



**HAL**  
open science

## Techniques d'opacification de l'émail au XIXe siècle : nouvel éclairage apporté par le microscope à balayage à effet de champ

Patrice Lehuédé, Marie Collin, Michel Dubus

### ► To cite this version:

Patrice Lehuédé, Marie Collin, Michel Dubus. Techniques d'opacification de l'émail au XIXe siècle :  
nouvel éclairage apporté par le microscope à balayage à effet de champ. *Technè*, 2015, 42, pp.93-100.  
hal-01936630

**HAL Id: hal-01936630**

**<https://hal.science/hal-01936630>**

Submitted on 18 Dec 2018

**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.

## **Techniques d'opacification de l'émail au XIX<sup>e</sup> siècle : nouvel éclairage apporté par le microscope à balayage à effet de champ.**

Patrice Lehuédé\*, Marie Collin\*\*, Michel Dubus\*\*\*

\*chercheur bénévole au C2RMF-IRCP, patrice.lehuede@culture.gouv.fr

\*\* stagiaire de master 2 Instrumentation au Service de l'Art, Année scolaire 2013-2014, Université Jean Perrin, Lens, marie@collin.fr

\*\*\*ingénieur d'étude au C2RMF, michel.dubus@culture.gouv.fr

### **Résumé**

La Cité de la Céramique à Sèvres conserve des verres d'origines diverses utilisés au XIX<sup>e</sup> siècle pour les peintures sur porcelaine et les émaux sur cuivre. Nous avons étudié neuf de ces verres opaques ou opalescents. Les observations MEB montrent qu'ils contiennent des particules dont les dimensions sont de l'ordre de 0,1 µm pour les verres opalescents, nettement plus grandes dans le cas des verres opaques. La nature de ces particules a été déterminée par analyse EDS et par diffraction X. Dans certains cas des solutions classiques (cassitérite, antimoniate de calcium) ont été utilisées. Dans d'autres cas des compositions plus complexes (arséniate de plomb pouvant contenir du phosphore, du calcium...), voire pratiquement inconnues (antimoniate de potassium et silicium, phosphate de sodium et calcium) ont été mises en évidence. Le microscope à balayage équipé d'un canon à effet de champ<sup>1</sup> est un outil précieux pour visualiser la phase opacifiante, en déterminer la granulométrie et en estimer la composition.

### **Mots-clés**

Émail, histoire des techniques, opacifiant, Sèvres, verre au plomb, microscope à balayage à effet de champ.

### **Abstract**

The Cité de la Céramique, in Sèvres, has a collection of glass of diverse provenance used in the 19th century for painting on porcelain and enameling on copper. We studied nine if these opaque and opalescent glasses. Observation obtained via scanning electron microscopy showed that opalescent glass contained particles measuring about 0.1 µm, while particles in opaque glass were much larger. The nature of these particles was determined by energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD). In some cases, conventional solutions (cassiterite, calcium antimonate) has been used. In other cases, more complex compositions (lead arsenate containing phosphorus, calcium...), or practically unknown compositions (potassium silicon antimonate, sodium calcium phosphate) came to light. Fitted with a field emission gun, the scanning electron microscope is a valuable tool for observing the opacifier and determining the size and the composition of particles.

### **Keywords**

Enamel, History of techniques, opacifier, Sèvres, lead glass, scanning electron microscopy.

