

La physique des couches picturales

Pour la science des matériaux, une couche picturale est un *matériau coloré* déposé sous forme de *film mince* sur un support, dans le but de le protéger, ou de le dissimuler tout en satisfaisant à des critères esthétiques.

Le présent chapitre a pour but d'exposer les bases physiques sur lesquelles reposent les propriétés des couches picturales.

Une grande part d'entre elles relèvent de l'optique et de la physique du solide : ce sont celles qui ont trait à l'interaction de la lumière et de la matière.

D'autres concernent la chimie des interfaces et la mécanique des milieux continus : elles régissent le dépôt de la matière picturale sur son support et la consistance, la dureté obtenue après séchage.

D'où les deux parties de ce chapitre.

L'optique des couches picturales

Si les couches picturales sont considérées par la science des matériaux comme des *films minces*, elles constituent pour l'optique des *milieux optiquement épais*, c'est-à-dire des milieux dans lesquels la lumière incidente subit de multiples événements avant de ressortir. Ces événements ayant pour cause principale la présence de phases dispersées dans un milieu, cela revient à dire que l'épaisseur des couches picturales est grande devant les dimensions des éléments de la dispersion qui lui confère ses propriétés optiques.

1. INDICE DE RÉFRACTION D'UN MILIEU

La lumière se propage dans le vide à la vitesse de 300.000 km/s, mais il n'en va pas de même dans les milieux matériels, car ceux-ci la freinent.

Pour caractériser ce freinage, on définit « l'indice de réfraction » (refractive index) du milieu, rapport des vitesses de la lumière dans le vide (c) et dans le milieu considéré (v) :

$$n_{\text{milieu}} = \frac{n_{\text{milieu}}}{n_{\text{vide}}} = \frac{c}{v}$$

Ainsi, un milieu d'indice $n = 1,5$ est un milieu qui fait tomber la vitesse de la lumière de 300.000 à 200.000 km/s.

Un indice de réfraction est donc toujours supérieur à 1. Celui de l'air est très proche de celui du vide.

L'indice de réfraction dépend de la nature des entités constituant le milieu (atomes, ions, molécules) et de leur arrangement dans l'espace. Si celui-ci est anisotrope, à chaque direction de propagation de la lumière dans le milieu correspond un indice de réfraction. L'indice de réfraction dépend de la longueur d'onde de la lumière.

2. LES CONSTITUANTS DES COUCHES PICTURALES

Ce sont, en grande partie, ceux des *peintures*, dispersions stabilisées de substances optiquement actives dans un milieu capable d'assurer l'adhésion à un support, puis la formation par séchage ou polymérisation d'un film durable, la couche picturale.

Il y a donc dans ces mélanges un certain nombre de fonctions à assurer impérativement. C'est pourquoi nous adopterons un classement fonctionnel pour passer en revue les divers constituants des couches picturales.

2.1. Les substances optiquement actives

2.1.1. Les pigments (anglais : pigments)

Les pigments sont des matériaux colorés dont l'indice de réfraction est différent de celui du milieu, qui sont insolubles dans ce milieu et qui n'ont aucune affinité chimique pour les autres constituants de la couche picturale.

Leur insolubilité dans le milieu les fait utiliser sous forme de dispersion ou de suspension, état de la matière dont l'extrême division est, par nature, instable. Il faut donc prévoir des stabilisants qui sont en général des polymères. Leur manque d'affinité avec les autres constituants impose également la présence d'un liant destiné à assurer la cohérence de la couche picturale et son adhésion au substrat.

Un pigment forme une phase au sein de la couche picturale, caractérisée par sa composition chimique, sa structure cristalline, sa granulométrie, et la morphologie des grains. Les pigments contribuent significativement à la dureté de la couche picturale. Ils peuvent relever de la chimie minérale ou de la chimie organique. Ils peuvent être naturels ou artificiels.

En ce qui nous concerne, les pigments sont plutôt d'origine minérale. Ils peuvent être employés tels quels (ocres, terres diverses) ou bien après des traitements de purification plus ou moins sophistiqués, voire des transformations chimiques (traitement thermique de l'ocre jaune). Ils peuvent également être des résidus d'une fabrication, ou bien des produits de synthèse (bleu égyptien).

Dans une couche picturale, les pigments constituent une proportion importante des matériaux. Ils sont en général relativement faciles à identifier.

2.1.2. Les colorants (*dyes*)

Ce sont des substances colorées solubles dans le milieu d'emploi, et qui ont une affinité chimique pour un des constituants de la couche picturale lui servant de support.

Les colorants sont, par définition, employés en solution. Puisqu'ils établissent d'eux-mêmes des liaisons chimiques avec une des phases, ils ne nécessitent pas l'emploi d'un liant. Ils s'absorbent à la surface de l'un des constituants, formant une couche d'épaisseur monomoléculaire : en quelque sorte, ils le teignent. Ils ne constituent donc pas une phase à proprement parler. Leur emploi nécessite un support, pigment blanc ou charge. Les colorants relèvent de la chimie organique. Ils peuvent être d'origine naturelle, végétale (bleu d'indigo, rouge de la garance ...) ou animale (cramoisi du kermès, pourpre des murex ...). Ils peuvent également être obtenus par synthèse chimique : c'est l'objet d'une importante industrie qui a connu un développement spectaculaire depuis cent ans.

En ce qui nous concerne, nous noterons que les colorants sont naturels, et qu'ils sont souvent obtenus à la suite d'une série d'opérations complexes, la couleur n'apparaissant parfois qu'à la fin de la préparation (pourpre des murex).

Les colorants représentent dans une couche picturale une quantité infime de matière. Ils sont, en principe, détectables par les spectrométries vibrationnelles (infrarouge, raman, etc), mais sont en fait, très difficiles à mettre en évidence et à identifier. Leur mode d'emploi est inconnu. *A priori*, on peut soit imprégner la couche picturale, soit utiliser un pigment ou une charge teinte (argile ou craie teintée par l'indigo) comme un pigment.

2.2. Les substances optiquement inactives

2.2.1. Les charges (*extenders*)

Ce sont des substances qui ne se distinguent des pigments blancs que par le fait que leur indice de réfraction est pratiquement celui du milieu. Il n'y a donc pas d'interface optique entre la charge et le milieu : la charge est invisible.

Pourtant, elle constitue une phase chimique. Insoluble dans le milieu, elle est employée sous la forme d'une dispersion qui doit être stabilisée, et nécessite un liant. Et ceci d'autant plus que les charges constituent souvent une proportion importante de la couche picturale.

On voit que, selon la matière du milieu, un même matériau peut jouer le rôle de pigment blanc ou de charge, c'est-à-dire exister ou ne pas exister optiquement. Prenons l'exemple de la calcite, dont l'indice de réfraction par rapport au vide est $n = 1,57$. Dans une peinture murale antique, la couche picturale est très poreuse. Le milieu dans lequel est plongée la calcite est l'air. La différence des indices de la calcite et du milieu est $\Delta n = 1,57 - 1,00 = 0,57$. Elle est suffisante pour que la calcite pulvérulente y joue le rôle de pigment blanc.

