HAL
open science

Etudes sur le mobilier Boulle, l'ébéniste de Louis XIV : quelques problèmes d'interfaces

Evelyne Darque-Ceretti, Eric Felder, Romain Morini, Marc Aucouturier, Marc-André Paulin, Agnès Mathieu-Daudé

To cite this version:

Evelyne Darque-Ceretti, Eric Felder, Romain Morini, Marc Aucouturier, Marc-André Paulin, et al.. Etudes sur le mobilier Boulle, l'ébéniste de Louis XIV : quelques problèmes d'interfaces. Matériaux 2010, Oct 2010, Nantes, France. 11 p. - ISBN 978-2-9528-1403-4. hal-00578516

HAL Id: hal-00578516

https://minesparis-psl.hal.science/hal-00578516v1

Submitted on 21 Mar 2011

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.

Etudes sur le mobilier Boulle, l'ébéniste de Louis XIV : quelques problèmes d'interfaces

Evelyne Darque-Ceretti[a], Eric Felder[a], Romain Morini[a], Marc Aucouturier[b], Marc-André Paulin[b], Agnès Mathieu-Daudé[b]

[a] MINES ParisTech, CEMEF, CNRS UMR 7635, BP 207, 06904 Sophia-Antipolis cedex, France, Evelyne.Darque-Ceretti@mines-paristech.fr
[b] C2RMF, CNRS UMR 171, Palais du Louvre, Porte des Lions, 14 quai François Mitterrand, 75001, Paris, France, Marc.Aucouturier@culture.gouv.fr

RESUME:

Dans le cadre d'un programme mis en place par le musée du Louvre, département des objets d'art, et le C2RMF, autour de l'étude et de la restauration des mobiliers attribués à l'atelier d'André-Charles Boulle ou à ses successeurs, il a été dégagé plusieurs problèmes concernant les marqueteries métalliques et les ornements en bronze doré. Cette communication traite en premier lieu de la compréhension de la mauvaise tenue au vieillissement des collages des pièces de marqueterie en laitons en contradiction avec la bonne tenue des pièces en étain voisines. Les propriétés mécaniques des assemblages laiton/colle/bois et étain/colle/bois utilisant la colle animale, notamment de poisson, ont été étudiées et la rupture prématurée de ces assemblages a pu être expliquée en tenant compte de la rhéologie des composants. En second lieu sont étudiées les dorures des ornements en bronze doré, grâce à l'utilisation des analyses par faisceaux d'ions. Les premiers résultats donnent une idée du procédé de dorure à l'amalgame de mercure utilisé et des épaisseurs d'or appliquées, ainsi que du procédé électrolytique utilisé pour les pièces restaurées.

MOTS-CLES : Mobilier Boulle ; Marqueterie ; Bronze doré ; Collage ; Analyses par faisceaux d'ions

1. Introduction

André-Charles Boulle (1642-1732) compte parmi les plus grands ébénistes du 17e siècle et la technique de marqueterie qu'il a perfectionnée - marqueterie composée principalement d'écaille de tortue et d'éléments métalliques - a donné son nom à un type d'œuvres, fait extrêmement rare dans le domaine des arts décoratifs. En prévision de la publication du catalogue des œuvres attribuées à Boulle, à son atelier ou à ses successeurs et conservées au musée du Louvre, le département des Objets d'art du musée a sollicité le Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France afin que celui-ci mette en place un programme pluriannuel d'étude et de restauration. Avec une quarantaine de pièces, le musée du Louvre conserve l'une des collections les plus riches au monde (**fig. 1**) et ce programme semblait donc particulièrement pertinent.

Quel que soit le type d'objet ainsi décoré – du petit coffret à l'armoire – on retrouve de grandes constantes : un substrat de bois (chêne ou résineux), un placage de bois sombre - de l'ébène ou du bois noirci (souvent du poirier) visant à imiter celle-ci, une marqueterie de métal (principalement laiton et étain) et d'écaille de tortue, le tout orné de « bronzes dorés » qui sont en réalité des laitons dorés. D'autres matériaux peuvent apparaître sur certains meubles, comme les pierres précieuses ou leurs imitations, l'ivoire, etc. Cette marqueterie est collée sur le substrat à l'aide de colles organiques d'origine animale. On comprend dès lors les grandes altérations que ce mobilier peut subir. Les variations différentielles du substrat anisotrope, sensible aux variations hygrométriques, et de la marqueterie dans laquelle les métaux présentent eux-mêmes une réaction particulière aux variations climatiques, entraînent une détérioration du substrat contraint – des fentes apparaissent dans le bâti – des déformations plastiques des métaux entraînant leur soulèvement, parfois jusqu'à la lacune. Les interfaces, ici la colle, sont particulièrement sollicités dans ce type de mise en œuvre. Le métal, surtout le laiton, a tendance à s'oxyder, qu'il ait ou non reçu dès l'origine une protection de surface (sur ce point, en l'absence de sources, les avis divergent). L'étain présente parfois des fissurations très caractéristiques dans les zones contraintes (**fig. 2**) Les bronzes dorés eux, ont tendance à s'encrasser, voire à développer des points de corrosion dans les zones dans lesquelles la dorure amincie par des nettoyages successifs ne protègent plus le laiton sous-jacent. Le but de la présente étude préliminaire a été de caractériser, à travers des expérimentations effectuées au Centre d'Etude de Mise en

forme des matériaux (CEMEF) de Mines-ParisTech, ce défaut d'adhérence des éléments en laiton et cette fragilité particulière des éléments en étain. Par ailleurs, une première caractérisation des ornements en « bronze » doré a été effectuée en tirant parti de l'utilisation de l'accélérateur de particules du C2RMF. Ces travaux devraient contribuer à l'orientation du programme de restauration en cours.

