Cryogenic Transmission Electron Microscopy
FTIR	Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier	Fourier Transform InfraRed spectroscopy
GC-MS	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse	Gas Chromatography combined with Mass Spectrometry
MEB-EDX	Microscopie Electronique à Balayage couplée à un système d'analyse X Dispersive en Energie	Scanning electron microscopy combined with energy dispersive X-ray spectroscopy
PIXE	Emission de rayons X induite par particules	Particle Induced X-ray Emission
RBS	Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford	Rutherford Backscattered Spectroscopy
SE	Electrons secondaires	Secondary Electrons
SIMS	Spectrométrie de masse à ionisation secondaire	Secondary Ion Mass Spectrometry
SR	Rayonnement synchrotron	Synchrotron Radiation
THM	Transméthylation thermiquement assistée	Thermally assisted Hydrolysis and Methylation
XRD	Diffraction de rayons X	X-Ray Diffraction
XRF	Spectrométrie de fluorescence X	X-Ray Fluorescence

Annexe B

Corpus de tableaux et palette dont proviennent les coupes de peinture

Cette annexe présente le corpus de 36 tableaux et de la palette dont proviennent les coupes de peinture analysées pour cette recherche.
Les 35 tableaux de Van Gogh sont désignés par leur numéro La Faille (catalogue raisonné de Jacob Baart de La Faille de 1928, révisé en 1970 par le Van Gogh Museum d'Amsterdam [26]) ou dans certains cas par un numéro de référence (E1491 et OCP1).
Le tableau de Toulouse-Lautrec et la palette employée par Van Gogh sont désignés respectivement par les numéros de référence S274 et P. Les tableaux sont classés par ordre croissant des numéros de référence.

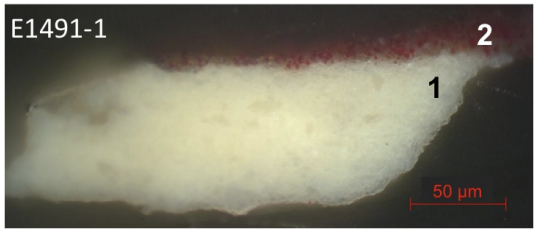
Pour chaque tableau, différents éléments sont détaillés :
- le titre du tableau et le nom de l'artiste
- le numéro de référence (numéro La Faille ou autre)
- la date de réalisation du tableau et la période correspondante dans la vie de Van Gogh (Nuenen, Paris, Arles, Saint-Rémy-de-Provence)
- le lieu de conservation du tableau
- les dimensions du tableau (hauteur x largeur)
- le type de toile préparée
- le tissage de la toile (nombre de fils/cm^2)
- les échantillons qui ont été prélevés, et la localisation du prélèvement dans le tableau lorsque celle-ci est documentée. Les coupes de peinture sont désignées par leur numéro de référence dans les instituts, auquel est apposé en préfixe le numéro La Faille ou de référence du tableau.

The blute-fin mill E1491

Van Gogh, Automne 1886, Museum de Fundatie, Heino et Zwolle
55 x 38 cm
Période Paris
Toile préparée commercialement *Rey et Perrot*
17 x 14 fils/cm^2

© Museum de Fundatie

Echantillon

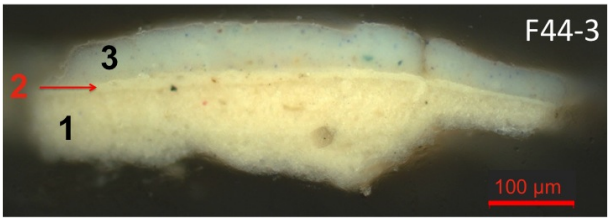


Autumn landscape with four trees **F44**

Van Gogh, Novembre 1885, Kröller-Müller Museum, Otterlo
69 x 88 cm
Période Nuenen
Toile préparée commercialement
16 x 13 fils/cm^2

© Kröller-Muller Museum

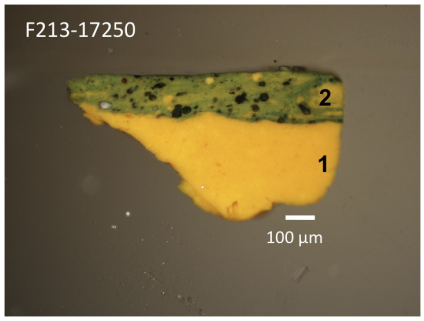
Echantillon



Fritillaires F213

Van Gogh, Avril-mai 1887, Musée d'Orsay, Paris
73 x 60 cm
Période Paris
10 x 9 fils/cm^2

Echantillon

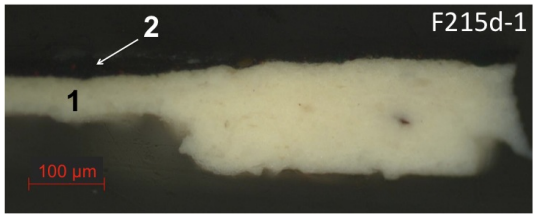


Portrait of a woman with gloves **F215d**

Van Gogh, Mars-juin 1886, Van Gogh Museum, Amsterdam
32 x 22 cm
Période Paris
Toile préparée commercialement *Rey et Perrot*
17 x 14 fils/cm^2

© Van Gogh Museum

Echantillon

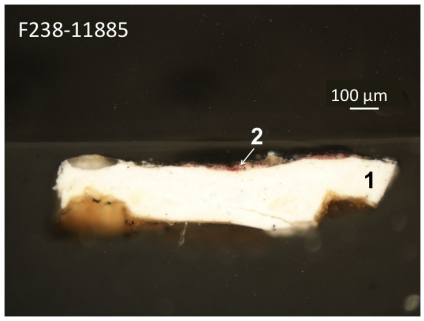


La Guinguette à Montmartre F238

Van Gogh, Automne 1886, Musée d'Orsay, Paris
50 x 64 cm
Période Paris
Toile préparée commercialement
12 x 12 fils/cm^2