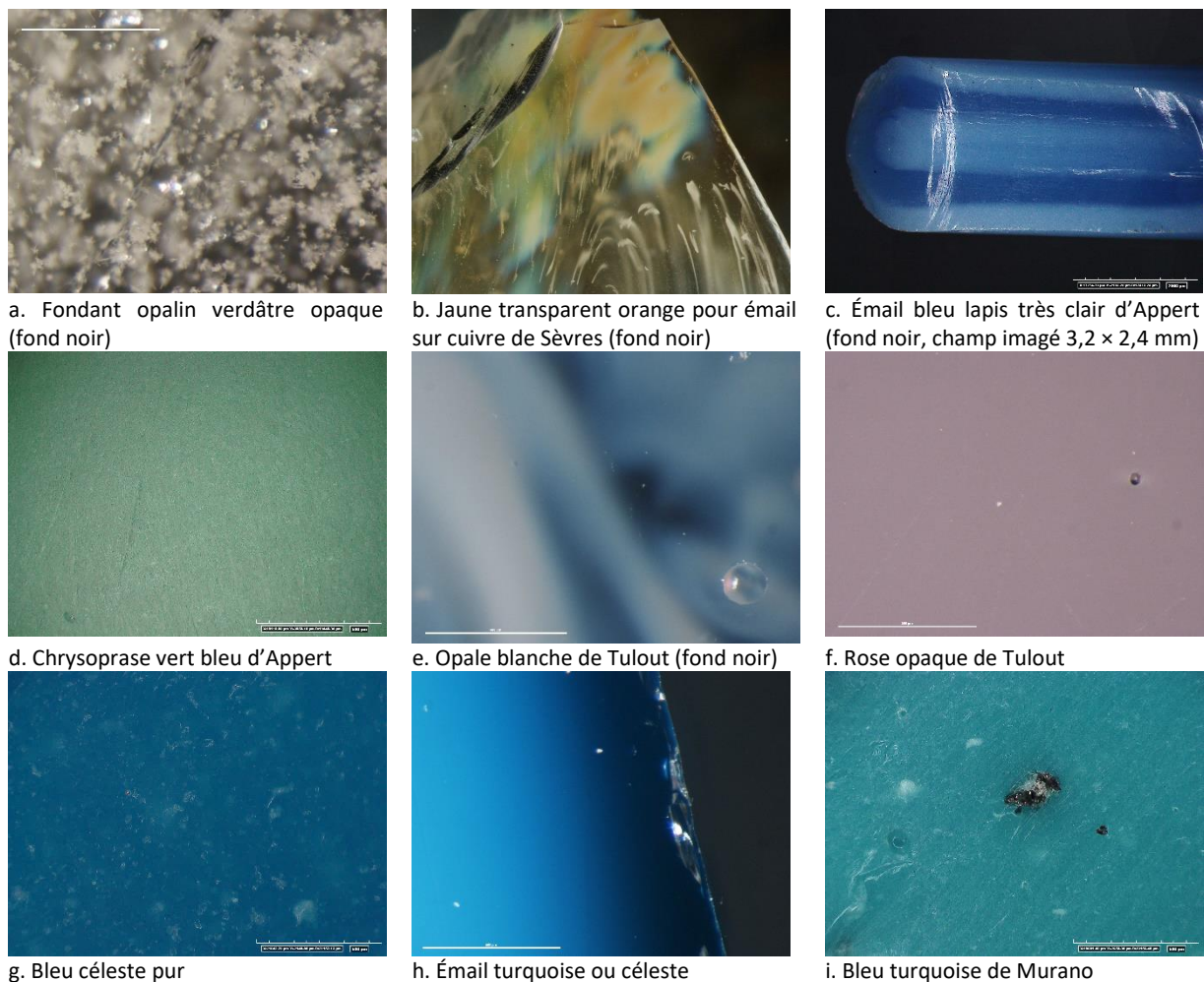
## Introduction

La renaissance, au XIX<sup>e</sup> siècle, de l'émail sur métal, après plusieurs siècles de déclin, est connue grâce aux articles d'Anne Dion pour la monarchie de juillet<sup>2</sup> et de Daniel Alcouffe pour le second empire<sup>3</sup>. Cet art est étroitement lié à la fabrication des pierres synthétiques, les orfèvres s'adressant aux émailleurs pour mettre en couleur leurs créations et aux peintres émailleurs pour y ajouter des figures. Ces derniers se fournissent en demi-produits (verre, cristaux colorés et émaux) auprès des fabricants de strass, des *compositeurs de pierres fausses* et des *chimiste-émailleurs*<sup>4</sup>. Brongniart, qui s'intéresse depuis longtemps à la technique de l'émail<sup>5</sup>, rassemble un fonds d'objets en émail pour le *Musée céramique et vitrique*<sup>6</sup> à partir de dons provenant des expositions. Il encourage les essais de peinture en émail à la manière de Limoges pour retrouver les techniques du XVI<sup>e</sup> siècle<sup>7</sup>. Le 1<sup>er</sup> janvier 1846 son adjoint à la direction de la Manufacture, Ebelmen, crée l'atelier d'émail sur métaux. C'est sous la direction de Régnault à partir de 1859 que cette production s'est développée avec des artistes comme Meyer-Heine et Philipp pour s'achever à la fin des années 1870 ainsi qu'en témoigne l'inventaire de la cité de la céramique.

L'atelier d'émail a développé ses propres recettes et s'est aussi approvisionné chez les fournisseurs de demi-produits, dont 28 datés de 1848 à 1873 ont été réunis aux collections du musée dans les années 1980 grâce à l'initiative d'Antoine d'Albis, responsable du laboratoire de la manufacture et d'Antoinette Faÿ-Hallé, conservateur du musée. Parmi ces verres, 9 étaient opalescents ou opaques<sup>8</sup> et font l'objet de cette étude (fig. 1, tableau 1), la détermination de l'opacifiant constituant un défi au moment où le C2RMF s'est équipé d'un microscope à balayage à effet de champ.

**Tableau 1 : description des échantillons étudiés**

Nature	Aspect	Date	Fabricant	Application
fondant opalin verdâtre	opaque	22-août-64		
émail bleu lapis, très clair	opaque	11-avr-64	Appert Paris	émail
chrysoprase vert bleu	opaque	15-juin-50	Appert Paris	
opale blanche	opalescent	13-nov-48	Tulout n°6 Paris	
rose opaque	opaque	04-janv-50	Tulout Paris	
jaune transparent orange	légèrement opalescent	19-août-62	Manufacture de Sèvres	émail sur cuivre
émail turquoise ou céleste AC	opalescent	08-oct-60	Tilry Venise	porcelaine tendre
bleu céleste pur	opaque			
bleu turquoise	opaque		Dal Moro Murano	