Figure 1 : exemple de meuble BOULLE ; Musée du Louvre, inv. OA 5441 - Cliché © R.M.N.

a

b

Figure 2 : exemples d'altérations de marqueterie
.a) décollement d'élément en laiton ; b) fissuration d'élément en étain

2. Démarche expérimentale, matériaux

La première étape de cette étude a consisté à choisir parmi l'important ensemble de meubles, donc de matériaux, couvrant l'ensemble du programme un nombre limité de prélèvements ou d'objets qui permettent de cerner en première analyse les problématiques les plus importantes.
Le présent travail porte donc sur un nombre limité de prélèvements d'éléments métalliques de marqueterie ou de décors en bronze doré en cours de restauration, décollés de leur support en bois et séparés les uns des autres.

2.1 marqueteries, analyses et propriétés des métaux

Nous ne nous intéressons pas ici aux éléments en écailles de tortue, et les éléments choisis sont donc soit en laiton, soit en étain, puisque ce sont les deux métaux utilisés dans la marqueterie (**fig. 1** et **fig. 2**). L'épaisseur de ces pièces est de 0,5 ± 0,1 mm.
Pour comparaison ont été étudiés les métaux pressentis pour être utilisés en substitution des éléments manquant. (**fig. 2**).
Ces éléments sont de taille suffisamment petite pour être introduits dans la chambre d'un microscope électronique à balayage (MEB) et ils donc pu être soumis à une microanalyse X par dispersion en énergie (EDS-X), en particulier, pour les pièces prélevées, sur la face décollée du bois. Les résultats de ces microanalyses au MEB sont en fait représentatifs des phénomènes interfaciaux liés à la perte d'adhésion. Ils seront exposés dans la partie résultats **(§ 3.1**).

Pour obtenir la composition des matériaux, un certain nombre d'analyses ont été effectuées directement sur des éléments de meubles à l'accélérateur de particules AGLAE du C2RMF (**fig. 3**) en utilisant la méthode PIXE (particle-induced X-ray emission) qui permet une analyse quantitative sans prélèvement [1] à condition que la surface des matériaux soit suffisamment exempte de produits de corrosion. Les zones choisies pour l'analyse sont des zones nettoyées par la restauration. Le diamètre du faisceau de protons de 3 MeV utilisé est de l'ordre de 50 micromètres et ce faisceau est balayé sur une aire de 500 x 500 μm^2 pour obtenir une moyenne ne tenant pas compte d'éventuelles hétérogénéités locales. Les résultats sont reportés dans les **tableaux 1 et 2**. Il s'agit de compositions globales moyennes en éléments principaux et les teneurs en impuretés ne sont pas indiquées.

Tableau 1 : analyses des laitons par PIXE (% en masse des éléments principaux) (OA 5451 et 5468)

	Cu	Zn	Pb	Fe
Laiton tiroir 1	65,4	32,6	1,0	0,5
Laiton tiroir 2	61,6	27,3	< 0,5	0,5
Laiton de modification*	63,9	28,0	0,7	0,6
Laiton de restauration**	62,9	36,4	<0,01	0,3

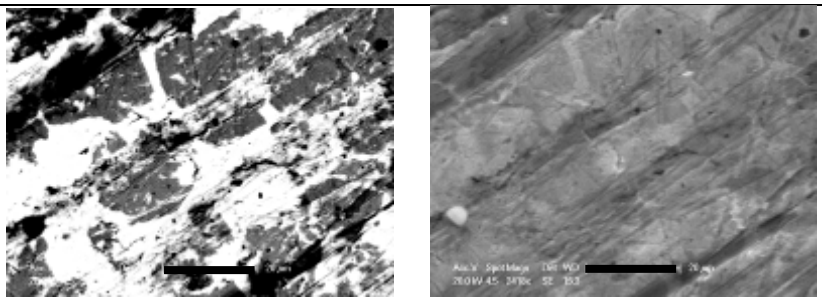
* = pièce anciennement restaurée ; ** = « laiton d'horloger » de Weber métaux

Tableau 2 : analyses des étains par PIXE (% en masse des éléments principaux) (OA 5451 et 5468)

	Sn	**Pb**	**Cu**	**Fe**	**Hg**
Etain tiroir 1	84,0	10,2	1,3	0,3	4,2
Etain tiroir 2	85,5	11,6	0,7	0,1	2,1
Etain filet*	88,4	9,8	0,3	<0,1	1,3
Etain de restauration	99,8	0,1	<0,1		0

* analyse au dos d'un filet détaché

Ces compositions appellent les commentaires suivants :
Les laitons analysés sont de la catégorie « 65-35 », donc monophasés alpha, pour ce qui concerne en tout cas le petit nombre d'exemples étudiés ici (une étude ultérieure plus systématique et plus approfondie, non relatée ici, a montré qu'en fait il existe plusieurs catégories de laitons authentiques pour ces marqueteries, en fonction des dates de fabrication [2]). Le laiton « de modification » (utilisé pour des restaurations anciennes) et le laiton pressenti pour la présente restauration ne se différencient pas à cette échelle de précision du laiton d'origine. La variabilité des teneurs en zinc sur les analyses concernant le laiton authentique peut s'expliquer par un effet de dézincification superficielle due à une corrosion résiduelle des zones analysées
L'étain des marqueteries est un curieux alliage contenant du plomb est assez grande quantité, ce qui n'est pas anormal, mais aussi des teneurs non négligeables de mercure. En multipliant les mesures, en particulier sur les deux faces d'un prélèvement, il a été démontré que le mercure mesuré dans les analyses ne provient pas d'une pollution accidentelle, mais est bien un élément d'alliage. Une référence bibliographique concernant l'emploi ancien d'alliages étain-mercure [3] est tirée de l'Encyclopédie de Diderot et d'Alembert ; elle fait état de la possibilité d'ajouter du mercure à l'étain pour rendre ce métal « plus blanc et plus dur » (p. 187). L'emploi en marqueterie est signalé dans une référence plus récente [4], même si l'on peut contester l'emploi par l'auteur du terme « amalgame » pour désigner un matériau qui est en fait un alliage solide Sn-Pb-Hg.
Des observations au microscope à balayage accompagnées de microanalyse EDS-X sur un élément d'étain séparé confirment ces mesures (**fig. 4**) : l'alliage d'étain est visiblement biphasé, donc il ne s'agit pas d'étain pur. Des analyses ponctuelles effectuées sur les deux types de phases montrent que le phase qui apparaît claire sur l'image en électrons rétrodiffusés est en fait à base de plomb (plus de 70 % en masse) et de mercure (de l'ordre de 20 % en masse), alors que le phase grise contient moins de 2 % en masse de plomb et environ 5 % en masse de mercure. Les essais de diffraction de rayons X n'ont jusqu'ici pas permis d'identifier ces phases, et l'absence de données sur le diagramme d'équilibre ternaire Sn-Pb-Hg ne permet pas non plus de faire des hypothèses sur leur nature. Par contre, comme il sera démontré plus loin la conséquence de cette microstructure sur l'altération des marqueteries est fondamentale.