© C2RMF

Echantillon

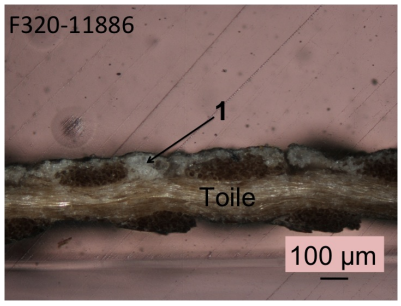


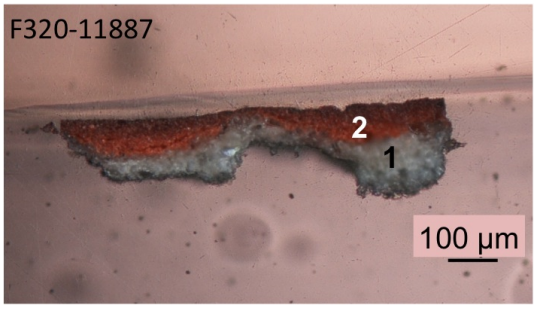
Portrait de l'artiste F320

Van Gogh, Automne 1887, Musée d'Orsay, Paris
44 x 36 cm
Période Paris
Toile préparée par l'artiste
35 x 24 fils/cm^2

11886 : prélèvement de la toile préparéee

Echantillons





Le Père Tanguy F363

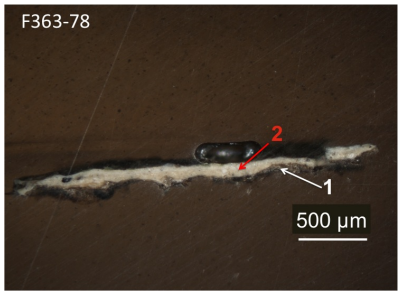
Van Gogh, Automne 1887, Musée Rodin, Paris
92 x 73 cm
Période Paris
Toile préparée commercialement
11 x 11 fils/cm^2

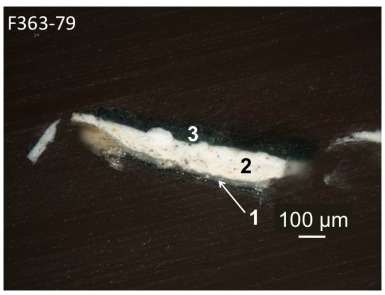
© C2RMF

78 : prélèvement de la toile préparée

79 : prélèvement de la toile préparée et de la matière picturale

Echantillons





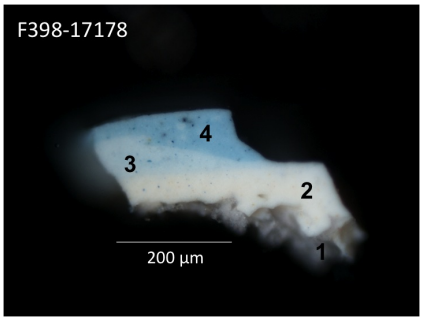
Le train bleu **F398**

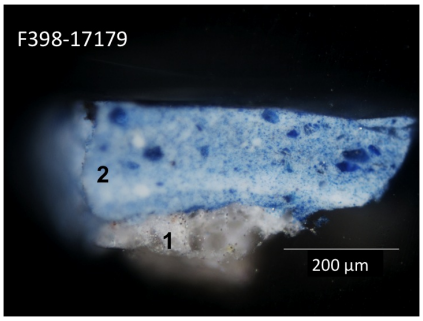
Van Gogh, Mars 1888, Musée Rodin, Paris
45 x 49 cm
Période Arles
Toile préparée par l'artiste
19 x 17 fils/cm^2

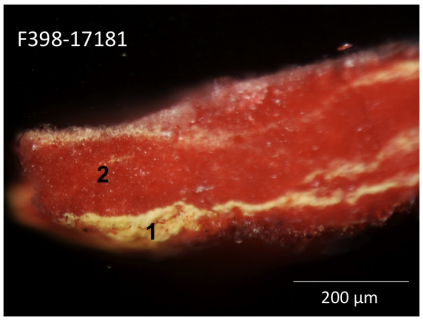
F 13862 - Vincent VAN GOGH "Vue du Viaduc à Arles", dit aussi "Le train bleu" - Paris, Musée Rodin - P7303 - peinture / toile - Photographie en lumière directe - LAE5043 _ C2RMF, Elsa Lambert - 09/10/09

© C2RMF, Elsa Lambert

Echantillons







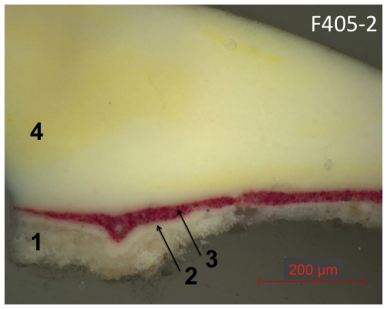
Small pear tree in blossom F405

Van Gogh, Mars 1888, Van Gogh Museum, Amsterdam
73 x 46 cm
Période Arles
Toile préparée commercialement
15 x 13 fils/cm^2

© Van Gogh Museum

2 : prélèvement de la toile préparée et de la matière picturale

Echantillon



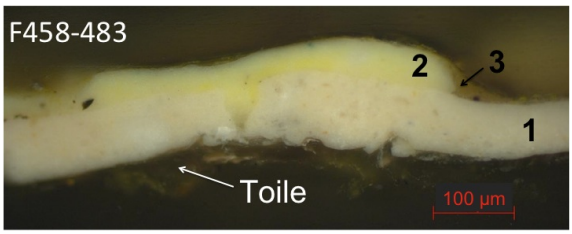
Vase with fifteen sunflowers **F458**

Van Gogh, Janvier 1889, Van Gogh Museum, Amsterdam
95 x 73 cm
Période Arles
Toile préparée commercialement *Tasset et L'Hôte*
17 x 12 fils/cm^2