**Figure 1 : vue des échantillons en coupe, microscope optique, champ imagé 1,3 × 1 mm sauf c. ©C2RMF/Marie Collin.**

Une des propriétés fondamentales du verre est habituellement sa transparence, mais pour certaines applications, on peut souhaiter que le verre soit opacifié. Il existe de nombreuses méthodes pour rendre opaque ou opalescent le verre<sup>9,10</sup> ; toutes consistant à introduire dans la matrice vitreuse une seconde phase, finement divisée, d'indice optique différent de celui de la matrice. Le plus souvent il s'agit de cristaux. La physique de l'opacification est bien connue depuis longtemps<sup>11</sup>, et classiquement on différencie l'aspect optique par la dimension des particules. Si les particules sont plus grandes que la longueur d'onde de la lumière, alors on parle de diffusion de Mie et le verre est opaque, alors que quand les particules sont plus petites que la longueur d'onde de la lumière c'est la théorie de Rayleigh qui explique la diffusion. Dans ce dernier cas, elle est isotrope et l'intensité diffusée suit une loi en  $k/\lambda^4$  : les courtes longueurs d'onde sont plus diffusées que les grandes, de sorte qu'en lumière diffusée l'objet a un reflet bleuté alors qu'en lumière transmise il apparaît légèrement brun-jaune. Ce dichroïsme est parfois recherché par les artistes. On voit donc que la dimension des particules est un paramètre primordial si on veut étudier finement des objets opacifiés, et que l'échelle à considérer est plus petite que le micron, ce qui nécessite des instruments présentant une bonne résolution.

La différence entre verre opalescent et verre opale est connue empiriquement au moins depuis la fin du XVII<sup>e</sup> siècle à Venise, avec l'introduction de l'arséniate de plomb<sup>12</sup>. D'une manière générale, le XIX<sup>e</sup>

siècle a été une période de bouleversements dans les procédés de fabrication, avec le développement de la chimie, la découverte de nouveaux éléments... Dans le domaine de l'opacification, c'est à cette époque que les fluorures de sodium et de calcium ont été introduits et sont largement utilisés depuis. Il était donc très intéressant de voir comment ces développements s'étaient traduits dans le cas des verres qui font l'objet de cette étude.

De plus, si l'opacification des verres sodocalciques a fait l'objet d'un certain nombre de recherches<sup>13</sup>, l'opacification des verres au plomb a été beaucoup moins étudiés.

## Conditions expérimentales

L'analyse élémentaire moyenne des verres a été obtenue par PIXE-PIGE (*Particle Induced X-Ray Emission* et *Particle Induced Gamma Emission*) grâce à l'accélérateur AGLAE, dans des conditions classiques<sup>14</sup>.

L'observation des cristaux responsables de l'opacification des verres a été effectuée sur des sections polies (polissage final au diamant ¼ de micron) à l'aide d'un microscope à balayage à effet de champ JEOL 7800F, en mode « électrons secondaires » et « électrons rétrodiffusés », ce dernier mode étant plus adapté à la détection de phases de composition différente de celle de la matrice<sup>15</sup>.

Les diffractogrammes ont été obtenus sur les prélèvements polis et sur d'autres finement broyés auxquels un peu de quartz a été ajouté pour constituer un étalon interne, avec un appareil Rigaku R AXIS IV++<sup>16</sup>.

## Résultats

### Analyse élémentaire

Les résultats des analyses élémentaires PIXE-PIGE sont reportés dans le tableau 2. Tous les verres étudiés sont des verres au plomb, ce qui n'est pas surprenant dans la mesure où il était nécessaire d'avoir des verres dont la viscosité était faible à une température assez basse.

Le *fondant opalin verdâtre* se distingue car il contient très peu d'alcalins, beaucoup de bore, c'est le plus riche en plomb et le seul à contenir de l'étain. On sait que le bore est un fondant efficace utilisé à partir de la fin du XVII<sup>e</sup> siècle<sup>17</sup> ; il confère également au verre une bonne durabilité et diminue son coefficient de dilatation, deux propriétés qui ont pu inciter à l'employer ici. Le *jaune transparent orange* de Sèvres pour émail sur cuivre est potassique, l'*émail turquoise* de Tilry pour la porcelaine tendre est sodique. Les autres verres contiennent à la fois du sodium et du potassium. L'*opale blanche* et le *rose opaque* de Tulout présentent une grande similitude, le second contient plus d'arsenic, de magnésium, de fer et de manganèse ; ce dernier élément, sous forme oxydée, donne sa couleur rose pourpre au verre. Le cuivre est responsable de la coloration de l'*émail turquoise* de Tilry, du *bleu céleste pur* et du *bleu turquoise* de Murano, le cobalt de la coloration bleue de l'*émail bleu lapis très clair* d'Appert, l'argent de la coloration du *jaune transparent orange* de Sèvres pour émail sur cuivre. Quant à la teinte du *fondant opalin verdâtre*, il n'est pas évident de déterminer l'élément colorant. Enfin le chrome, utilisé à partir du XIX<sup>e</sup> siècle comme colorant vert, est présent dans le *chrysoprase vert bleu* d'Appert.

**Tableau 2 : analyse moyenne PIXE-PIGE des échantillons (en % en poids d'oxyde)**

	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	NiO
Fondant opalin verdâtre	27	0.8	0.8	0.5	16.0	0.1	0.8	0.4	0.000	0.000	0.05	0.000	0.000
Email bleu lapis, très clair	0	13.1	1.5	0.1	49.8	1.8	4.6	3.3	0.000	0.015	0.05	0.035	0.000
Chrysoprase vert bleu	0	6.8	0.1	0.3	39.2	1.4	0.4	2.3	0.053	0.000	0.04	0.000	0.000
Opale blanche	4	2.2	0.8	0.2	42.7	0.0	7.1	0.6	0.000	0.028	0.03	0.000	0.000
Rose opaque	3	2.6	2.1	0.0	40.2	0.0	6.7	0.8	0.000	0.100	0.09	0.000	0.000
Jaune transparent orange	0	1.0	0.0	0.3	51.8	0.1	15.8	0.1	0.000	0.000	0.04	0.000	0.000
Email turquoise ou céleste AC	5	15.7	2.7	0.0	48.2	2.2	0.8	3.0	0.000	0.000	0.03	0.000	0.000
Bleu céleste pur	0	10.0	0.2	0.6	54.9	0.0	11.1	0.8	0.000	0.061	0.24	0.000	0.000
Bleu turquoise	0	12.0	0.7	0.4	49.1	0.0	11.2	4.8	0.000	0.038	0.23	0.000	0.000