a **b**

Figure 4 : Images de microscopie électronique à balayage de l'étain authentique (a) électrons rétrodiffusés ; (b) électrons secondaires ; barre d'échelle = 20 μm

En ce qui concerne les propriétés mécaniques (**tableau 3)** des métaux utilisés, seules les propriétés de traction des matériaux de restauration ont pu être étudiées, car les mesures mécaniques sont destructives ; la microdureté Vickers a pu être mesurée sur les éléments décollés.

Tableau 3 : propriétés mécaniques des métaux anciens et de restauration

	Dureté Vickers HV (MPa)	Limite d'élasticité Re (MPa)	Allongement $\Delta L/L_0$ (%)	Module d'Young E (GMPa)	Energie élastique stockée G_x (J/m^2)
Laiton Boulle	560 ± 60	-	-	100	-
Laiton Moderne	1440 ± 20	220	> 15 %	100	120
Etain Boulle	200 ± 10	-		50	-
Etain Moderne	86 ± 03	5	> 16 %	50	0,1

2.2 Marqueterie, étude du collage

Pour étudier les phénomènes de perte d'adhérence des éléments de laiton, la première démarche a été de caractériser la surface de rupture sur les revers des éléments décollés, par microscopie électronique à balayage microanalytique et par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). Les mesures XPS sont effectuées sous rayonnement X de Al Kα (1486 eV), soit directement sur les surfaces décollées, soit après abrasion ionique avec un canon Argon ; la surface analysée est une ellipse de grand axe 200 mm et la profondeur analysée est de l'ordre de 5 nm. La surface du côté du bois n'a pas été caractérisée.
La colle utilisée par les ateliers d'ébénisterie du 17e siècle est une colle à bas de collagène issu de poissons ou de mammifères (colle de nerfs, d'os, de peau… de lapin, de bœuf…) On utilise couramment aujourd'hui les deux types de colles. Des textes anciens mentionnant pour la marqueterie Boulle la vessie natatoire d'esturgeon, il a été décidé de l'utiliser dans des tests, bien que les recherches en cours tendent à prouver que celle colle n'aurait pas ou peu été utilisée. En effet elle possède des propriétés plastiques qui peuvent être précieuses en conservation-restauration. Solubles dans l'eau, ces produits ont d'excellentes propriétés adhésives. Une étude rhéologique complète et quantitative des propriétés de ces colles reste à faire, mais on peut dire qualitativement que, bien que réputée pour leur « souplesse », les colles de collagène possèdent, après séchage, une capacité de déformation peu importante. Nous verrons que cette propriété est importante pour la compréhension du comportement des joints collés.
Les propriétés de joints collés simulés ont été étudiées par deux séries d'expériences, effectuées en utilisant les métaux de restauration :
a) Des mesures gonflement d'ensembles bois de chêne/colle/ métal soumis à des gonflements du bois par trempage dans l'eau. La dimension des éprouvettes est choisie de façon à développer le maximum de contraintes au cours du séjour dans l'eau (**fig. 5**). La plaquette de métal (laiton ou étain modernes, épaisseur 0,5 mm) est collée sur la face de plus grande dimension. La colle de poisson étant soluble dans l'eau, la colle utilisée est une colle acrylique ayant de bonnes propriétés adhésives et insensible à l'eau.

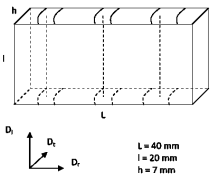


Figure 5 : dimensions des éprouvettes de bois (chêne vieilli). Le sens des fibres est indiqué par les traits.

b) Des essais de vieillissement d'éprouvettes bois/colle de poisson/métal, par alternance de séjour de ces éprouvettes dans une étuve sèche à 50° C (température qui ne dégrade pas la colle) puis à l'atmosphère ambiante humide. Cette fois-ci la colle est bien une colle de poisson. Les dimensions des éprouvettes sont mesurées à chaque cycle. Les dimensions des éprouvettes sont celles des essais de gonflement dans l'eau (**fig. 5**), mais avec une épaisseur de bois de h = 10 mm et une épaisseur de métal de 1 mm.

2.3 Ornements de « bronze doré » ; étude des dorures

Toujours dans un but d'engager les premières étapes de l'étude préalable à la restauration, un certain nombre d'ornements en bronze doré ont été soumises aux analyses à l'accélérateur de particules AGLAE, dans le but de déterminer l'épaisseur et l'état de conservation des dorures. Comme pour les marqueteries, il s'agit d'une première étude exploratoire, qui ne prend en compte qu'un nombre très limité d'objets.
La **figure 6** montre un aperçu des ornements analysées.