Il n'en va plus de même si l'on arrose la couche picturale avec de l'eau ($n = 1,33$), pratique bien connue pour raviver les couleurs. Δn n'est plus alors que 0,24, ce qui diminue l'efficacité de la calcite comme pigment en réduisant sa capacité à diffuser la lumière blanche. Les couleurs ambiantes, n'étant plus masquées par la calcite, réapparaissent.

Dans une couche picturale moderne, le milieu est une résine acrylique d'indice 1,52. $\Delta n = 1,57 - 1,52 = 0,05$, valeur insuffisante pour qu'il y ait interface optique : la poudre de calcite est alors transparente, et joue le rôle d'une charge.

Dans un tel milieu, seuls des matériaux d'indice de réfraction plus élevé peuvent être utilisés comme pigments blancs. D'où l'emploi de l'oxyde de titane TiO_2 ($n = 2,70$).

L'ajout d'une charge à une peinture a souvent pour but d'augmenter la dureté de la couche picturale, et/ou d'en abaisser le prix de revient. En contrepartie, elle provoque une diminution du pouvoir couvrant de la peinture. Les charges doivent donc être des matériaux très bon marché, d'où l'utilisation de charges minérales naturelles (calcite, kaolin, mica, quartz, talc, ...).

Leur identification est aisée.

2.2.2. Les liants (binders)

Les liants sont les substances qui, par le biais de la chimie des surfaces, assurent la cohésion mécanique de la couche picturale et son adhésion au substrat.

Considérons le rapport du volume des poudres (pigments et charges) au volume de la couche picturale, rapport dit « concentration pigmentaire volumique », ou PVC.

Si le PVC est faible, les poudres sont dispersées au sein du liant qui les enrobe tous. Lorsque la proportion de poudres croît, il arrive un moment où la quantité de liant est juste suffisante pour enrober les grains et remplir les vides qui les séparent. C'est le PVC critique, qui vaut environ 50 %. Au-delà, le liant fait défaut : la couche picturale devient poreuse et est pénétrée par l'air.

Ce dernier cas est, bien sûr, celui de la plupart des couches picturales murales antiques pour lesquelles on peut considérer que le milieu de dispersion des pigments est l'air.

Dans les couches picturales modernes, les liants sont des polymères de synthèse, souvent acryliques ou vinyliques. Dans les couches picturales anciennes, ou réalisées selon des techniques traditionnelles, les liants peuvent être des substances naturelles hydrophiles (gomme arabique, matières albuminoïdes, algues, lichens, fécule, latex, silicates, eau de chaux, ...) ou hydrophobes (huiles siccatives, bitumes, goudrons, cires, ...).

2.2.3. Additifs divers

Sous cette rubrique, on peut classer une multitude de substances qui ont en commun d'être ajoutées en très petites quantités, tout en jouant un rôle spécifique important. Citons :

- les *siccatifs*, produits qui provoquent la polymérisation à l'air des huiles, c'est-à-dire leur « séchage » ;
- les *stabilisants* des dispersions ou émulsions que sont les peintures prêtes à l'emploi (gomme arabique, jaune d'œuf, ...) ;
- les *plastifiants*, qui diminuent la consistance du liant ;
- les *fongicides*, les *bactéricides*, les produits *hydrophobes*, *insonorisants*, ...

Le tableau I donne quelques exemples de l'utilisation de ces constituants des couches picturales pour les principales techniques picturales.

TABLEAU I. — QUELQUES EXEMPLES DE CONSTITUANTS DES COUCHES PICTURALES CLASSÉS PAR TECHNIQUES

TECHNIQUE	PIGMENTS	CHARGES	LIANTS	[DILUANT]
pointe d'argent	argent → Ag ₂ S	—	—	
fusain	carbone	—	—	
sanguine	hématite	—	gomme arabique	
crayon	graphite, divers	argile cuite à divers degrés	polymères	
pastel	divers	craie talc kaolin	miel gomme arabique	
encre de chine	noir de carbone	—	gomme arabique	[eau]
aquarelle	divers	—	miel gomme arabique	[eau]
détrempe	divers	—	colle émulsion au jaune d'œuf	[eau]
peinture à l'huile	divers	—	huile (lin, œillette, ...)	[essence]
peinture en bâtiment	divers	calcite argile diatomées	polymères acryliques vinyliques	[eau] [white spirit]

2.3. Les constituants d'une couche picturale murale romaine

Nous avons dit que l'identification des composés minéraux constituant une couche picturale était chose relativement aisée. Il n'en va pas de même pour la détermination de leur fonction dans la couche picturale, qui peut présenter des ambiguïtés.

Prenons comme exemple les résultats de l'analyse d'un fond vert céladon de Léro (cfr article « Les terres vertes »). On observe la présence de terres vertes, de bleu égyptien, de grains rougeâtres, de calcite et de quartz. On ne détecte aucun produit d'origine organique.

L'absence de composés organiques entraîne celle de colorants, et de liants organiques (cires, savons, albumine, ...).

Les terres vertes et le bleu égyptien sont incontestablement des pigments.

Les grains rougeâtres sont interprétés comme étant non un pigment, mais une pollution.

La calcite peut être un pigment blanc, mais elle peut aussi être le fruit de l'utilisation de l'eau de chaux (Ca(OH)_2 en suspension aqueuse) comme liant, suivie de sa carbonatation par le gaz carbonique de l'air. Troisième possibilité, elle peut résulter de la lixiviation de la couche picturale par les eaux de ruissellement. Il est difficile de trancher.

Le quartz, lui, peut être soit une charge durcissante, soit un des constituants du pigment bleu. En effet, celui-ci est fabriqué par synthèse à partir d'un sel de cuivre et d'un excès de quartz et de calcite. Le traitement à haute température subi transformerait l'excès de calcite en chaux, et arrondirait probablement les arêtes des grains de quartz. Celles-ci étant aiguës, il semble raisonnable de pencher pour la première solution.

3. Origine de la couleur des pigments et des colorants

3.1. Absorption et transitions électroniques

L'impression colorée que nous percevons est due, nous l'avons vu (cfr article « Vision et mesure de la couleur ») à la conjugaison de trois séries de facteurs indépendants, la lumière, le matériau avec lequel elle interfère, et le récepteur. Nous ne nous occuperons ici que de l'influence du matériau, que nous supposons illuminé par une lumière blanche et observé par un œil humain normal.

La couleur des pigments et des colorants est due à l'absorption sélective de lumières de certaines longueurs d'ondes présentes dans la lumière incidente. En d'autres termes, le matériau absorbe des photons (grains de lumière) ayant des énergies particulières. Les autres sont normalement transmis.

Aussi, à l'absorption d'une partie des rouges d'une lumière blanche, correspondra la transmission d'une lumière bleue, teinte dite « complémentaire ».

Quels sont les mécanismes de ces absorptions sélectives ?