483 : prélèvement de la toile préparée et de la matière picturale

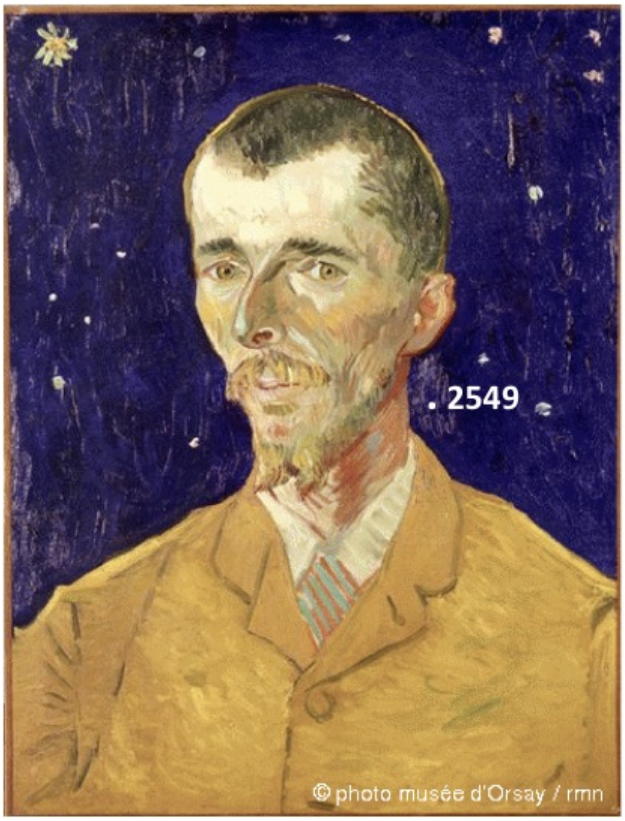
© Van Gogh Museum

Echantillon



Eugène Boch F462

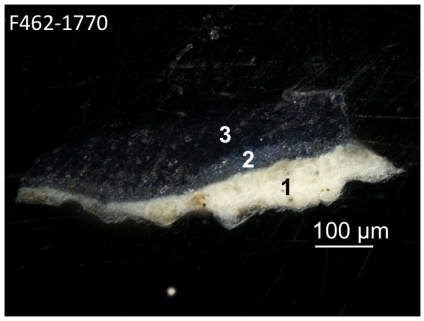
Van Gogh, Septembre 1888, Musée d'Orsay, Paris
60 x 45 cm
Période Arles
Toile préparée commercialement *Tasset et L'Hôte*
17 x 12 fils/cm^2

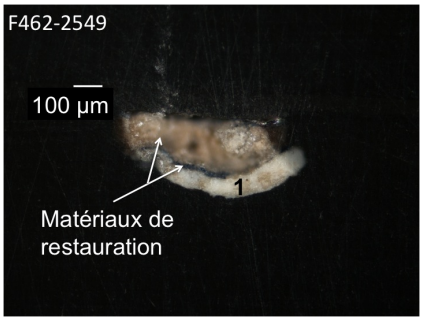


1770 : prélèvement de la toile préparée et de la matière picturale (fond bleu zone non restaurée)

2549 : prélèvement de la toile préparée et de matériaux de restauration (fond bleu zone restaurée)

Echantillons





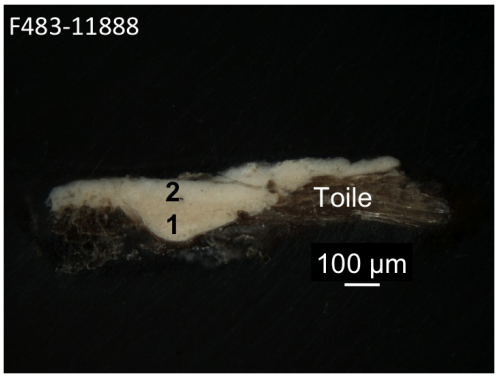
La chambre de Van Gogh à Arles **F483**

Van Gogh, Septembre 1889, Musée d'Orsay, Paris
57 x 73 cm
Période Saint-Rémy-de-Provence
Toile préparée commercialement *Tasset et L'Hôte*
17 x 12 fils/cm^2

F 5702, Vincent Van GOGH "La chambre de l'artiste à Arles" - Paris, musée d'Orsay - RF 1952-2 - peinture / toile - Photographie en lumière directe - LAE4347 - C2RMF, Elsa Lambert - 09/04/09

© C2RMF, Elsa Lambert

Echantillon



La Crau with peach trees in blossom F514

Van Gogh, Avril 1889, Courtauld Institute of Art, London
65 x 81 cm
Période Arles
Toile préparée commercialement *Tasset et L'Hôte*
17 x 12 fils/cm^2

1: prélèvement de la toile préparée

© Courtauld Institute of Art

Echantillon

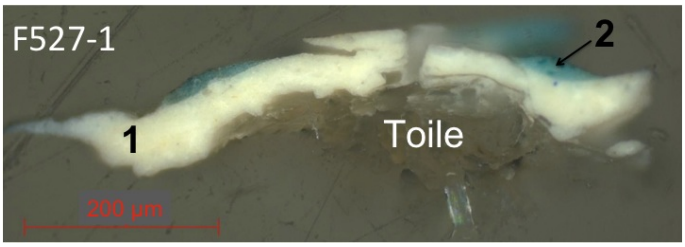
Self-portrait with bandaged ear **F527**

Van Gogh, Janvier 1889, Courtauld Institute of Art, London
60 x 49 cm
Période Arles
Toile préparée commercialement *Tasset et L'Hôte*
17 x 12 fils/cm^2

© Courtauld Institute of Art

1: prélèvement de la toile préparée et de la matière picturale

Echantillon



Les Moissonneurs F545

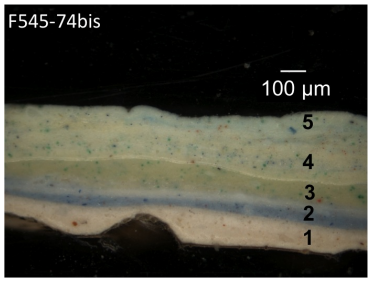
Van Gogh, Juin 1888, Musée Rodin, Paris
73 x 54 cm
Période Arles
Toile préparée commercialement
11 x 11 fils/cm^2

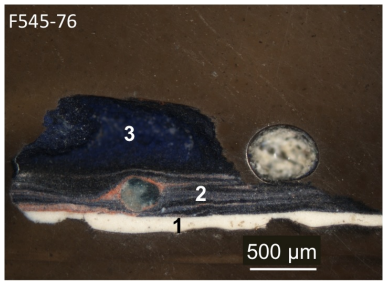
© C2RMF, Jean-Louis Bellec

74bis (tranche)