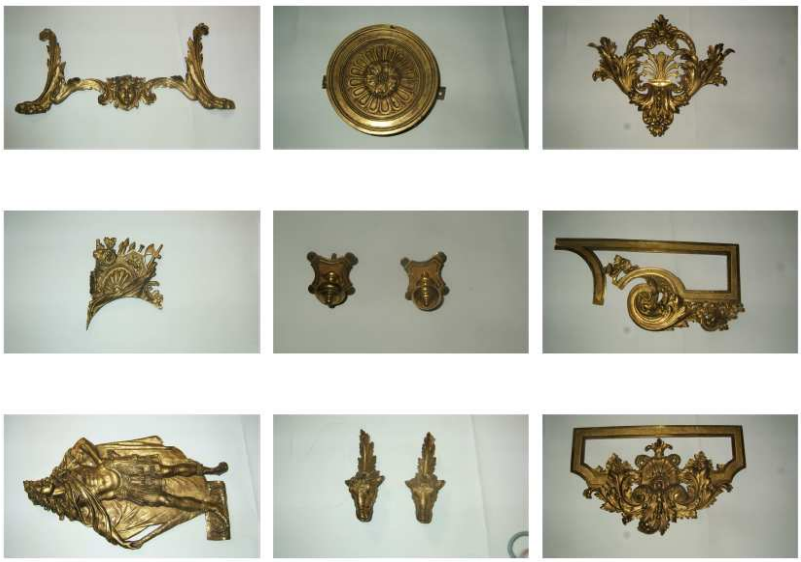


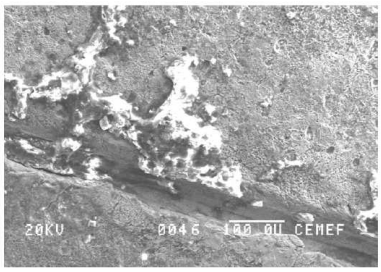
Figure 6 : quelques uns des ornements de « bronze doré » étudiées (cabinet inv. OA 5468)

Dans cette série de caractérisations, le métal support des dorures n'a pas été analysé. Nous mentionnerons simplement qu'il s'agit de laiton, alliage Cu-Zn de composition approximative : Zn 17 à 30 % en masse ; Pb 1 à 3 % en masse, Sn < 1% en masse ; l'appellation « bronze » (au lieu de laiton) est purement traditionnelle dans la mesure où il s'agit d'objets obtenus par fonte.
Certains des objets ont été visiblement restaurés à une époque relativement récente.
Les ornements ont été soumis à l'analyse simultanée PIXE et RBS (spectrométrie de rétrodiffusion élastique Rutherford) à l'accélérateur AGLAE. La spectrométrie de rétrodiffusion élastique Rutherford permet de fournir une distribution en profondeur des éléments à partir de la surface [1]. Le spectre d'énergie des particules rétrodiffusées est conditionné par la nature des éléments présents dans la cible et par leur distribution en profondeur. Il est exploité par simulation grâce au logiciel SIMNRA [5]. Ce logiciel permet d'établir une cible simulée qui consiste en un empilement d'un nombre discret de couches d'épaisseurs et de compositions ajustées pour faire coïncider le spectre simulé avec le spectre expérimental. La méthode est particulièrement bien adaptée pour la caractérisation de couches d'élément lourd, ici l'or ou un alliage Au-Ag-Cu, sur un substrat plus léger, ici le laiton moulé. Du fait des épaisseurs attendues, nous avons employé un faisceau incident de protons de 3 MeV, qui présente l'avantage de fournir des spectres PIXE en même temps et au même point de mesure que le spectre RBS. L'inconvénient est que la résolution en masse du spectre RBS est limitée, ne permettant pas par exemple de séparer le cuivre (Z = 29) du zinc (Z = 30) ou l'or (Z = 79) du mercure (Z= 80). L'incertitude sur les concentrations des éléments est de l'ordre de 10 % relatif pour les éléments lourds (métaux) et beaucoup plus mauvaise, supérieure à 40 %, pour les éléments légers (carbone, oxygène, silicium par exemple). L'incertitude absolue sur les épaisseurs des couches est de l'ordre de 10 à 20 nm, mais il faut y ajouter une incertitude supplémentaire liée à la simulation elle-même ; en effet, le logiciel évalue les épaisseurs de couches en at.cm^{-2}, unité qui correspond au paramètre physique effectivement pertinent, et la conversion de ces épaisseurs en valeurs exprimées en unité métriques (nm ou µm) suppose que les densités de ces couches sont celles des matériaux massifs de même composition ; si une couche est poreuse, il en résulte une sous-estimation de son épaisseur vraie quand la conversion est faite en la supposant compacte.

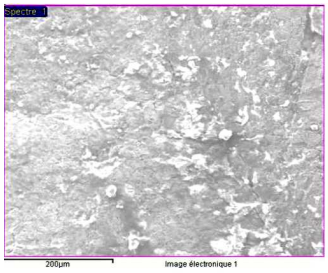
3. Résultats

3.1 Comportement du joint collé ; observation et analyse de la surface de rupture

Les observations au microscope électronique à balayage et les mesures de microanalyse par EDS-X des surfaces des éléments décollés sur leur face de collage (**fig. 8**) montrent que ces surfaces présentent des résidus de colle bien caractérisés. Pour ce qui concerne le laiton, on constate de plus que si l'on fait le rapport Cu/Cu+Zn représentatif de la composition superficielle du laiton en ne tenant pas compte des éléments dus à la contamination par la colle, ce rapport (ici 0,20) est très inférieur au rapport théorique (supérieur à 0,30, voir **tableau 1**) de composition globale de l'alliage. Ceci signifie que l'alliage a subi une dézincification superficielle due à une corrosion assez importante à ce niveau [6]. De même, la surface de l'étain comporte une teneur en plomb élevée par rapport à l'analyse globale du **tableau 2.**