CuO	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ag <sub>2</sub> O	SnO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	UO <sub>3</sub>
0.02	2.09	0.00	2.99	0.00	48.1	0.00
0.01	4.49	0.00	0.00	0.00	21.2	0.00
0.12	0.00	0.00	0.00	0.39	48.9	0.00
0.01	2.28	0.00	0.00	0.00	39.8	0.00
0.01	5.82	0.00	0.00	0.16	38.6	0.00
0.00	0.00	0.30	0.00	0.00	30.5	0.00
1.69	6.64	0.00	0.00	0.00	13.7	0.00
2.15	0.00	0.00	0.00	2.56	17.3	0.00
4.05	0.08	0.00	0.00	4.40	13.0	0.00

D'après ces analyses élémentaires globales, on peut suspecter la présence d'opacifiants de type cassitérite (SnO<sub>2</sub>) dans le *fondant opalin verdâtre*, de type phosphate dans l'*email bleu lapis très clair* d'Appert et dans l'*email turquoise* de Tilry, d'antimoniote dans le *bleu céleste pur* et le *bleu turquoise*, sans qu'il soit possible de dire s'il s'agit d'antimoniote de calcium ou de plomb, encore que ce dernier soit peu probable parce qu'il donnerait une teinte verte aux échantillons. Enfin des teneurs élevées en arsenic sont détectées dans le *fondant opalin verdâtre*, l'*email bleu lapis très clair* d'Appert, l'*opale blanche*, le *rose opaque* de Tulout et l'*email turquoise* de Tilry qui pourraient être le signe que ces échantillons sont opacifiés à l'aide de l'arséniote de plomb.

### **Morphologie et dimensions des opacifiants**

Les images MEB obtenues sur tous les échantillons conduisent à des faciès très différents qui peuvent être classés en plusieurs catégories :

- Gros cristaux géométriques : *fondant opalin verdâtre* (Fig. 2), *bleu céleste pur* (Fig. 3), *bleu turquoise*.
- Nodules mesurant de l'ordre du micron : *email bleu lapis très clair* d'Appert (Fig. 4A), *rose opaque* de Tulout (Fig 4)
- Cristaux géométriques de l'ordre du micron s'organisant en étoiles : *chrysoprase vert bleu* (Fig. 5)
- Nodules mesurant de l'ordre de 0,1 micron : *email turquoise* de Tilry (Fig. 6A), *opale blanche* de Tulout (Fig. 6B), *jaune transparent orange* de Sèvres pour email sur cuivre.

Si on s'en tient à la définition que nous avons donnée concernant la différence entre opalescent et opaque, seuls le *jaune transparent orange* de Sèvres pour émail sur cuivre, l'*émail turquoise* de Tilry et l'*opale blanche* de Tulout devraient être opalescents, puisque ne contenant que des particules de taille inférieure à la longueur d'onde : c'est effectivement le cas.

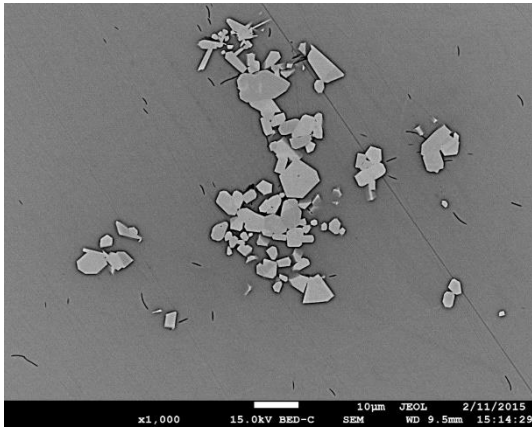


Figure 2. Fondant opalin verdâtre, image MEB sur coupe polie, électrons rétrodiffusés, champ imagé :  $12 \times 9 \mu\text{m}$ . ©C2RMF/Patrice Lehuédé

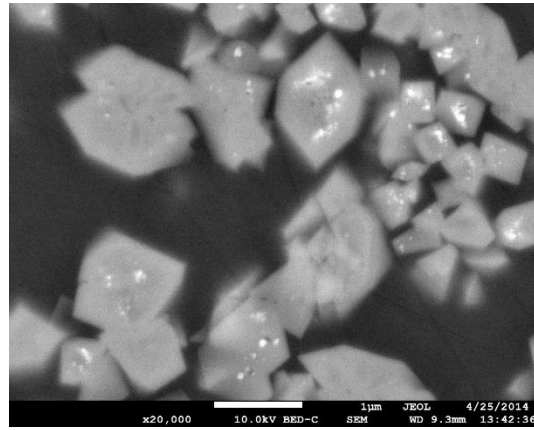


Figure 3. Bleu céleste pur, image MEB sur coupe polie, électrons rétrodiffusés, champ imagé :  $12 \times 9 \mu\text{m}$ . ©C2RMF/Patrice Lehuédé