76 : prélèvement de la toile préparée et de la matière picturale

Echantillons



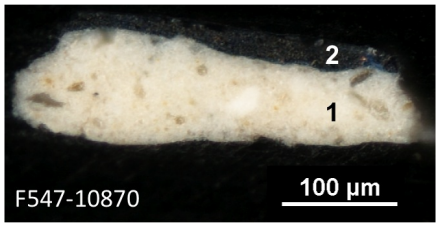


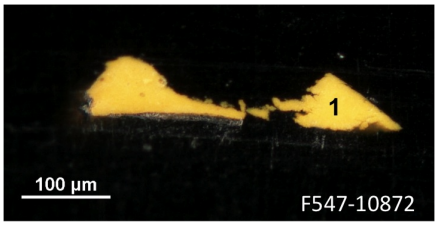
Le salle de danse à Arles **F547**

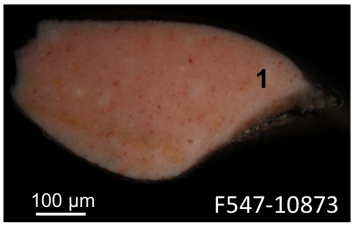
Van Gogh, Décembre 1888, Musée d'Orsay, Paris
65 x 86 cm
Période Arles
Toile préparée commercialement
15 x 13 fils/cm^2

© C2RMF, Odile Guillon

Echantillons





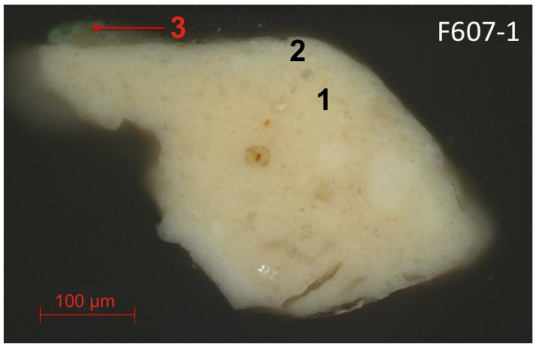


A pair of leather clogs F607

Van Gogh, Octobre 1889, Van Gogh Museum, Amsterdam
32 x 40 cm
Période Saint-Rémy-de-Provence
Toile préparée commercialement *Tasset et L'Hôte*
17 x 12 fils/cm^2

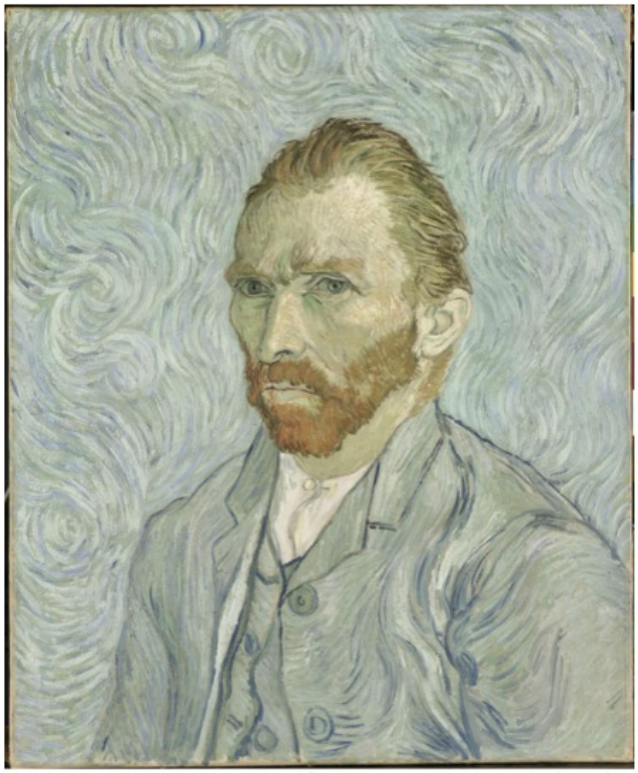
© Van Gogh Museum

Echantillon



Portrait de l'artiste F627

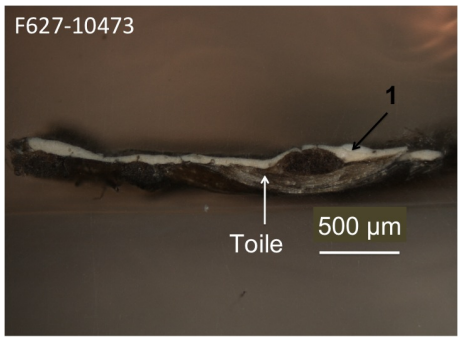
Van Gogh, Septembre 1889, Musée d'Orsay, Paris
65 x 54 cm
Période Saint-Rémy-de-Provence
Toile préparée commercialement *Tasset et L'Hôte*
17 x 12 fils/cm^2



10473 : prélèvement de la toile préparéee

© C2RMF, Jean-Paul Vandenbossche

Echantillon



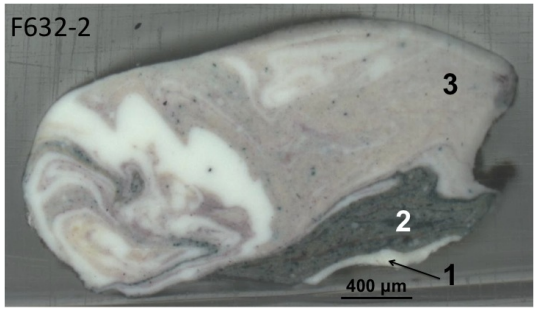
Snow-covered field (d'après J.-F. Millet) F632

Van Gogh, Janvier 1890, Van Gogh Museum, Amsterdam
72 x 92 cm
Période Saint-Rémy-de-Provence
Toile préparée commercialement *Tasset et L'Hôte*
17 x 12 fils/cm^2

2 : prélèvement de la toile préparée et de la matière picturale

© Van Gogh Museum

Echantillon

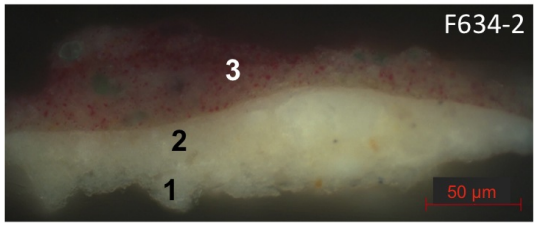


Sheepshearers (d'après J.-F. Millet) **F634**

Van Gogh, Septembre 1889, Van Gogh Museum, Amsterdam
44 x 30 cm
Période Saint-Rémy-de-Provence
Toile préparée commercialement *Tasset et L'Hôte*
17 x 12 fils/cm^2