La lumière visible est composée de radiations que l'on peut caractériser au choix par leur *couleur* qui va du bleu (dit à tort : « violet ») au rouge, par leur *longueur d'onde* (de 400 à 700 nm), ou par leur *énergie*, comprise entre 3 et 1,8 eV (électron-volt) (figure 1).

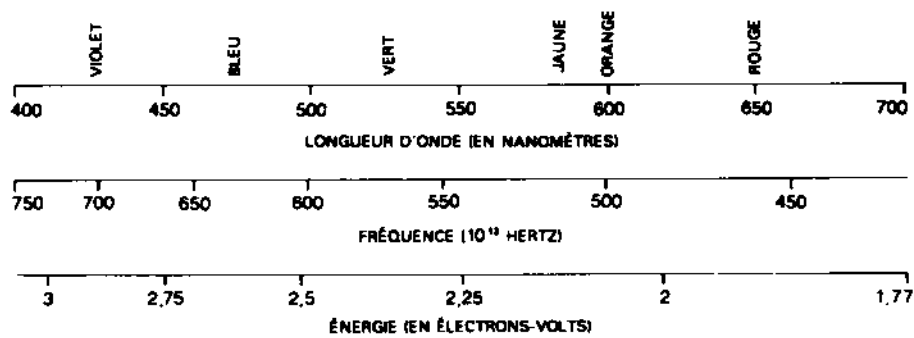


Fig. 1. Caractérisation de la lumière solaire par ses spectres en longueur d'onde, fréquence, et énergie.

Les mécanismes qui nous intéressent sont ceux qui consomment des énergies appartenant à cette gamme. Celles-ci sont alors utilisées pour faire passer un électron de son niveau normal d'énergie (dit « fondamental ») à un autre plus élevé, dit « excité ». La sélectivité de l'absorption vient du fait que le système ne peut absorber que les photons dont l'énergie est exactement celle dont il a besoin.

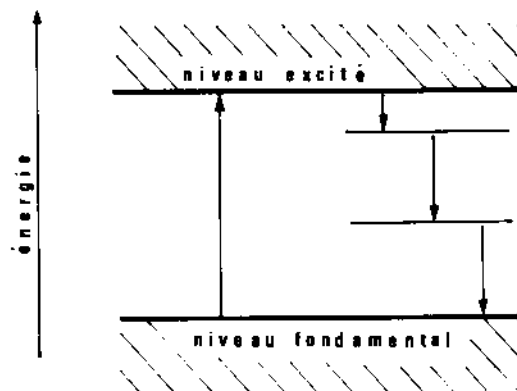


Fig. 2. Schéma des sauts électroniques.

Toutefois, l'état excité est instable ; l'électron retombe donc à son niveau fondamental. Il ne le fait généralement pas par un seul saut — l'effet serait alors globalement nul — mais par une cascade de petits sauts qui restituent globalement la même énergie, sous forme de plusieurs photons moins énergétiques. L'émission se fait donc dans l'infrarouge, invisible pour l'œil humain (figure 2).

Il peut cependant se faire que l'un de ces photons — surtout si celui qui avait été absorbé avait une énergie proche de 3 eV — soit réémis dans le visible. Cette émission lumineuse colorée est dite « fluorescence ». Elle ajoute sa couleur propre à celle déjà obtenue par absorption.

Trois variantes de ce mécanisme d'absorption d'énergie concernent plus particulièrement les pigments et les colorants, suivant que le saut d'électron se produit au sein d'un atome seul, d'un petit groupe d'atomes, ou bien concerne l'ensemble d'un cristal.

3.2. Transitions électroniques au sein d'un ion

La plupart des minéraux sont composés d'ions, c'est-à-dire d'atomes ayant perdu ou gagné quelques électrons. On constate que les ions positifs (cations) des métaux : cuivre (Cu), fer (Fe), nickel (Ni), chrome (Cr), manganèse (Mn), cobalt (Co), titane (Ti), vanadium (V) ont les niveaux d'énergie électroniques requis pour pouvoir absorber dans le visible. La couleur obtenue dépend de plusieurs facteurs, à savoir :

- la nature de l'ion
- sa charge électrique
- le champ électrique créé par les ions voisins.

En effet, ces voisins, dits « ligands », créent un champ électrique capable de modifier la position des niveaux d'énergie des électrons du cation. Les paramètres importants sont : la nature de l'ion (oxygène, fluor, ...), le nombre des premiers voisins, et donc la géométrie du site (*octaédrique* si le cation est au centre de deux pyramides à bases carrées accolées par la base — 6 voisins — ou *cubique* s'il est au centre d'un cube — soit 8 voisins) et la proximité de ces voisins. Ainsi, c'est au Co^{2+} tétraédrique que nous devons le bleu de cobalt ; Co^{2+} octaédrique est rose. Quant à l'intensité du champ des ligands, elle fait que Cu^{2+} octaédrique communique une couleur bleue soutenue à l'azurite et à la chrysocolle, mais vert intense dans l'atacamite ou la malachite.

3.3. Transitions électroniques entre orbitales moléculaires

Ici, le saut d'électron n'a plus lieu entre les niveaux d'énergie d'un même atome ou ion, mais entre des niveaux appartenant à un ensemble d'atomes ou d'ions constituant une molécule ou un ion polyatomique.

Une des particularités de ces ensembles est de mettre en commun certains électrons qui occupent ce que l'on nomme des « orbitales moléculaires ». Certains ions présents dans les minéraux présentent ce type de transferts électroniques. C'est le cas, par exemple des ions complexes formés par certains métaux entourés d'oxygène, qui absorbent les bleus et quelquefois les verts. Citons les chromates (orange à rouge), les vanadates (jaune à rouge), les molybdates (orange) et les arsénates (jaunes orangés). L'ion S_3 , lui, absorbe dans le rouge. Présent dans la lazurite, principal minéral du lapis-lazuli, il lui communique sa couleur bleue.

D'autres transitions entre orbitales moléculaires sont spécialement intéressantes : ce sont celles qui existent dans les molécules organiques dites aromatiques. Ainsi, le cycle du benzène a une structure telle que certains de ses électrons absorbent dans l'ultraviolet. En associant de tels cycles et en leur greffant des groupements donneurs ou accepteurs d'électrons, on peut déplacer à volonté l'absorption de ces molécules ; on peut, de plus, les rendre réactives et capables de se lier à un support. On réalise ainsi, quasiment sur mesure, un grand nombre de pigments et de colorants organiques de synthèse.

3.4. Transitions électroniques dans un cristal

Un cristal est constitué d'un grand nombre d'individus. Cette promiscuité provoque le mélange des niveaux d'énergie individuels des constituants, niveaux qui forment alors des « bandes » d'énergie. Au niveau fondamental des ions correspond la « bande de valence » du cristal ; au niveau excité, la « bande de conduction ». Ces bandes sont séparées par une « bande interdite » dont la largeur joue un rôle capital pour le pouvoir d'absorption du cristal.