Elément	%Masse	%Atomique
Cu K	30	18.9
Zn K	7.6	4.7
S K	2.5	3.1
Ca K	2.5	2.5
Cl K	0.6	0.7
K K	5	5.1
Si K	43.8	62.4
Sn-L	8	2.6
Totaux	100.00	



Analyse globale : Spectre 1

Elément	%Masse	%Atomique
Sn L	88.03	6.55
Pb M	33.61	1.43
C K	68.59	50.41
O K	68.97	38.06
Ca K	3.66	0.81
Cl K	0.60	0.15
Al K	0.33	0.11
Na K	1.27	0.49
Mg K	0.48	0.17
Si K	1.98	0.62
P K	2.67	0.76
Cu K	3.22	0.45
Totaux	273.40	

a **b**

Figure 7 : microscopie électronique à balayage ; visualisation et analyse des surfaces décollées ; (a) laiton ; (b) étain

Les analyses XPS réalisées sur ces mêmes surfaces décollées confirment ces résultats : la surface décollée du laiton est fortement oxydée et dézincifié, celle de l'étain est oxydée et l'analyse révèle toujours la présence d'éléments caractéristiques de la colle (C, O, Ca, Si). Cette couche résiduelle de colle peut être épaisse (supérieure au micromètre).

3.2 Comportement du joint collé ; essais de gonflement

La **figure 9** montre un résultat des essais de gonflement d'ensembles bois de chêne/colle/ métal soumis à des gonflements du bois par trempage dans l'eau. On y constate que l'allongement (et la prise de masse, non représentée ici) des éprouvettes de bois est freiné par la présence des éléments de métal collés, ce qui implique l'apparition de contraintes importantes au niveau des interfaces de collage.

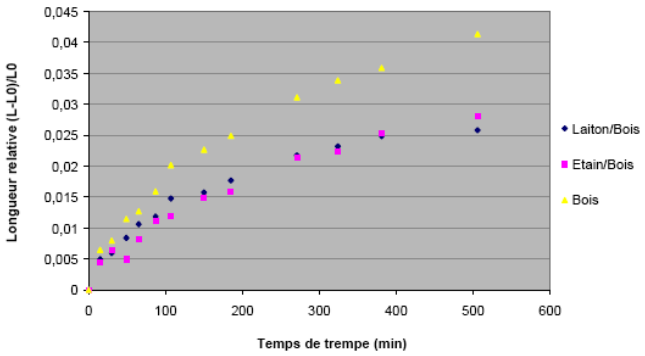
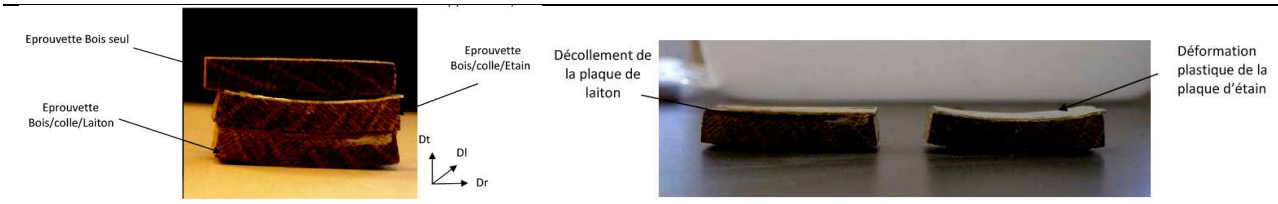


Figure 8 : Variation relative de la longueur des éprouvettes assemblées ou non avec le laiton ou l'étain

La présence de ces contraintes se manifeste par une déformation des éprouvettes, visible en fin d'essai (**fig. 9a**). On constate de plus (**fig. 9b**) que quelques minutes après la fin de l'essai ; la plaque de cuivre s'est décollée du bois alors que la plaque d'étain continuait à maintenir la courbure. Ceci nous donne une première indication sur la différence de comportement des deux métaux, et ceci malgré la nature de la colle, différente de la colle de poisson.



a **b**

Figure 9 : éprouvette d'essais de trempage
(a) immédiatement en fin d'essai ; (b) quelques minutes après l'essai

3.3 Comportement du joint collé ; essais de vieillissement d'éprouvettes bois/colle de poisson/métal

La **figure 10** décrit le comportement d'une telle éprouvette au cours des différents cycles de chauffage sec suivi de refroidissement à l'atmosphère humide. Le retrait est bien plus important que le gonflement, car la perte d'humidité par séchage dans l'étuve est plus efficace que la reprise d'humidité à l'air ambiant.
On observe dès le troisième cycle de l'essai un décollement du coupon en laiton, alors que le coupon d'étain reste en place (**fig. 13**). Il faut remarquer que l'amplitude des déformations est relativement importante (2 %).

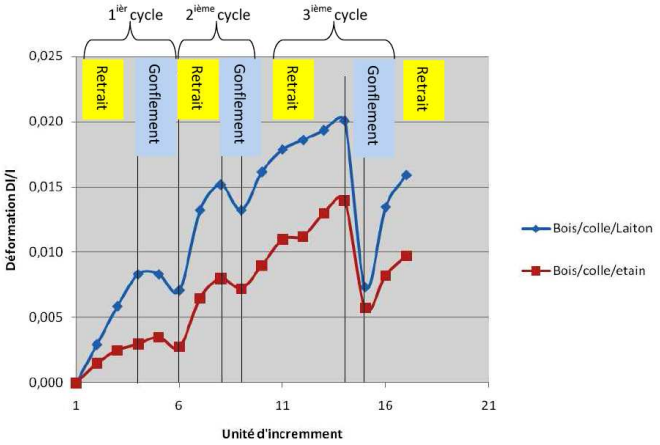


Figure 10 : déformation d'éprouvettes assemblées bois/colle de poisson/métal.
La déformation comptée positivement correspond à une contraction.