© Van Gogh Museum

Echantillon



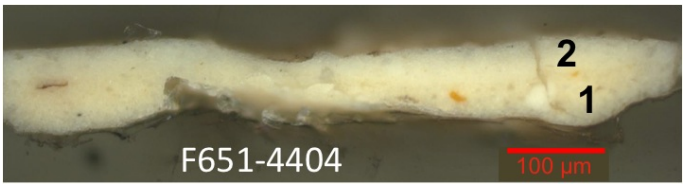
The garden of the asylum ("leaf fall") F651

Van Gogh, Octobre 1889, Van Gogh Museum, Amsterdam
74 x 60 cm
Période Saint-Rémy-de-Provence
Toile préparée commercialement *Tasset et L'Hôte*
17 x 12 fils/cm^2

© Van Gogh Museum

↑
4404 (tranche)

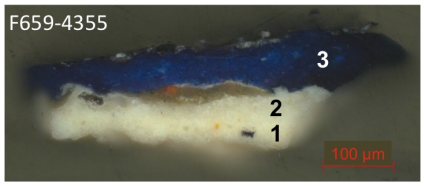
Echantillon

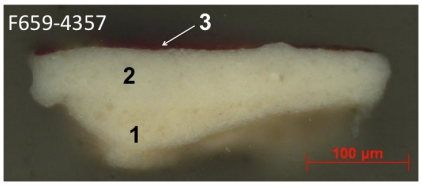


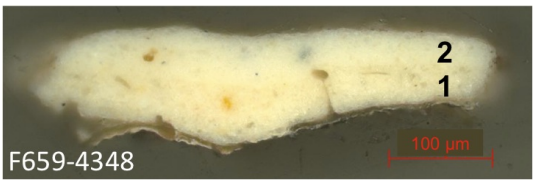
The garden of the asylum F659

Van Gogh, Novembre 1889, Van Gogh Museum, Amsterdam
71 x 90 cm
Période Saint-Rémy-de-Provence
Toile préparée commercialement *Tasset et L'Hôte*
17 x 12 fils/cm^2

Echantillons





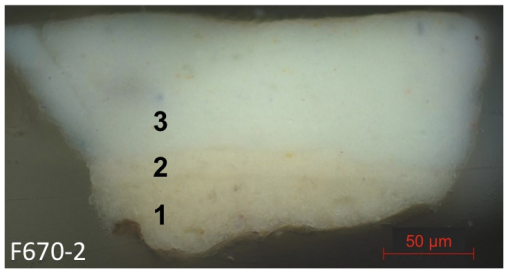


Woodcutter (d'après J.-F. Millet) F670

Van Gogh, Février 1890, Van Gogh Museum, Amsterdam
44 x 26 cm
Période Saint-Rémy-de-Provence
Toile préparée commercialement *Tasset et L'Hôte*
17 x 12 fils/cm^2

© Van Gogh Museum

Echantillon



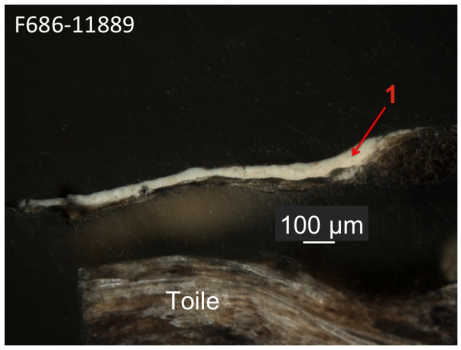
La Méridienne (d'après J.-F. Millet) F686

Van Gogh, Janvier 1890, Musée d'Orsay, Paris
73 x 91 cm
Période Saint-Rémy-de-Provence
Toile préparée commercialement *Tasset et L'Hôte*
17 x 12 fils/cm^2

© C2RMF

11889 : prélèvement de la toile préparéee (repli au revers du tableau)

Echantillon

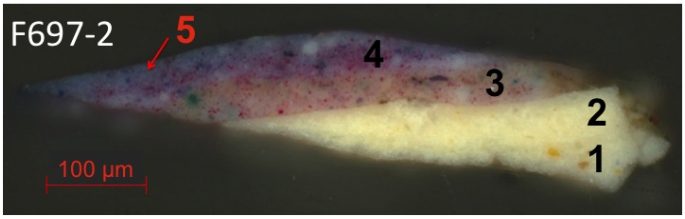


Woman bruising flax (d'après J.-F. Millet) F697

Van Gogh, Septembre 1889, Van Gogh Museum, Amsterdam
40 x 26 cm
Période Saint-Rémy-de-Provence
Toile préparée commercialement *Tasset et L'Hôte*
17 x 12 fils/cm^2

© Van Gogh Museum

Echantillon

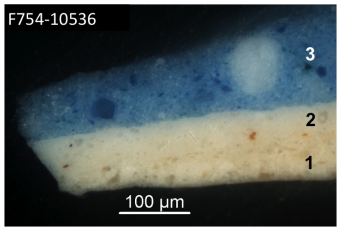


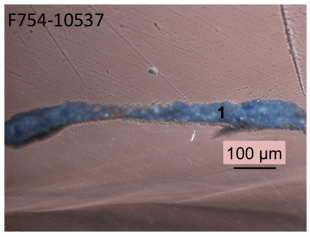
Portrait du Docteur Gachet F754

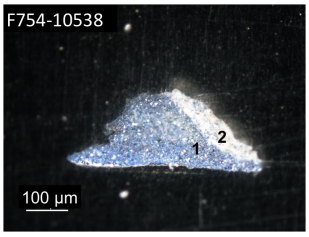
Van Gogh, Juin 1890, Musée d'Orsay, Paris
68 x 57 cm
Période Auvers-sur-Oise
Toile préparée commercialement *Tasset et L'Hôte*
17 x 12 fils/cm^2

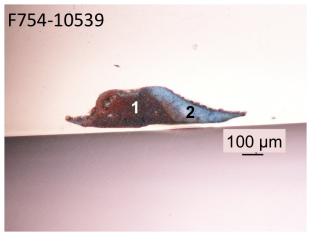
© C2RMF

Echantillons









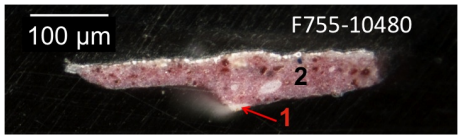
Dans le jardin du Docteur Gachet F755

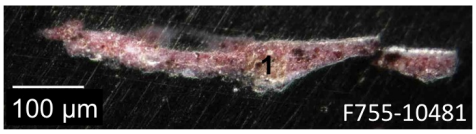
Van Gogh, Mai 1890, Musée d'Orsay, Paris
73 x 52 cm
Période Auvers-sur-Oise
Toile préparée commercialement *Tasset et L'Hôte*
17 x 12 fils/cm^2