En effet, seuls peuvent être absorbés les photons dont l'énergie est supérieure à celle de la bande interdite. Trois cas sont donc prévus par cette *théorie des bandes* (figure 3) :

- le cristal est tel que la largeur de sa bande interdite est supérieure à 3,0 eV. Aucun photon appartenant à la lumière visible ne peut être absorbé. Le cristal paraît transparent (diamant, calcite, quartz, ...)
- à l'inverse, la largeur de la bande interdite est inférieure à 1,8 eV : tous les photons appartenant à la lumière visible sont absorbés. Le cristal, opaque, paraît soit noir (galène PbS, séléniure de cadmium CdSe, métacinabre HgS cubique, ...), soit coloré et avec un éclat métallique lorsqu'il y a fluorescence (cuivre, or, pyrite FeS_2 , ...)
- la largeur de la bande interdite est comprise entre 1,8 et 3,0 eV. Seuls les photons les plus énergétiques (surtout les bleus et les verts) seront absorbés. Le cristal a alors une couleur intense allant du rouge au jaune, qui le fait rechercher comme pigment. Ainsi, le cinabre (HgS rhomboédrique) doit

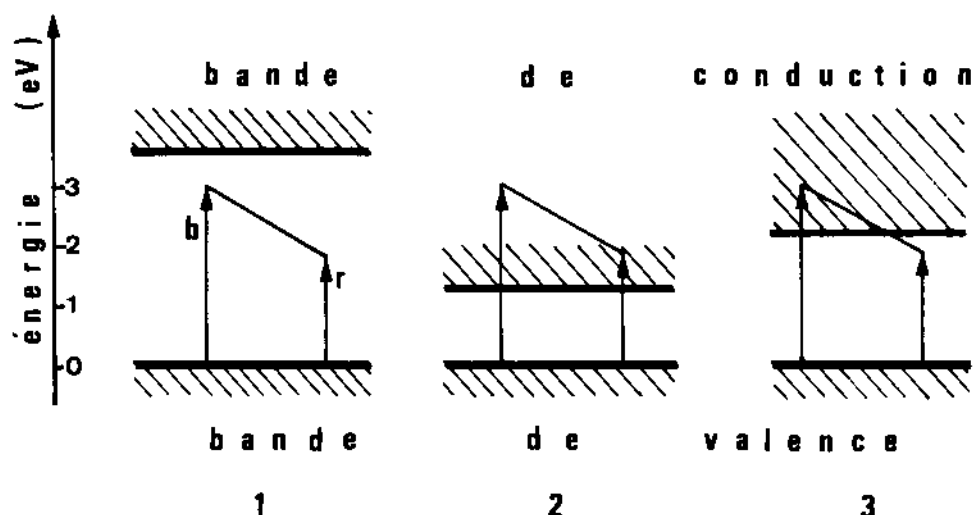


Fig. 3. Influence de la largeur de la bande interdite sur l'absorption de la lumière ; énergie des photons de la lumière visible (*b* = bleu ; *r* = rouge). 1 cristal transparent ; 2 cristal noir ; 3 cristal coloré (cinabre HgS).

sa couleur vermillon à sa bande interdite large de 2,1 eV qui absorbe bleus, verts, jaunes et oranges. La bande interdite du sulfure de cadmium (CdS), plus large — 2,6 eV — est plus sélective. Elle ne permet l'absorption que des bleus, d'où sa couleur jaune (jaune de cadmium).

Les deux sulfures d'arsenic, le réalgar (AsS) rouge, et l'orpiment (As₂S₃) jaune, doivent également leur couleur à ce mécanisme.

La physique explique donc de manière satisfaisante l'absorption sélective de la lumière par les matériaux. On peut noter que ce type d'étude s'est révélé économiquement fécond puisque, couplé avec la synthèse chimique, il est à la base de la puissante industrie chimique des pigments et des colorants de synthèse.

Mais si l'absorption joue un rôle important dans la physique des couches picturales, elle n'est pas le seul phénomène en cause.

4. INTERACTION LUMIÈRE — MATIÈRE

Que se passe-t-il lorsque la lumière passe d'un milieu d'indice de réfraction n_1 à un milieu d'indice différent n_2 ?

Quatre phénomènes se produisent simultanément, à des degrés divers (figure 4) :

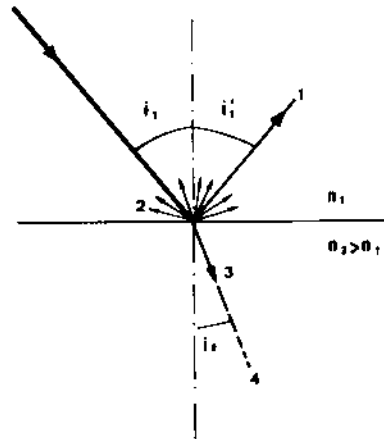


Fig. 4. Interaction lumière-matière.

1. Réflexion, 2. Diffusion, 3. Réfraction, 4. Absorption.

- la *réflexion* d'une partie de la lumière dans le milieu d'où elle provient, dans le plan d'incidence (formé par le rayon incident et la perpendiculaire à la surface au point d'impact) dans une direction telle que $i_1' = i_1$. Le phénomène est indépendant de la longueur d'onde de la lumière, mais il est sensible à la rugosité de la surface. Une surface rugueuse doit être considérée comme composée d'une multitude de facettes, réfléchissant chacune une partie du faisceau lumineux incident ;
- la *diffusion* d'une autre partie de la lumière dans le milieu d'où elle provient, mais cette fois-ci, dans toutes les directions. On considère souvent que cette diffusion se fait de manière identique dans toutes ces directions : elle est dite « lambertienne ». On peut aussi considérer qu'elle se fait à peu près sans modification des longueurs d'ondes incidentes : une lumière blanche sera diffusée sous forme de lumière blanche. La proportion de lumière diffusée sera d'autant plus forte que la différence des indices de réfraction des deux milieux sera plus élevée ;
- la *réfraction* du reste de la lumière, c'est-à-dire son entrée dans le second milieu, toujours dans le plan d'incidence, mais modifiant son trajet suivant la loi de Descartes : $n_1 \cdot \sin i_1 = n_2 \cdot \sin i_2$. Comme n varie avec la longueur d'onde de la lumière, à un même angle d'incidence i_1 correspond une gamme d'angles de réfraction. C'est ce qui explique la décomposition d'une lumière blanche par un prisme ;
- l'*absorption* progressive d'une partie de cette lumière, selon les mécanismes qui ont été exposés au paragraphe précédent. Cette absorption d'un

flux lumineux croît exponentiellement avec l'épaisseur du matériau traversé (loi de Lambert) et avec la concentration en centres colorés dans le matériau (loi de Beer).

L'absorption régit le « *pouvoir colorant* » d'un pigment ou d'un colorant (colour strength, tinting strength, tinctorial value), c'est-à-dire son aptitude à communiquer sa couleur à d'autres matériaux. Il est d'autant plus fort que la concentration en centres colorés est plus grande, et qu'ils absorbent plus efficacement. Le pouvoir colorant se mesure par mélange de quantités déterminées de pigments ou colorants à une peinture blanche étalon.