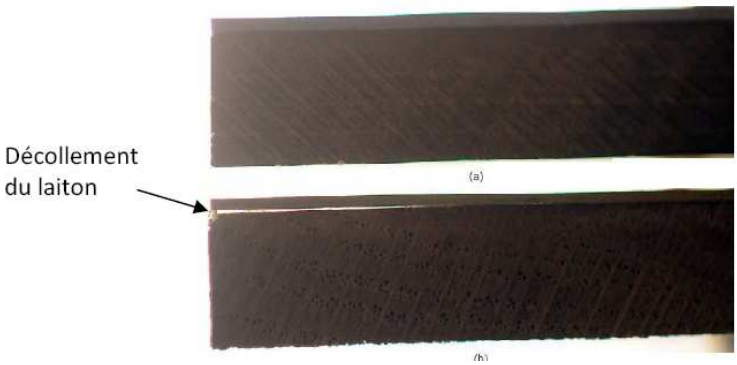
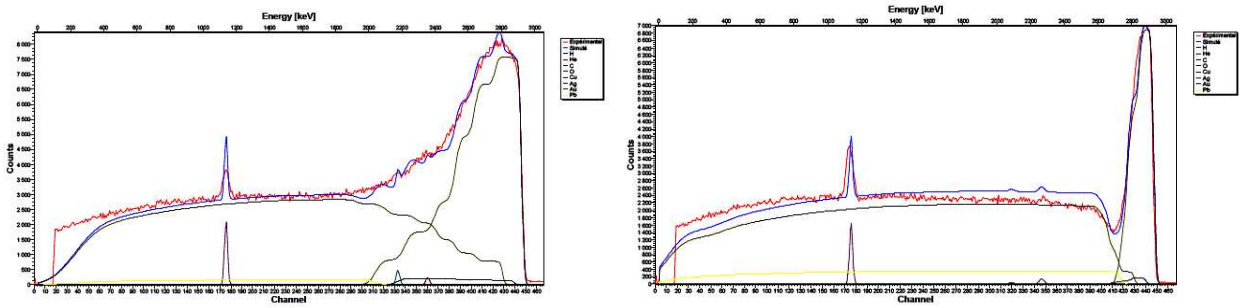


Figure 11 : observation des coupons d'étains (a) et de laiton (b) après le troisième cycle d'essai de vieillissement des assemblages bois/colle de poisson/métal.

3.4 Dorures des ornements

La connaissance des dorures obtenue ici est entièrement basée sur l'emploi de l'accélérateur de particule AGLAE, en utilisant un faisceau de protons d'énergie 3 MeV, qui permet d'obtenir au même point d'analyse à la fois les spectres PIXE qui informent sur la composition élémentaire moyenne des premiers micromètres sous la surface libre et la distribution en profondeur des éléments, en particulier l'épaisseur de la couche d'or. Un certain nombre de pièces analysées ont été restaurées (reconstituées ou redorées) à une époque récente.
Les résultats des analyses PIXE confirment que les dorures anciennes ont été obtenues par le procédé à l'amalgame [7], car la présence de mercure est détectée systématiquement dans les spectres. *A contrario*, les analyses des éléments restaurés ou reconstitués ne montrent jamais la présence de mercure, confirmant que les dorures ont alors été effectuées par voie électrolytique. Du fait que le faisceau de protons traverse la

couche d'or dans tous les cas, l'analyse PIXE quantitative ne donnerait qu'une composition moyenne qui intègre à la fois la composition du dépôt et celle du substrat en étain Cu-Zn (voir **§ 2.3**). Il n'est donc pas possible à ce stade de connaître la composition exacte de la couche d'or. Les spectres PIXE montrent que l'or utilisé contient une faible proportion d'argent (moins de 5 % en masse) mais sa concentration en cuivre, autre élément d'alliage courant, n'est pas connue.
La **figure 12** présente des exemples de spectres RBS sur un élément dont la dorure est authentique (**fig. 12a**) et sur un autre dont la dorure est récente (**fig. 12b**).



a **b**

Figure 12 : spectres RBS expérimentaux (rouge) et simulés (bleu) d'ornements dorées ;
a) inv. OA 5451-8 mouton ancien ; b) inv. 5468-1 mouton récent

L'exploitation de ces spectres RBS à l'aide du logiciel SIMNRA [5] se fait par l'élaboration d'échantillons virtuels formés de couches successives dont les épaisseurs et les compositions sont ajustées pour faire coïncider le spectre simulé avec le spectre expérimental. Ceci explique l'aspect « en escalier » des spectres simulés de la figure 12. Le signal RBS de l'or, élément le plus lourd correspond aux énergies les plus élevées des spectres. On voit ici que l'échantillon ancien se caractérise par l'existence d'un gradient de concentration en or vers les basses énergies, c'est-à-dire en profondeur par rapport à la surface analysée. Ce gradient manifeste en fait une forte rugosité au niveau de l'interface entre la couche d'or et son substrat en laiton ; cette rugosité résulte du fait que le procédé de dorure à l'amalgame comporte une étape préalable d'attaque acide du substrat (le dérochage) avant l'application de l'amalgame mercure-or liquide, ceci pour éliminer les couches d'oxyde résiduelles et favoriser l'accrochage de l'or. Le **Tableau 4** résume les résultats obtenus sur les dorures analysées dans cette étude.