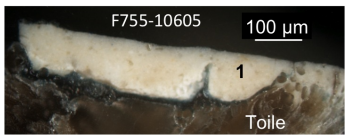
10605 : prélèvement de la toile préparéee

© C2RMF, Odile Guillon

Echantillons





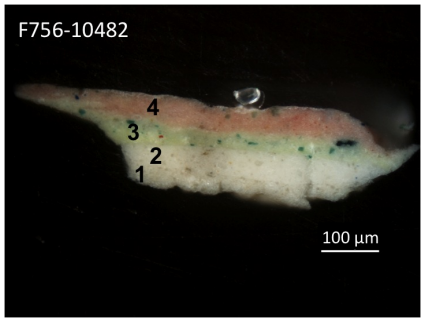


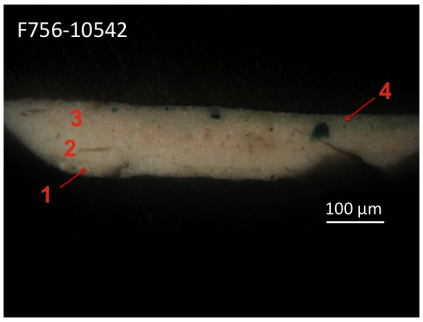
Mademoiselle Gachet dans son jardin F756

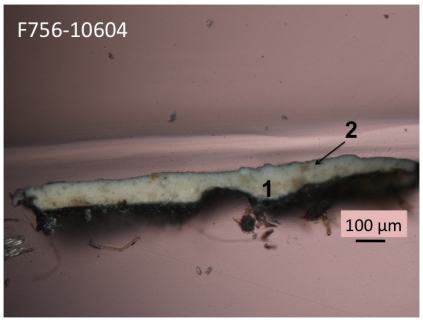
Van Gogh, Juin 1890, Musée d'Orsay, Paris
46 x 56 cm
Période Auvers-sur-Oise
Toile préparée commercialement *Tasset et L'Hôte*
17 x 12 fils/cm^2

© C2RMF, Jean-Paul Vandenbossche

Echantillons





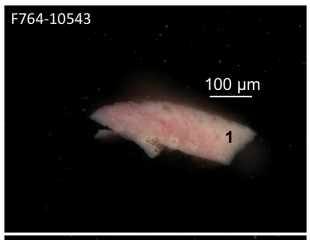


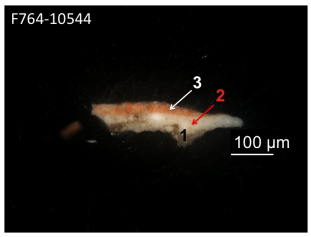
Roses et anémones F764

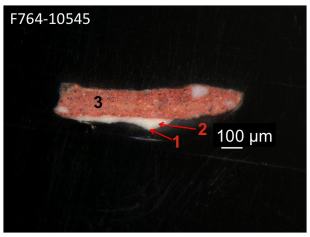
Van Gogh, Juin 1890, Musée d'Orsay, Paris
52 x 52 cm
Période Auvers-sur-Oise
Toile préparée commercialement *Tasset et L'Hôte*
17 x 12 fils/cm^2

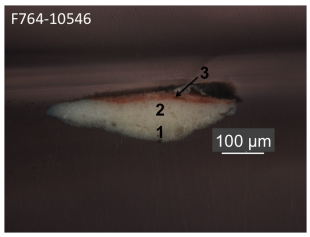
© C2RMF, Jean-Paul Vandenbossche

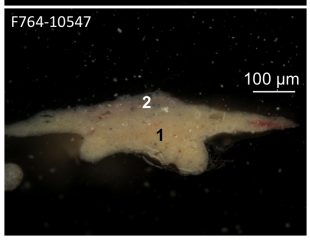
Echantillons











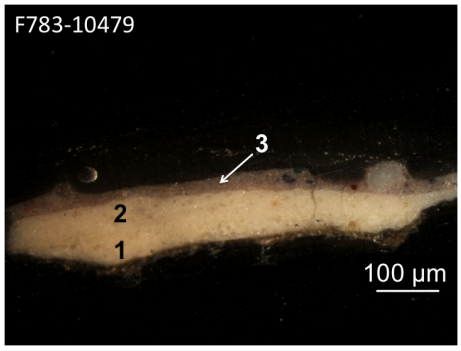
Deux fillettes **F783**

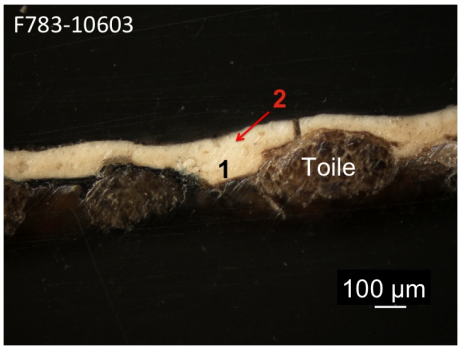
Van Gogh, Juin 1890, Musée d'Orsay, Paris
51 x 51 cm
Période Auvers-sur-Oise
Toile préparée commercialement *Tasset et L'Hôte*
17 x 12 fils/cm^2