Si le deuxième milieu est de petites dimensions, la lumière non absorbée peut en ressortir et poursuivre son chemin vers de nouvelles interfaces optiques.

5. INTERACTION LUMIÈRE — COUCHE PICTURALE

Que se passe-t-il lorsque de la lumière blanche arrive sur une couche picturale ?

Une première partie est réfléchiée par la surface : c'est elle qui est responsable de l'aspect brillant de la couche. Cette réflexion étant, nous l'avons dit, strictement dépendante de la rugosité de la surface, la brillance d'une couche picturale sera donc d'autant plus grande qu'elle sera plus lisse. Il faut noter que la lumière réfléchiée ne participe pas à proprement parler à la réflectance de la couche picturale ; elle doit être éliminée pour sa mesure.

Supposons maintenant que la couche picturale soit formée par la dispersion dans un même milieu de deux pigments, un blanc et, par exemple, un bleu.

Une partie de la lumière blanche qu'elle reçoit est diffusée, blanche, indifféremment par les deux types de pigments présents à la surface.

La *réflectance* de la surface (notée Y si elle est mesurée globalement, toutes longueurs d'ondes confondues, ou R pour une longueur d'onde donnée) est due à cette diffusion. C'est, par définition, le rapport de l'intensité lumineuse réémise par diffusion par la surface, à l'intensité lumineuse incidente.

Revenons à notre lumière incidente. Le reste de la lumière se réfracte dans les particules de pigments, ressortant blanche des pigments blancs, et bleue des pigments bleus. Ces lumières sont alors diffractées (respectivement blanches et bleues) par les pigments rencontrés, et, en partie, absorbées de nouveau. Le flux lumineux s'affaiblit donc au fur et à mesure qu'il se propage dans la couche, étant sans cesse diffusé dans toutes les directions et de plus en plus absorbé.

Il se peut qu'il arrive jusqu'au substrat, qu'il s'y réfléchisse et refasse le chemin inverse. C'est ce qui arrive dans le cas des vernis (couches picturales dénuées de pigments et de colorants) ou avec les glacis (couches picturales très minces). On dit alors que le *pouvoir couvrant* (hiding power) de la couche picturale est faible. Lorsque la lumière incidente ne peut atteindre le substrat ou, du moins, ne réussit pas à retourner à l'œil de l'observateur après l'avoir rencontré, le pouvoir couvrant de la couche est dit bon. Il se mesure par dépôt de la peinture sur un damier noir et blanc.

De quoi dépend-t-il ? Intuitivement, on comprend qu'il sera d'autant plus fort que la diffusion et l'absorption seront plus importantes. Si un flux lumineux incident I_0 , traverse une couche picturale d'épaisseur x , dans chaque tranche très mince (épaisseur dx) traversée, elle subit une atténuation dI :

$$dI = - (K + S) I \cdot dx$$

La constante de proportionnalité est décomposée ici en ses deux éléments caractérisant, l'un (K) l'absorption et l'autre (S) la diffusion.

L'importance relative de ces deux phénomènes est aisée à calculer dans le cas d'une couche parfaitement couvrante, en mesurant sa réflectance R pour une longueur d'onde donnée. Alors, pour cette longueur d'onde :

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

Ainsi à une couleur très sombre ($R = 0,05$ ou 5 %) correspond $K/S = 9$. L'absorption est 9 fois plus forte que la diffusion.

Pour une couleur moyenne ($R = 0,26$ ou 26 %) $K/S = 1$. Absorption et diffusion sont d'égale importance.

Pour les réflectances élevées, c'est la diffusion qui l'emporte.

Dans le cas d'un mélange de plusieurs pigments ayant chacun leurs pouvoirs de diffusion et d'absorption propres :

$$\frac{K}{S} \sim C_1 \frac{K_1}{S_1} + C_2 \frac{K_2}{S_2} + \dots$$

C_i étant les concentrations en volume de chacun des pigments.

6. INFLUENCE DE LA GRANULOMÉTRIE DES CHARGES ET DES PIGMENTS

Charges et pigments sont employés sous forme de poudre obtenue par broyage. Prolonger le broyage de façon à obtenir une granulométrie fine revient à réduire le rôle du matériau de volume au profit de celui des surfaces et interfaces.

Nous allons voir qu'un broyage ne peut pas être mené au hasard car la granulométrie de la poudre influence simultanément ses propriétés optiques et celles liées à la physico-chimie des surfaces.

6.1. Sur les propriétés optiques

Ce paragraphe ne concerne que les pigments puisque les charges sont optiquement invisibles. La granulométrie des pigments joue simultanément sur la diffusion et sur l'absorption de la lumière.

La figure 5 montre que pour une longueur d'onde donnée, il existe une taille de grains pour laquelle la diffusion est maximale. Celle-ci est donnée par :

$$D \sim 0,5 \frac{\lambda}{\Delta n}$$

λ longueur d'onde de la lumière ; Δn , différence des indices de réfraction du pigment et du milieu.

Une telle optimisation de la diffusion ne peut guère se concevoir que pour les pigments blancs, pour lesquels les fabricants choisiront de privilégier la diffusion du bleu, ce qui produit un blanc plaisant à l'œil (procédé de l'azurage optique). Pour de la calcite ($\Delta n = 1,57 - 1,00$), et pour $\lambda = 600 \mu\text{m}$, on trouve $D \sim 0,53 \mu\text{m}$. Il est donc intéressant que la granulométrie soit centrée sur cette valeur.

La figure 5 montre que le broyage influe aussi sur l'absorption, qui augmente avec la finesse des grains. Il s'agit là d'un simple effet de répartition plus homogène de la matière colorante qui devient aussi plus efficace, ce qui se traduit par une légère augmentation du pouvoir colorant.

Les deux phénomènes sont, bien sûr, en compétition. Ainsi, le broyage du bleu égyptien, loin de renforcer son pouvoir colorant, semble le diminuer : sa teinte devient de plus en plus pâle, car la diffusion de la lumière blanche par les grains augmente, elle, considérablement.

Mais le broyage du pigment a également un autre effet, bien connu des peintres qui, autrefois, préparaient eux-mêmes leurs couleurs : il peut modifier leur couleur.

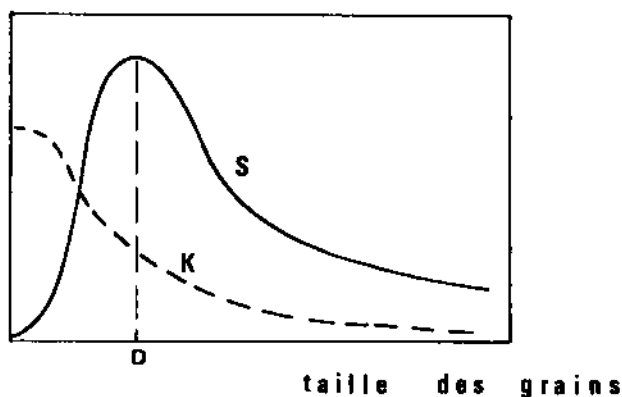


Fig. 5. Influence de la granulométrie sur la diffusion de la lumière (S) et l'absorption (K).