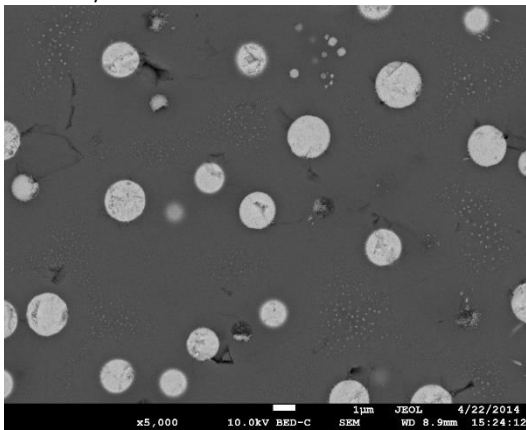


Figure 4. Rose opaque, image MEB sur coupe polie, électrons rétrodiffusés, champ imagé :  $24 \times 18 \mu\text{m}$ . ©C2RMF/Patrice Lehuédé

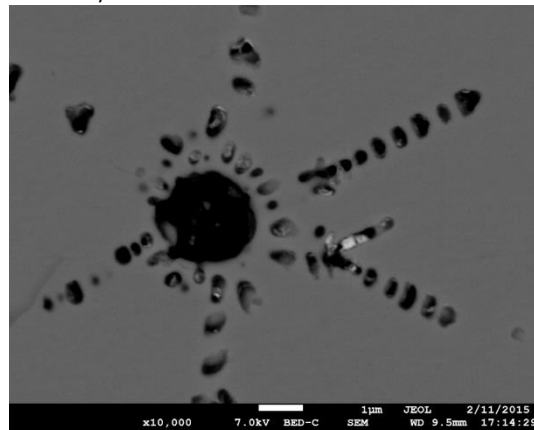


Figure 5. Chrysoprase vert bleu, image MEB sur coupe polie, électrons rétrodiffusés, champ imagé :  $12 \times 9 \mu\text{m}$ . ©C2RMF/Patrice Lehuédé

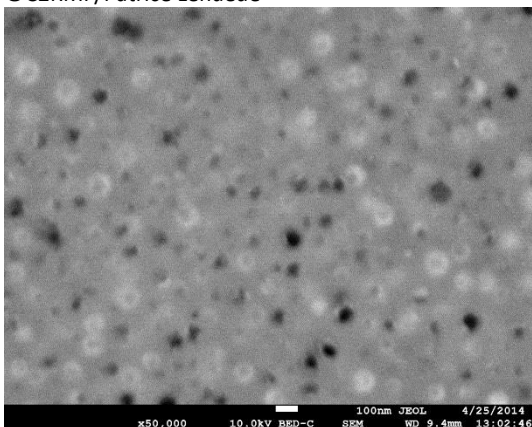
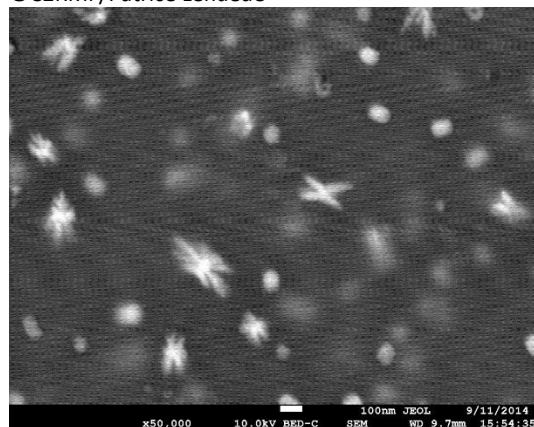


Figure 6 a. Émail turquoise ou céleste, b. opale blanche, image MEB sur coupe polie, électrons rétrodiffusés, champ imagé :  $2.4 \times 1.8 \mu\text{m}$ . ©C2RMF/Patrice Lehuédé



## Composition élémentaire des opacifiants

La détermination de la composition élémentaire des opacifiants par EDS ne pose pas de problème quand les cristaux mesurent quelques microns, en utilisant des conditions classiques (typiquement un faisceau d'électrons de 15 keV). C'est ainsi que nous avons trouvé les compositions données dans le tableau 3 pour les cristaux de plusieurs microns des *fondant opalin verdâtre*, *bleu céleste pur* et *bleu turquoise*. Les cristaux du *fondant opalin verdâtre* sont donc de l'oxyde d'étain, tandis que les autres cristaux du *bleu céleste pur* et du *bleu turquoise* ont une composition qui peut correspondre à  $\text{KSbO}_5$  si l'on admet que les traces des autres éléments comme Pb, Ca, Na... peuvent provenir du verre sous-jacent.

Pour les nodules qui mesurent de l'ordre du micron (cas de l'*émail bleu lapis très clair* et du *rose opaque* de Tulout), il est nécessaire de diminuer l'énergie des électrons incidents (par exemple à 7 ou 8 keV) pour limiter le volume analysé : nous trouvons alors les compositions données dans le tableau 4. Malgré un faciès assez proche, les deux types de cristaux ne sont pas de même nature : dans le *rose opaque* de Tulout il s'agit d'arséniate de plomb avec un peu de calcium (la teneur en CaO du verre est 0.8 %), tandis que dans l'*émail bleu lapis très clair* d'Appert il s'agit d'un composé plus complexe contenant oxygène, phosphore, calcium, arsenic et plomb.