10603 : prélèvement de la toile préparéee

© C2RMF, Odile Guillon

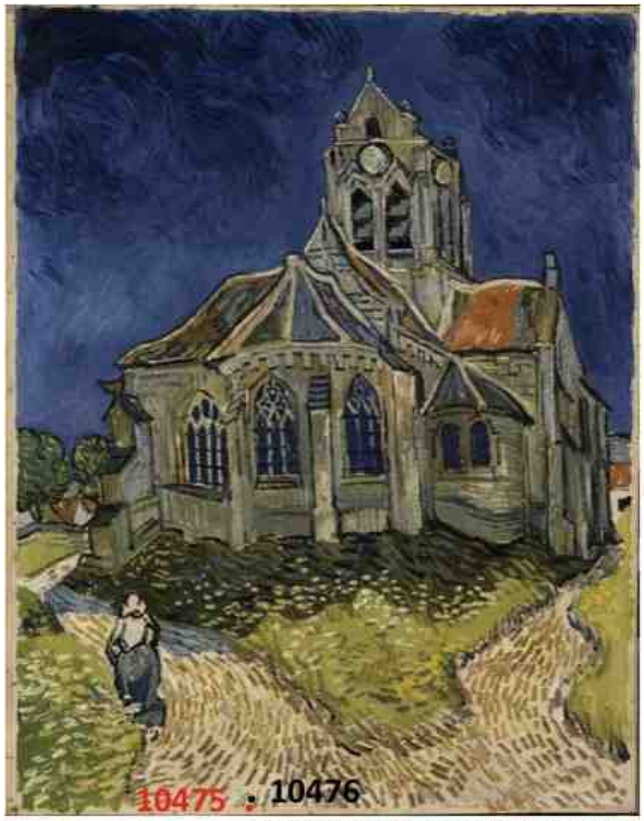
Echantillons





L'église d'Auvers-sur-Oise, vue du chevet F789

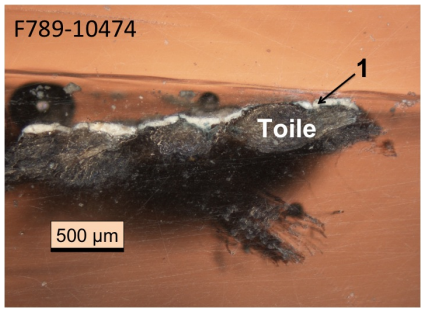
Van Gogh, Juin 1890, Musée d'Orsay, Paris
93 x 75 cm
Période Auvers-sur-Oise
Toile préparée commercialement
17 x 17 fils/cm^2

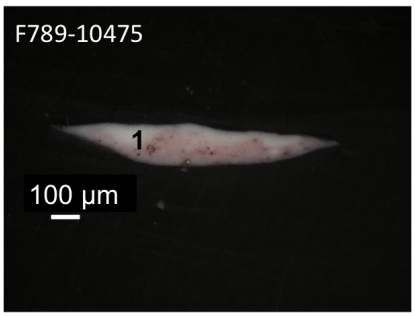


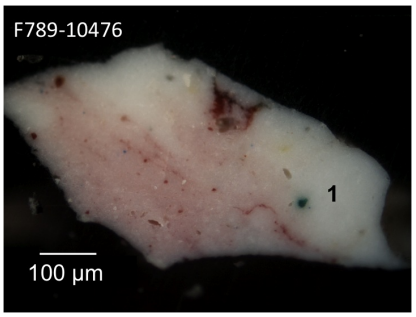
10474 : prélèvement de la toile préparéee

© C2RMF, Jean-Paul Vandenbossche

Echantillons





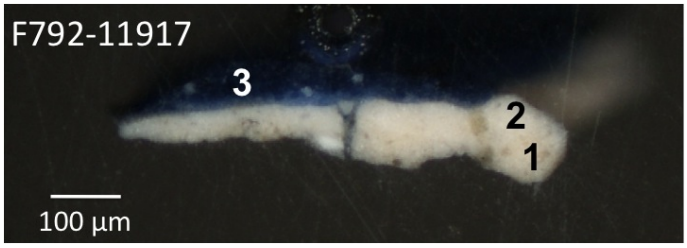


Chaumes de Cordeville à Auvers-sur-Oise F792

Van Gogh, Mai 1890, Musée d'Orsay, Paris
73 x 92 cm
Période Auvers-sur-Oise
Toile préparée commercialement *Tasset et L'Hôte*
17 x 12 fils/cm^2

© C2RMF

Echantillons

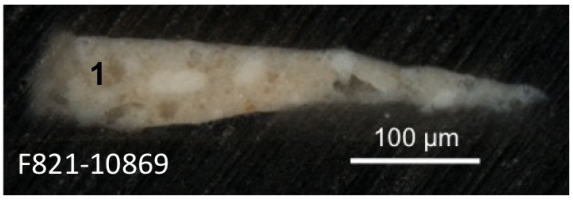


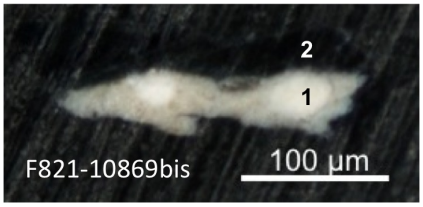
Acacias en fleurs F821

Van Gogh, Juin 1890 ?, National Museum, Stockholm
33 x 24 cm
Période Auvers-sur-Oise
Toile préparée commercialement
16 x 13 fils/cm^2

© C2RMF, Odile Guillon

Echantillons





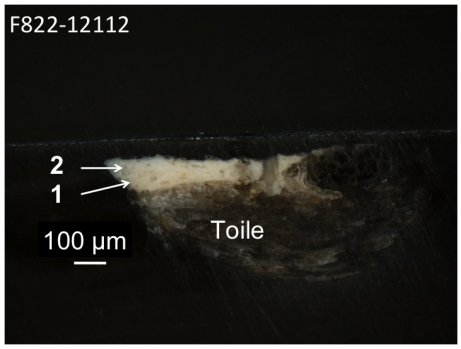
Les vaches **F822**

Van Gogh, Juillet 1890, Palais des Beaux-Arts, Lille
55 x 65 cm
Période Auvers-sur-Oise
Toile préparée commercialement *Tasset et L'Hôte*
17 x 12 fils/cm^2

© C2RMF, Odile Guillon

12112 :
prélèvement de la
toile préparée

Echantillon

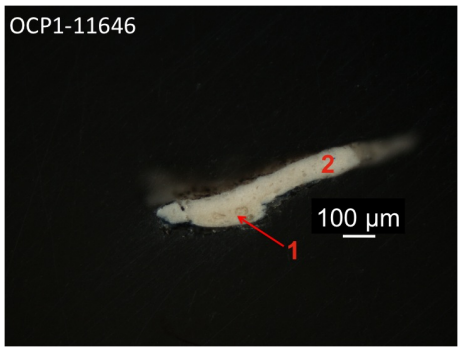


Oeuvre d'une collection particulière OCP1

Van Gogh, Juin-Juillet 1890, Collection particulière
65 x 81 cm
Période Auvers-sur-Oise
Toile préparée commercialement *Tasset et L'Hôte*
17 x 12 fils/cm^2

11646 : prélèvement de la toile préparée.