Cet effet de la dimension des particules sur l'absorption sélective de la lumière n'a pas encore reçu d'explication pleinement satisfaisante. On peut cependant proposer celle-ci : la diminution progressive du volume des grains a pour résultat de mettre la matière qui les compose sous une forte pression due aux contraintes superficielles. Il est vraisemblable que le champ des ligands s'en trouve modifié, ou que la largeur de la bande interdite varie.

Ainsi, le broyage de l'hématite la fait peu à peu passer du brun au rouge, puis à l'orange de la « sanguine » (cfr article « Les pigments à base d'oxydes de fer ». Un effet semblable est observé avec les glauconies (cfr article « Les terres vertes »).

6.2. Sur les propriétés liées à la physico-chimie des surfaces

Le rôle des interfaces étant ici non pas optique, mais physico-chimique, les charges et les pigments jouent des rôles identiques.

Rappelons que les dispersions de fines poudres au sein de milieux sont instables : les grains ont tendance à s'agglomérer. Il convient donc pour les granulométries fines (inférieures au micron) de traiter leur surface par des stabilisants.

La granulométrie des charges et des pigments joue aussi sur leur prise d'huile (ou sur leur prise d'eau) puisque celle-ci est, en quelque sorte, la quantité de liquide nécessaire pour combler les trous existants entre les grains. On notera que le mélange de deux granulométries très différentes (les fines comblant les trous laissées par les grosses) abaisse notablement la valeur de ce paramètre.

Enfin, et pour conclure sur ce sujet, n'oublions pas que la granulométrie peut aussi être fonction de l'effet esthétique souhaité. Le recours aux granulométries grossières qui accrochent très bien la lumière, fournit des effets particuliers qui semblent assez courants en peinture murale romaine.

La mécanique des couches picturales

Nous traiterons ici de l'épaisseur des couches picturales déposées, et de leur dureté après séchage.

1. DE L'ÉPAISSEUR DES COUCHES PICTURALES DÉPOSÉES

L'épaisseur des couches picturales déposées dépend de la technique graphique employée. Elle est déterminée par les lois de la mécanique du contact et de la mécanique des fluides.

1.1. Dépôt à sec

C'est le cas d'un tracé à la pointe d'argent ou au crayon.

Le frottement d'un corps mou (la mine du crayon) sur un corps plus dur s'accompagne toujours d'un transfert de matière du mou sur le dur. Ce transfert est d'autant plus important que la pression exercée est grande, que la différence de dureté des deux corps est plus marquée, que le support (papier) est plus rugueux, et que le matériau transféré est plus adhérent.

Tous ces faits, presque classiques en tribologie (science du frottement), se vérifient facilement à l'aide des papiers et des crayons appropriés.

On voit que l'emploi d'une mine plus dure, comme la pointe d'argent, oblige à augmenter la rugosité du support ainsi que sa dureté ; c'est la raison de leur encollage à la poudre d'os.

Les papiers modernes eux, sont durcis par des charges et des pigments blancs minéraux (jusqu'à 60 % en poids pour les papiers couchés). On peut donc utiliser des mines très molles, qui, transférant plus d'un matériau plus riche en pigment noir, écrivent plus noir. La gradation de dureté des mines est obtenue par ajout progressif d'argiles plus ou moins durcies par cuisson.

L'influence de la consistance du matériau de la mine sur l'épaisseur du trait peut être démontrée d'une autre manière, en utilisant pour tracer un trait dans des conditions contrôlées une mine dont le liant est un polymère. On mesure l'épaisseur du trait (1 à 2 micromètres) en fonction de la température. L'épaisseur est brutalement multipliée par dix lorsque l'on atteint le point de fusion du polymère.

1.2. Dépôt d'un film liquide

Le dépôt d'un film liquide au pinceau, ou, pâteux, au couteau, dépend des conditions mécaniques du contact, mais surtout, de la rhéologie (c'est-à-dire de la loi d'écoulement) du matériau pictural.

Les pâtes picturales colorées sont vraisemblablement visco-plastiques. Leur dépôt au couteau se fait avec un intense cisaillement.

Les peintures liquides, elles, sont visqueuses. Leur viscosité varie beaucoup avec la vitesse de cisaillement, c'est-à-dire avec le rapport de la vitesse d'avancée du pinceau à l'épaisseur de la couche picturale. Or les vitesses de cisaillement provoquées par le passage d'un pinceau sont très grandes (10^4 s^{-1} pour une couche de $10 \mu\text{m}$ d'épaisseur déposée à 10 cm/s). Dans un cas comme dans l'autre, il y a donc toujours orientation des particules allongées (goethite ...) lors du dépôt de la couche. Celle-ci persiste si sa consistance est trop forte pour permettre un réarrangement.

Un fond uni de peinture murale romaine a une épaisseur comprise entre 30 et $100 \mu\text{m}$, fourchette qui est vraisemblablement due aux inégalités inhérentes à la préparation de son support, l'*intonaco*. Dans les tableaux

centraux, les différentes couches de couleurs ont des épaisseurs qui sont de l'ordre de 1 à 5 μm .

2. LA DURETÉ DES COUCHES PICTURALES

La dureté des couches picturales peut être une propriété recherchée pour elle-même, par exemple, pour améliorer la résistance à l'usure abrasive.

Mais c'est aussi un critère couramment employé par le fouilleur pour caractériser une technique de peinture murale. Une rayure effectuée au canif voire à l'ongle, permet de classer la couche picturale parmi celles censées avoir été réalisées « a fresco » ou « a secco ».

Notre propos est de montrer ici que la dureté est un paramètre qui peut se mesurer et s'interpréter.

2.1. Dureté d'un matériau

La *dureté* d'un matériau massif est couramment définie comme son aptitude à résister à un champ de contrainte qui tend à le déformer. C'est donc un concept très proche de celui de *consistance* ou de *rhéologie* du matériau.

En toute généralité, la dureté d'un matériau traduit son élasticité, sa plasticité et sa viscosité, c'est-à-dire son aptitude à la déformation réversible, irréversible, ou retardée. Dans le cas particulier qui nous préoccupe, c'est la plasticité du matériau qui est, de loin, prépondérante.

La mesure de la dureté d'un matériau plastique est une opération simple dans son principe, et peu coûteuse ; les appareils — les duromètres — sont d'usage courant dans les laboratoires de métallurgie. C'est cependant un essai qui demande à être réalisé avec beaucoup de soins. Son principe est de réaliser de manière contrôlée, avec un indenteur extrêmement dur, de géométrie simple connue, bille ou pyramide, une déformation plastique du matériau, par indentation normale ou par rayure. La mesure se fait de différentes manières, qui reviennent à rapporter la force d'indentation à l'aire de la trace laissée par l'indenteur sur le matériau.