Dans le cas du *chrysoprase vert bleu* d'Appert, les cristaux se développent en étoiles à partir d'un petit nodule central qui paraît généralement en creux (sans doute à cause du polissage), donc difficile à analyser par EDS. Les étoiles sont de grandes dimensions (10 ou 20  $\mu\text{m}$ ), mais les particules qui constituent les branches des étoiles sont beaucoup plus petites (0,5  $\mu\text{m}$  au maximum) et il est impossible d'analyser les particules elles-mêmes sans intégrer un peu de verre sous-jacent, même en travaillant avec des électrons de 7 keV. De plus, là aussi, la matière constituant les cristaux a été partiellement arrachée lors du polissage. Les résultats ainsi obtenus sont donc à prendre avec prudence et nécessitent une interprétation (tableau 5) : par rapport au verre situé à proximité et analysé dans les mêmes conditions, ces cristaux sont incontestablement fortement enrichis en Na, P et Ca. L'origine de Si et Pb est certainement le verre situé à proximité. Nous n'avons détecté ni fluor, ni arsenic. Il est donc très probable que ces cristaux soient un phosphate double de sodium et calcium.

Dans le cas de l'échantillon *jaune transparent orange* de Sèvres, dans les zones jaunes opalescentes, nous observons des nodules blancs, donc de numéro atomique nettement plus élevé que celui du verre situé à proximité. Les analyses réalisées à 7 kV montrent systématiquement un net enrichissement en argent, d'autant plus important que la particule a un diamètre plus grand, tous les autres éléments étant en diminution : il s'agit très probablement de particules d'argent métallique. La coloration jaune provoquée par les nanoparticules d'argent est bien connue.

Dans l'*émail turquoise* de Tilry et l'*opale blanche* de Tulout, les nodules sont très fins (inférieurs à 0,1  $\mu\text{m}$ ) et impossibles à analyser par EDS sur section polie.

Enfin dans le *bleu céleste pur* et le *bleu turquoise*, à côté des cristaux qui mesurent souvent plusieurs microns, on trouve des petits cristaux de l'ordre de 0,2  $\mu\text{m}$ , peu abondants, présentant une teinte plus claire que les gros cristaux en électrons rétrodiffusés. Ces petits cristaux apparaissent enrichis en calcium et antimoine : il pourrait s'agir d'antimoniite de calcium.



**Tableau 3 : analyse EDS des cristaux des échantillons fondant opalin verdâtre, bleu céleste pur et bleu turquoise, en % en poids d'oxyde**

	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	SnO <sub>2</sub>
Fondant opalin verdâtre	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0		0.0	99.9
Bleu céleste pur	1.1	0.0	0.0	26.1	17.8	0.9	51.7	2.2	
Bleu turquoise	0.5	0.0	0.0	22.9	18.9	2.0	55.7	0.1	

**Tableau 4 : analyse EDS des cristaux des échantillons émail bleu lapis, très clair et rose opaque, en % en poids d'oxyde**

	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO
Email bleu lapis, très clair	1.6	0.2	15.8	0.1	21.5	30.3	30.6
Rose opaque	1.2	1.8	0.6	0.7	3.5	28.1	64.1

**Tableau 5 : analyse EDS du verre et des cristaux de l'échantillon chrysoprase vert bleu, en % en poids d'oxyde**

	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	PbO
Verre	2.6	0.1	40	0.0	0.3	1.7	55
"	3.0	0.1	41	0.2	0.3	1.8	53
"	2.9	0.3	41	0.6	0.3	2.4	52
"	3.3	0.0	41	0.6	0.1	2.0	53
Nodule	4.5	0.2	34	7.0	0.2	6.3	48
"	2.1	0.4	41	3.2	0.2	3.5	50
"	10.0	0.1	26	13.7	0.3	12.2	38
"	13.5	0.2	17	20.6	0.2	19.1	26
"	5.0	0.2	31	5.4	0.0	5.9	46
"	5.7	0.2	34	7.1	0.1	6.0	47

### Etude par diffraction X

Les diagrammes présentent quelques raies assez peu intenses, ainsi qu'un fond continu avec un dôme caractéristique d'une phase vitreuse. Par comparaison avec les diagrammes publiés par ATSM International (American Society for Testing and Material), nous pouvons identifier :

- *Fondant opalin verdâtre* : cassitérite (SnO<sub>2</sub>)<sup>18</sup>.
- *Bleu céleste pur* et *bleu turquoise* : composé KSiSbO<sub>5</sub><sup>19</sup>, plus quelques raies qui peuvent correspondre à Ca<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.
- *Opale blanche* et *rose opaque* de Tulout : les raies s'indexent bien avec la fiche de KNaPb<sub>8</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (ASTM 31-1083) ou celle de KPb<sub>4</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>20</sup>. Ces deux composés sont très proches l'un de l'autre : on passe du premier au second par une substitution du sodium par le potassium. On peut imaginer que dans cette structure on peut remplacer une partie des alcalins par du calcium, de façon à tenir compte des résultats des analyses EDS.
- *Chrysoprase vert bleu* d'Appert : phosphate de sodium et calcium NaCaPO<sub>4</sub><sup>21</sup>.
- *Émail bleu lapis très clair* d'Appert et *turquoise* de Tilry : le diagramme est correct, mais aucune identification satisfaisante n'a pu être trouvée. Les positions des raies ainsi qu'une estimation de leur intensité sont données dans le tableau 6