Echantillon

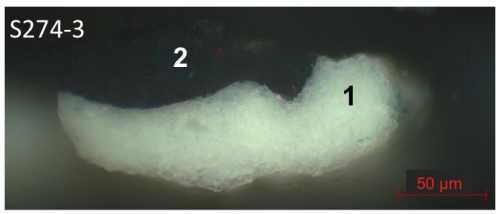


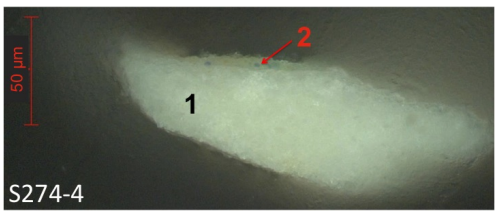
Young woman at a table, "Poudre de riz" S274

Toulouse-Lautrec, 1887, Van Gogh Museum, Amsterdam
56 x 46 cm
Période Paris
Toile préparée commercialement *Rey et Perrot*
18 x 14 fils/cm^2

© Van Gogh Museum

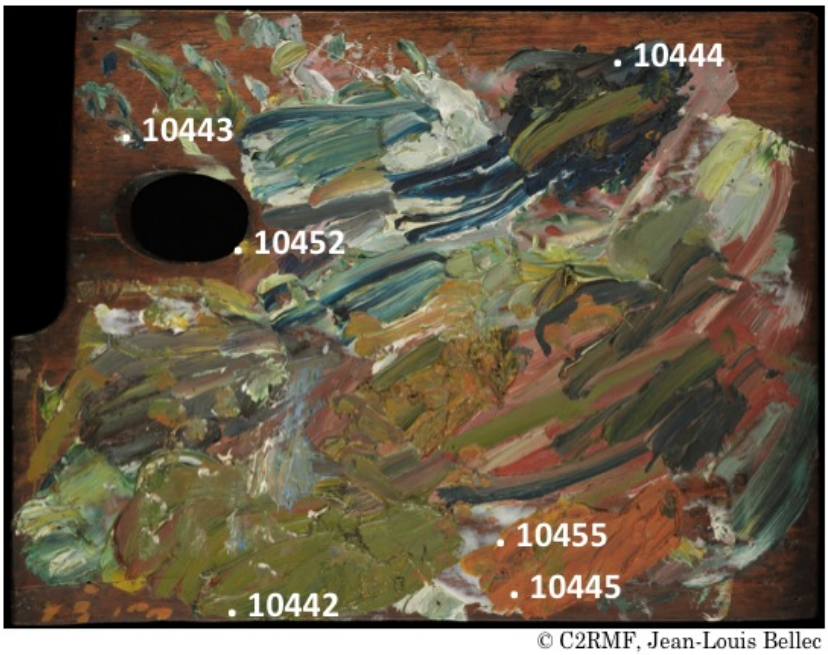
Echantillons





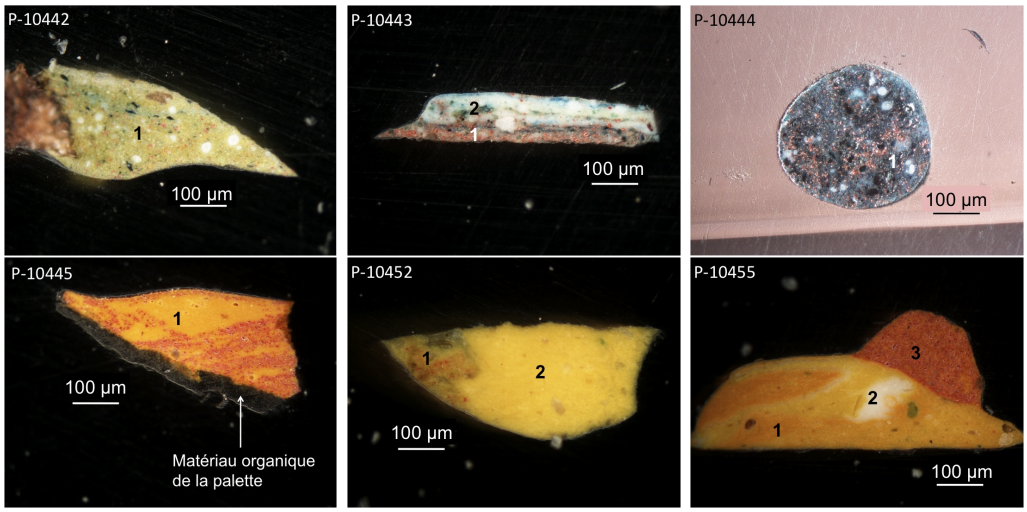
Palette employée par Van Gogh P

Collection du Docteur Gachet, 1890, Musée d'Orsay, Paris
24 x 32 cm
Période Auvers-sur-Oise



© C2RMF, Jean-Louis Bellec

Echantillons



Annexe C

Taux de prise d'huile des pigments et charges étudiés

Tableau C.1 – Taux de prise d'huile reportés dans la littérature pour les pigments et charges étudiés et calcul des gammes de pourcentage volumique et massique en pigment correspondant à partir des densités des composés et de celle de l'huile de lin (0,93 g/cm^3 [83]).

Composé	**Taux de prise d'huile :** Volume ou poids d'huile pour 100g de pigment	**Densité** (g/cm^3)	**% massique** en pigment correspondant	**% volumique** en pigment correspondant
Blanc de plomb	9 à 13 mL [24]	6,5	89-92	54-63
Blanc de zinc	Grande variation : 14 à 25 mL [107]	5,6	81-89	42-56
Bleu de cobalt	Grande variation : 26 à 72 g [109]	4,3	58-79	23-45
Bleu outremer	30 à 40g [107]	2,3	71-77	50-58
Jaune de chrome	Grande variation : 13 à 30 g [107]	6,0	77-89	34-55
Minium	6 à 9 g [139]	8,2	91-94	55-65
Carbonate de calcium	Grande variation : 16 à 56 g [107]	2,7	64-87	38-69
Lithopone	8 à 10 g [107]	4,3	90-93	68-73
Sulfate de plomb	22 g	6,3	82	40