Les résultats donnés dans le **tableau 4** comportent :
- une indication de la présence de mercure détectée par PIXE (2ème colonne) qui qualifie le caractère ancien (à l'amalgame) des dorures, en opposition avec les dorures modernes électrolytiques ;
- l'épaisseur, exprimée en at.cm^{-2}, et la composition en at. % de la couche la plus chargée en or (3ème et 4ème colonnes). Une forte teneur en cuivre signifie que cette couche est poreuse et que la technique RBS ne peut séparer la contribution du substrat « visible » à travers les pores ;
- l'épaisseur cumulée, exprimée en at.cm^{-2}, des couches successives correspondant au gradient avant d'atteindre le substrat (5ème colonne) ;
- les traductions en unités métriques (µm) des épaisseurs de la couche la plus chargée et des couches de gradient (6ème et 7ème colonnes) ; il faut rappeler que ces épaisseurs sont calculées en supposant que les couches sont compactes et ont la densité du matériau massif ;
- le cumul, en at. cm^{-2} (8ème colonne), et sa traduction en équivalent d'épaisseur en µm (9ème colonne) de la totalité de l'or et de l'argent contenus dans les couches superficielles. Cette donnée est importante car elle qualifie quantitativement le procédé de dorure ;
- une dernière colonne qui indique la présence épisodique, détectée grâce à la simulation des spectres RBS, d'une couche intermédiaire contenant du carbone, de l'oxygène et/ou de l'hydrogène (éventuellement seulement de l'oxygène) entre les couches superficielles contenant de l'or et le substrat de laiton. Cette présence peut être, pour les dorures anciennes, le témoin d'une corrosion du substrat *sous* la couche de dorure [8]. C'est une indication importante pour les restaurateurs. Pour les dorures récentes cette couche intermédiaire peut provenir du procédé électrolytique lui-même.

Tableau 4 : résultats des simulations de spectres RBS sur les dorures

	Hg	couche 'or' 10^{18}.at.cm^{-2}	composition couche 'or' % at.	total gradient 10^{18} at.cm^{-2}	couche 'or' µm	total gradient µm	total Au+Ag 10^{18} at.cm^{-2}	**équivalent épaisseur Au+Ag µm**	CHO sous dorure 10^{15} at.cm^{-2}
5468-louisXIV	oui	6	Au 90, Ag 5, Cu5	22	1,02	3,74	12,98	**2,21**	
5468-louisXIV	oui	7	Au 90, Ag 5, Cu 5	23	1,19	3,91	14,85	**2,52**	
5468-louisXIV	oui	3,7	Au 66, Ag 4, Cu 30	8,5	0,63	1,445	5,87	**1,0**	
5468-moulure	oui	6	Au 35, Ag 1, Cu 64	15	1,02	2,55	3,89	**0,66**	
5468-moulure	oui	5	Au 79, Ag 3, Cu 18	10	0,85	1,7	6,45	**1,10**	
5468-louisXIV	oui	17	Au 50, Ag 0, Cu 50	15	2,89	2,55	12	**2,04**	
5468-bouton-ancien	**non**	0,6	Au 95, Ag 0, Cu 5	5	0,10	0,85	1,17	**0,20**	2000
5468-bouton-récent	**non**	4,5	Au 65, Ag 5, Cu 30	3,5	0,77	0,595	3,675	**0,62**	1000
5468-mouton-2	oui	13	Au 55, Ag 5, Cu 40	26,5	2,21	4,505	14,425	**2,45**	
5468-mouton-1	**non**	4	Au 70, Ag 5, Cu 25	6	0,68	1,02	4,59	**0,78**	1000
5468-trophée	oui	4,5	Au 75, Ag 5, Cu 20	6	0,765	1,02	5,79	**0,98**	
5468-médaillon-	oui	3	Au 39, Ag 1, Cu 60	16	0,51	2,72	3,29	**0,56**	
5468-médaillon-	oui	5,5	Au 62, Ag 1, Cu 37	18	0,94	3,06	6,695	**1,14**	
5468-pate de chien	oui	5,5	Au 62, Ag 1, Cu 37	46	0,94	7,82	11,645	**1,98**	
5468-fleuron	oui	0,5	Au 85, Ag 5, Cu 10	4	0,09	0,68	2,33	**0,40**	
5468-rosace	oui	4	Au 60, Ag 3, Cu 37	52,5	0,68	8,925	9,735	**1,65**	
5468-bague	oui	0,2	Au 60, Ag 3, Cu 37	4	0,03	0,68	0,666	**0,11**	1000
5468-médaillon	oui	12	Au 62, Ag 3, Cu 35	21	2,04	3,57	13,24	**2,25**	
5451-bague	oui	8	Au 65, Ag 3, Cu 32	11	1,36	1,87	10,27	**1,75**	
5451-moulure	oui	4	Au 67, Ag 3, Cu 30	6,5	0,68	1,105	4,69	**0,80**	
5451-moulure-granulé	oui	6	Au 72, Ag 3, Cu 25	5,5	1,02	0,935	8,73	**1,48**	
5451-médaillon	oui	4	Au 57, Ag 3, Cu 40	14	0,68	2,38	5,34	**0,91**	2000
5451-médaillon-LouisXIV	oui	6	Au 57, Ag 3, Cu 40	14	1,02	2,38	11,94	**2,03**	
5451-mouton-8	oui	7,5	Au 55, Ag 3, Cu 42	39	1,28	6,63	11,67	**1,98**	
5451 - bague	oui	6,5	Au 62, Ag 3, Cu 35	8,5	1,05	1,45	6,15	**1,04**	

4. Discussion

4.1 Fissuration des éléments en étain

La composition et la microstructure de l'alliage à base d'étain utilisé pour la marqueterie originale sont, comme cela a été décrit, très particulières (**§ 2.1 et fig. 4**). Nous avons vu que cet alliage est biphasé et que les grains d'étain presque pur sont entourés d'une phase riche en plomb et surtout en mercure. Si l'on observe la morphologie des fissures observées sur certains éléments en étain (**fig. 13**), on constate que ces

fissures suivent un réseau légèrement visible à la surface des éléments. Bien que ce réseau présente une échelle de taille très supérieure à la taille des grains individuels de la **figure 4**, il est clair que ses éléments suivent une partie des joints de l'étain et que les fissures suivent elles aussi ces joints. C'est donc bien la microstructure biphasée qui est responsable de la fissuration des éléments en étain.