**Tableau 6 : position et intensité des raies de diffraction non identifiées dans les échantillons (F = forte, f = faible)**

<b>d (Angströms)</b>	<b>4,40</b>	<b>3,96</b>	<b>3,65</b>	<b>2,88</b>	<b>2,71</b>
<b>Intensité</b>	f	F	f	F	F

### *Synthèse et interprétation des résultats*

Les résultats obtenus sont souvent différents de ceux que l'on trouve dans la littérature (tableau 7). Ainsi le composé  $\text{KSiSbO}_5$  n'est mentionné comme opacifiant qu'une seule fois<sup>22</sup>, dans deux échantillons de verre filé de Nevers du 18<sup>ème</sup> siècle, verres qui contenaient peu de plomb (4 à 8 % de  $\text{PbO}$  en poids), mais son diagramme de diffraction n'avait pas pu être identifié, alors que nous avons trouvé une publication<sup>23</sup> qui décrit la synthèse de ce composé et indique son diagramme de diffraction X : il est identique à celui que nous avons obtenu.

Les analyses EDS montrent clairement que les nodules du *Chrysoprase vert bleu* d'Appert contiennent Na, Ca, P et O, mais que le fluor est absent. Le phosphate double de sodium et calcium n'est jamais mentionné comme opacifiant, alors que l'apatite (fluophosphate de calcium) est classique. Les diagrammes de diffraction sont voisins et rendent la distinction des deux types de composés difficile par diffraction X.

De même on ne trouve pas dans la littérature sur les opacifiants l'arséniat de plomb avec un peu de calcium ; son diagramme de diffraction pourrait être dérivé de celui de l'arséniat de plomb, sodium et potassium par substitution du calcium aux alcalins.

Néanmoins, il convient de signaler que Turner<sup>24</sup> indique que les compositions de ces cristaux (phosphate de calcium et arséniat de plomb) peuvent varier beaucoup sans modifier sensiblement le diagramme de diffraction qui demeure caractéristique d'une structure type hexagonale dont l'apatite ( $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ) et la mimétite ( $3\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ) sont des exemples. En revanche les cas de la cassitérite et de l'antimoniate de calcium<sup>25</sup> sont bien connus et documentés. On peut aussi noter que nous n'avons jamais rencontré d'antimoniate de plomb, pourtant signalé par Turner<sup>26</sup> comme une solution classique pour opacifier les verres au plomb.

Il est surprenant que dans plusieurs cas on soit en présence de plusieurs types de cristaux simultanément, comme  $\text{KSiSbO}_5$  et  $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  dans les échantillons *bleu céleste pur* et *bleu turquoise* : l'intérêt technologique n'est pas évident, et c'est peut-être seulement pour être plus sûr d'obtenir l'opalisation que cette solution a été adoptée.

Enfin on peut s'interroger sur la façon dont l'opacifiant est introduit. La répartition très homogène que l'on observe dans l'*email bleu lapis très clair* et le *chrysoprase vert bleu* d'Appert, l'*opale blanche* et le *rose opaque* de Tulout, l'*email turquoise* de Tilry et dans une moindre mesure le *jaune transparent orange* de Sèvres incite à penser que ces cristaux se sont développés à partir d'une phase vitreuse homogène, par exemple durant un traitement thermique postérieur à l'élaboration du verre, ce qui est assez classique. En revanche dans le cas du *fondant opalin verdâtre*, du *bleu céleste pur* et du *bleu turquoise* où les cristaux sont distribués de façon hétérogène et souvent en amas, on peut imaginer qu'ils se sont développés à partir de cristaux qui avaient été ajoutés au verre, comme pour les cristaux d'oxyde de chrome qui se forment autour des grains de chromite, ou pour

les cristaux de zircon qui se forment par transformation des grains de zircon durant l'élaboration du verre qui contient ces impuretés.

**Tableau 7 : synthèse des résultats**

Echantillon	Description	Éléments détectés (EDS)	Composé (EDS)	Nature structurale (DX)
Fondant opalin verdâtre	gros cristaux	Sn, O	SnO <sub>2</sub>	cassitérite (SnO <sub>2</sub> )
Email bleu lapis, très clair	nodules microniques	P, Ca, As, Pb, O		?
Chrysoprase vert bleu	étoiles - nodules de 0.2 µm	Na, Ca, P, O	NaCaPO <sub>4</sub>	NaCaPO <sub>4</sub>
Opale blanche	nodules étoiles 0.1 µm	As, Pb, O ?		KNaPb <sub>8</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub>
Rose opaque	nodules microniques	As, Pb, O, trace Ca		KNaPb <sub>8</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub>
Jaune transparent orange	petites billes 0.1 µm	Ag		
Email turquoise ou céleste AC	nodules 0.1 µm	As, Pb, O ?		?
Bleu céleste pur	gros cristaux	Si, K, Sb, O + Ca, Sb, O	KSiSbO <sub>5</sub>	KSiSbO <sub>5</sub> + Ca <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Bleu turquoise	gros cristaux	Si, K, Sb, O + Ca, Sb, O	KSiSbO <sub>5</sub>	KSiSbO <sub>5</sub> + Ca <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

## Conclusion

Ce travail a montré que la microscopie à balayage, pratiquée à l'aide d'un appareil équipé d'un canon à effet de champ, est une technique parfaitement adaptée à la détermination de la forme et des dimensions des particules responsables de l'opacification des verres : quand les particules mesurent de l'ordre de 0,1 µm, le verre est opalescent alors qu'il est opaque quand les dimensions des particules sont nettement plus grandes (il perd alors son caractère dichroïque). De même la possibilité d'effectuer, sur ce type d'instrument, des analyses X à basse énergie sans perdre de résolution latérale est un atout précieux pour au moins identifier les éléments présents dans les particules opacifiantes quand elles mesurent moins de 1 µm de diamètre.