Tabor a montré que la mesure de la dureté d'un tel matériau revenait en fait à celle d'un paramètre intrinsèque au matériau caractérisant sa plasticité, sa *contrainte d'écoulement* (yield stress). Du coup, se trouvaient unifiées les nombreuses échelles de dureté (Mohs, Brinell, Vickers, Meyer, ...) qui résultaient de modes opératoires différents.

2.2. Dureté d'un revêtement de surface

Il était tentant d'utiliser un essai mécanique aussi simple pour tenter de caractériser les propriétés mécaniques des revêtements de surface, c'est-à-dire de films minces déposés sur un substrat.

En supposant que le film y adhère parfaitement, il est évident que les mesures effectuées donneront des résultats compris entre les contraintes d'écoulement propres aux matériaux constituant le substrat et le film. Si l'on ne s'intéresse qu'à cette dernière, il est clair qu'il faut veiller à ce que les dimensions de l'empreinte soient petites devant l'épaisseur du film.

La première des choses à faire est donc de mesurer celle-ci, par exemple, sur coupe. On choisira alors la force d'indentation de façon, par exemple, à ce que la diagonale de l'empreinte Vickers soit inférieure à 0,6 fois cette épaisseur. Pour des films dont l'épaisseur est comprise entre 10 et 100 μm , on voit que la diagonale de l'empreinte Vickers doit être inférieure, respectivement à 6 et 60 μm . De telles empreintes de petite taille sont dites de « microdureté ». Délicates à réaliser, et encore plus à interpréter finement (Lebouvier, 1987) elles ont l'inconvénient d'être très locales, et doivent être répétées un grand nombre de fois afin de bénéficier d'un effet de moyenne.

2.3. Dureté des couches picturales murales

Extrêmement rares, presque inexistantes, devrait-on dire, sont les données chiffrées disponibles sur la dureté des couches picturales murales. De plus, pour pouvoir être interprétées, elles doivent avoir été recueillies en prenant les précautions indiquées, et être accompagnées de l'identification du matériau pictural.

La première difficulté à résoudre est due au fait que la couche picturale est presque toujours un matériau complexe, formé de plusieurs couches superposées : couches picturales multiples, ou couche picturale simple, mais recouverte soit d'un film naturel de calcin, soit traitée par une solution durcissante à base de polymères (Paraloid B 72). Réaliser des micro-indentations sur une coupe polie est possible, mais conduit à détruire l'échantillon. Il convient en définitive d'indenter la surface sur des fragments peints dénués ou débarrassés de leur calcin, mais non encore traités.

Supposons que nous obtenions une mesure de dureté de la couche picturale correcte. Que peut-on espérer en tirer ?

Du point de vue de sa consistance, une couche picturale murale antique est un milieu poreux constitué de charges et de pigments minéraux liés par un peu de liant minéral. La dureté de la couche dépendra principalement de trois facteurs :

- la dureté de chacun des constituants, qui dépend de sa nature. L'ajout de quartz durcira la couche ; celui d'argile crue aura l'effet contraire ;
- la proportion de chacun d'entre eux, y compris la porosité du matériau ;
- l'efficacité du liant.

Les questions auxquelles on peut raisonnablement répondre sont les suivantes :

- pour une technique picturale donnée (« a secco »), les différents pigments se différencient-ils par des duretés différentes ?

- pour un matériau donné, peut-on détecter deux types de dureté correspondant à une efficacité du liant différente, et, par exemple, reconnaître les couches effectuées « a secco » de celles réalisées « a fresco » ?
- compte tenu du fait que ce sont les matériaux les plus durs qui se polissent le mieux, c'est-à-dire donnent l'état de surface le plus lisse recherché dans la peinture romaine pour réaliser certains effets artistiques, comment durcissait-on un matériau pictural originellement mou, comme une terre verte ? L'emploi de la technique « a fresco » suffisait-il ou ajoutait-on une charge durcissante comme le quartz ou le bleu égyptien ?

2.4. La dureté des couches picturales murales romaines de Léro

Compte tenu de la rareté des données en ce domaine, nous présenterons ici des résultats inédits relatifs aux couches picturales romaines trouvées à Léro (Alpes-Maritimes, France)¹.

Les mesures ont été effectuées avec deux micro-indenteurs Vickers, l'un monté sur microscope métallographique (charge 30 g ; dix mesures par couche picturale), l'autre, un micro-duromètre Shimadzu (charge 25 g ; application de charge automatique ; temps d'application 15 secondes ; cinq mesures par couche picturale).

Les résultats sont reportés dans les tableaux I et II. Le tableau I regroupe les duretés mesurées sur des fonds monochromes débarrassés du calcin, mais non traités. On y peut comparer les duretés mesurées à celles estimées par grattage de la couche picturale sous loupe binoculaire. On constate que les estimations et les mesures sont assez bien corrélées, mais que la mesure se révèle beaucoup plus nuancée que l'estimation. Le qualificatif de « grande » recouvre des duretés comprises entre 58 et 204.

Commentons maintenant les résultats, couleur par couleur.

Les *fonds verts* sont réputés de faible dureté, ce que nous vérifions ici. Il faut voir là l'influence prédominante du matériau pictural, les terres vertes, c'est-à-dire les céladonites et les glauconies (cfr article « Les terres vertes ») qui, comme toutes les argiles crues, sont assez molles. Il faut donc noter ici l'absence de technique durcissante en dehors de l'emploi de quelques pour cent de quartz broyé et de bleu égyptien. L'orientation préférentielle de ce dernier parallèlement à la surface est vraisemblablement due au cisaillement du matériau pictural lors de son étalement.

De dureté un peu supérieure, nous trouvons les *fonds rouges* d'hématite. Réalisés avec une pâte très homogène de calcite finement broyée et d'hématite de granulométrie centrée sur 0,12 μm , elles donnaient l'impression d'être plus dures.

1. Travail non publié de E. DARQUE-CERETTI et F. DELAMARE.

TABLEAU I
DURETÉ DES FONDS MONOCHROMES DE LÉRO (ALPES-MARITIMES)

couches picturales	Code	composition (% poids)	aspect de surface	dureté	
				estimée sous binoculaire	mesurée Hv (kg/mm ² ou 10 ⁷ Pa)
fonds verts	3 Cp	~ 90 %	lisse	faible	—
céladon	9 Cp1	terres	lisse	très faible	—
	16 Cp1	vertes	—	faible	10
	18 Cp1		lisse	faible	32
	28 Cp		lisse	faible	44
	48 Cp		—	faible	49
fonds jaunes	10 Cp2	ocre jaune =	lisse	moyenne	62
	29 Cp	quartz +	lisse	faible	27
	30 Cp	argiles +	lisse	grande	78
	54 Cp1	gœthite	lisse	assez grande	65
fonds rouges	4 Cp	30 % hématite	très lisse	grande	58
	11 Cp	+	très lisse	grande	58
	25 Cp	calcite	miroir	grande	90
	80 Cp		très lisse	assez grande	44
fonds violets	17 Cp	40 % hématite + calcite	lisse	moyenne	36
	60 Cp	90 % hématite + calcite	lisse	grande	204
fond rose pâle	32 Cp	5 % hématite + calcite	très rugueux	très faible	33
intonaco	32 i	calcite		très faible	33
	80 i	calcite		très grande	154

Les *fonds jaunes*, réalisés avec de l'ocre jaune, c'est-à-dire avec un mélange naturel de quartz, d'argiles et de gœthite, sont nettement plus durs, ce qui peut traduire l'influence de la présence de quartz, ou d'une efficacité accrue du liant (fresque ?).