Figure 13 : détail d'un élément en étain fissuré ;
noter le réseau plus clair, prémisse de fissuration

4.2 Comportement des joints collés

Les essais effectués, soit par trempage d'ensembles bois/colle acrylique/métal, soit par vieillissement d'ensembles bois/colle de poisson/ métal au cours de cycles de séjour alterné en étuve sèche à 50°C et à l'air ambiant ont montré un comportement totalement différent des deux métaux, laiton et étain du point de vue de la tenue de leur interface de collage avec un bois susceptible de subir des cycles de gonflement-dégonflement en fonction du taux d'humidité, cycles que n'ont sûrement pas manqué de subir les meubles qui font l'objet de la campagne de restauration. Il est clair que les essais décrits ici, en particulier l'essai de trempage, sont beaucoup plus pénalisants que les cycles qu'ont pu subir les meubles en cours de restauration. Il n'en reste pas moins que la différence de comportement des deux métaux de marqueterie vis-à-vis d'un joint collé élaboré avec la même colle est flagrante. Cette différence s'explique bien si l'on considère les propriétés mécaniques respectives des deux métaux. En effet, l'ordre de grandeur de l'énergie élastique disponible pour le pelage spontané d'un film métallique collé sur le bois et d'épaisseur h, du fait de sa déformation par son substrat en bois, est [9] :

$$G = \frac{h}{2}\frac{R_e^2}{E},$$

Cette énergie est très faible pour les films d'étain (tableau 3), ce qui explique qu'ils ne se décollent pas ; par contre les cycles de déformation induits par les cycles d'hygrométrie peuvent produire sa fissuration, surtout s'il y a une fragilisation par ségrégation aux joints de grains (voir ci-dessus). Par ailleurs, les films de laiton stockent une énergie très significative (tableau 3) ; cette énergie peut donc produire son décollement, décollement peut-être facilité par le phénomène de dézincification, et par une évolution de la couche de colle qui pourrait devenir plus fragile.

4.3 Ornements dorées

Les mesures d'épaisseurs de dorures faites sur les ornements en « bronze » doré montrent une très grande hétérogénéité des épaisseurs, même parmi les dorures obtenues par le procédé à l'amalgame (présence de mercure, voir **tableau 4**). Les épaisseurs équivalentes obtenues en cumulant tout l'or et tout l'argent appliqués en surface peuvent varier de 0,1 à 2,2 µm, ce qui est considérable et fait penser que les artisans ont employé des procédures de dorures très différentes suivant les ornements traitées, toutes à l'amalgame mais avec des quantités d'or très variables. Il est difficile avec si peu d'objets de proposer une explication à ces variations, qui sont peut-être volontaires.

Le nombre de cas où la présence d'une couche oxydée entre la dorure et le substrat fait craindre une possible corrosion du substrat au niveau de l'interface est très limité : 2 cas seulement, si l'on excepte les dorures électrolytiques modernes pour lesquelles la présence de cette couche oxydée a sans doute une autre origine.

5. Conclusion

Cette première étude, très partielle, des altérations de marqueterie et des dorures d'ornements des mobiliers Boulle de la collection du Louvre, a permis de proposer quelques pistes originales et intéressantes pour le développement du programme de restauration en cours. :

- Il semble que la différence de comportement des joints collés des marqueteries trouve son origine dans la différence de propriétés mécaniques des métaux concernés, conjugués à une rhéologie peu favorable (augmentation de la fragilité) de la couche de colle employée.
- L'étain utilisé en marqueterie d'origine est en fait un alliage Sn-Pb-Hg, dont la microstructure biphasée est responsable des fissurations observées sur certains éléments.
- Les dorures des ornements de « bronze » doré sont d'épaisseurs très variables, sans qu'il soit possible d'expliquer la raison d'une telle disparité. Celles qui ont été analysées sont en excellent état.

Cette étude n'est bien évidemment que la première étape d'un programme beaucoup plus complet et les présentes conclusions sont à considérer comme provisoires.

Remerciements
Les meubles de la collection Boulle ont été mis à disposition par M. Frédéric Dassas, conservateur au musée du Louvre, Département des Objets d'Art, qui a autorisé cette publication.
Ce travail doit beaucoup à l'aide de l'équipe de l'accélérateur de particules AGLAE du C2RMF : Brice Moignard et Thierry Guillou. La contribution de Manuel Leroux, chef des travaux d'arts au C2RMF est remerciée.

Références:

[1] T. Calligaro, J.-C. Dran, and J. Salomon, Ion beam analysis, *in Non-destructive microanalysis of cultural heritage materials*, K. Janssens and R.V. Grieken, Editors, Elsevier, Amsterdam, 2004, p. 227-276.
[2] D. Bourgarit, communication personnelle.
[3] Diderot, D'Alembert, *Encyclopédie ou dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers*, Paris 1751-1772, p. 1 :286
[4] M.-C. Corbeil, A note on the use of tin amalgams in marquetry, Studies in Conservation, 43 (1998), 265-269
[5] M. Mayer, *SIMNRA*, © Max-Planck-Institut für Metallphysik, 1997–1998, http://www.rzg.mpg.de/
[6] D. Arnaud, J. Barbery, R. Biais, B. Fargette, P. Naudot, Propriétés du cuivre et de ses alliages, in *Techniques de l'Ingénieur,* M 4640
[7] K. Anheuser, The Practice and Characterization of Historic Fire Gilding Techniques, JOM, 49/11, 58-62, novembre 1997
[8] M. Aucouturier, B. Mille, O. Leconte, Le bronze doré : structure et altérations de quelques dorures à l'amalgame de mercure, Techné, 16, 2002
[9] E. Darque-Ceretti, E.Felder, *Adhésion, adhérence*, Sciences et Techniques de l'Ingénieur, CNRS Editions, Paris, 2004