Les *fonds violets* sont particulièrement intéressants. Colorés par la même hématite, de même granulométrie, ils diffèrent par l'épaisseur de la couche picturale et la concentration en hématite (cfr article « Les pigments à base d'oxydes de fer »). La différence de dureté, qui est ici très grande, est liée à l'augmentation de la concentration en hématite, minéral très dur (Hv ~ 1100 sur monocristaux). La différence de dureté entre une couche picturale qui est presque de l'hématite pure pulvérulente agglomérée avec un liant, et le

minéral pur, permet de se faire une idée de l'efficacité du liant, qui est, somme toute, médiocre.

Une série de mesures a également été effectuée sur des lignes, des bandes ou des raccords, de largeur allant de 4 à 30 mm.

Fait curieux, ces couches picturales étroites, superposées à des fonds, ou masquant leurs raccords, présentent généralement une dureté très supérieure à celle de la couche picturale sous-jacente. C'est le cas pour un trait jaune ($H_v = 138$) sur fond noir ($H_v = 68$) et d'un autre trait jaune ($H_v = 135$) sur fond jaune clair ($H_v = 62$). Le raccord L18, illustré à la figure 6, est plus complexe. Il relie deux panneaux monochromes lisses, l'un vert céladon, l'autre marron. La composition, l'épaisseur et la dureté des diverses couches qui le composent font l'objet du tableau II.

On peut noter que les couches picturales rouges dont l'aspect et la composition sont en tout point semblables à celles des fonds rouges, sont nettement plus dures que celles du tableau I. La couche rose est si dure que l'on peut se demander si elle n'a pas été préparée en partie avec de la chaux, et non avec de la calcite broyée.

En tout cas, l'homogénéité des résultats trouvés montre bien que chacune de ces couches picturales du raccord L18 a sa dureté propre. Il ne s'agit donc pas d'un effet parasite dû à une couche de calcin résiduelle, ou à une restauration.

Que conclure ?

Rien de définitif, bien sûr, à partir d'un travail aussi peu étendu. Il faut surtout retenir que la mesure de la dureté, mesure qui ne demande pas d'investissements coûteux, mais seulement du temps et de la patience, devrait apporter des données objectives complémentaires à celles obtenues par les voies de l'observation et de l'analyse.

TABLEAU II
SUCCESSION DES COUCHES PICTURALES CONSTITUANT LE RACCORD L18
(Cf. figure 6)

couches picturales	code	composition	épaisseur (μm)	H_v (10^7Pa)
intonaco	18 i	100 % calcite	1000	—
fond vert céladon (lisse)	18 Cp1	90 % terres vertes	150	32
fond marron (lisse)	18 Cp1'	—	170	62
tracé préparatoire	—	80 % hématite + 20 % calcite	25	—
blanche (rugueuse)	18 Cp2	100 % calcite	200	—
rose (rugueuse)	18 Cp3	90 % calcite + 10 % hématite	200	155
rouge (rugueuse)	18 Cp4 } 18 Cp5 }	70 % calcite + 30 % hématite	200	79

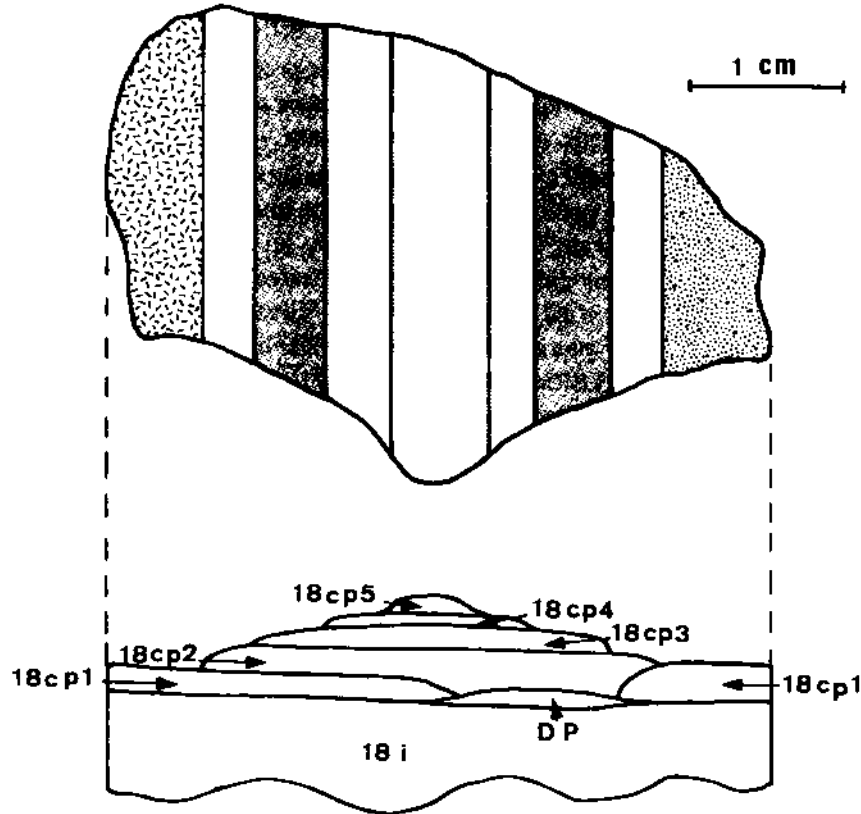


Fig. 6. Léro (Alpes-Maritimes). Raccord complexe entre deux panneaux. D.P. dessin préparatoire.

Rapportées à ce que l'on sait des techniques picturales et à la composition de la couche picturale, on devrait, par exemple arriver à reconnaître une fresque à un *intonaco* très dur, et à une filiation (évolution) de dureté significative lorsque l'on passe du substrat à la couche picturale.

ORIENTATIONS BIBLIOGRAPHIQUES

- BILLMEYER, F.W. et SALTZMAN, M., 1981, *Principles of Colour Technology*, John Wiley and sons, 2 ed.
- GALL, L., 1972, *The Colour Science of Pigments*, B.A.S.F.
- LEBOUVIER, D., 1987, *Étude théorique et expérimentale de l'essai de dureté sur matériaux revêtus*, Thèse de Doctorat en « Sciences et Génie des Matériaux », École des Mines de Paris.
- MONTMITONNET, P., 1985, *Étude théorique et expérimentale de l'indentation de matériaux visco-élastoplastiques*, Thèse de Doctorat d'État, Besançon.
- TABOR, D., 1951, *The Hardness of Metals*, Oxford.