A côté d'opacifiants classiques (typiquement SnO<sub>2</sub> sous forme cassitérite), les solutions adoptées pour générer une seconde phase d'indice différent sont très diverses, certaines ne sont d'ailleurs pratiquement pas documentées (KSiSbO<sub>5</sub> ou NaCaPO<sub>4</sub>) et constituent donc une nouveauté.

Enfin dans plusieurs cas on trouve des compositions complexes de type arséniate de plomb mais contenant d'autres éléments (comme le calcium et même du phosphore). On peut aussi noter que l'opacification par les fluorures de calcium ou de sodium, qui a été largement utilisée à partir du XIX<sup>e</sup> siècle n'a été employée par aucun des fournisseurs.

Par ailleurs, les échantillons *bleu céleste pur* et *bleu turquoise* présentent de grandes analogies : composition moyenne peu différentes et mêmes phases cristallines. Comme on sait que le *bleu turquoise* vient de chez Dal Moro à Murano, il est légitime de penser que le *bleu céleste pur* a la même origine.

## Remerciements

Les auteurs remercient Anne Bouquillon, Olivier Dargaud et Laurence Tilliard pour les fructueuses discussions qui ont enrichi ces recherches, ainsi que Stéphanie Bouillet qui nous a fourni de très nombreuses informations sur les émaux de la Cité de la Céramique.

---

## Notes

<sup>1</sup> Le canon à effet de champs permet de générer un faisceau d'électrons nettement plus fin que celui obtenu classiquement avec les canons à filament de tungstène. La résolution latérale ainsi obtenue est de l'ordre de  $n$  nm.

<sup>1</sup> *The field emission electron gun produces a distinctly finer electron beam than the one formerly obtained using a tungsten filament emitter. The lateral resolution thus obtained is in the order of 1 nm.*

<sup>2</sup> Dion, 2005, p. 145

<sup>3</sup> Alcouffe, 1978, p. 40

<sup>4</sup> Chriten, 1868, p.

<sup>5</sup> Brongniart, 1791, p.

<sup>6</sup> Brongniart, 1845, p.

<sup>7</sup> Coupe en émail grisaille, Description méthodique n°393

<sup>8</sup> Tableaux de l'inventaire des couleurs pour porcelaine, l'émail et le verre, les pâtes colorées et les métaux précieux en usages à la manufacture de Sèvres, archives MNS, Pb13 et N3

<sup>9</sup> Turner, 1959, p. 18

<sup>10</sup> Moretti, 2013, p. 1

<sup>11</sup> Ryde, 1926, p. 282

<sup>12</sup> Moretti, 2013, p.3

<sup>13</sup> Lahlil, 2008, p. 273

<sup>14</sup> Pichon, 2014, p. 28

<sup>15</sup> Les préparations ont été polies au diamant (0.25  $\mu\text{m}$ ) puis recouvertes d'une fine couche de platine (0.8 nm) de façon à s'affranchir des effets de charge. Les analyses élémentaires EDS ont également été réalisées avec un système Quantax400 de Bruker équipé de deux spectromètres de 30 mm<sup>2</sup> disposés à 160°. La tension d'accélération des électrons a varié suivant l'objectif visé : 15 kV quand les zones analysées étaient de dimensions supérieures à quelques microns, 7 ou 8 kV pour les cristaux de dimensions inférieures.

<sup>16</sup> Tube de cuivre (50 kV, 0.65 mA) équipé d'une optique permettant d'obtenir un faisceau parallèle et monochromatique ( $\lambda=1,54186$  Å) d'un diamètre de 200  $\mu\text{m}$ . La surface irradiée par le faisceau est de l'ordre du mm<sup>2</sup>.

<sup>17</sup> Watts, 1990, p. 211

<sup>18</sup> ASTM 21-1250

<sup>19</sup> ASTM 04-011-5079

<sup>20</sup> ASTM 31-1041

<sup>21</sup> ASTM 29-1193

<sup>22</sup> Lahlil, 2008, p. 273

<sup>23</sup> Crosnier, 1990, p. 848

<sup>24</sup> Turner, 1959, p. 24

<sup>25</sup> Lahlil, 2008, p. 31

<sup>26</sup> Turner, 1959, p. 23

## Bibliographie

- Alcouffe D., 1978, « La renaissance des différentes techniques de l'émail sous le Second Empire », *Métiers d'art*, juillet 1978, 40-47
- ASTM, <http://www.astm.org>
- Brongniart A., 1791, « L'Art de l'émailleur sur métaux », *Annales de chimie*, IX, 192-214
- Brongniart A., Riocreux D., 1845, *Description méthodique du Musée céramique de la Manufacture royale de porcelaine de Sèvres*, Paris, A. Leleux, 2 vol. et atlas (456, 8 p., LXXX pl.)
- *Bulletin de la Société d'Encouragement de l'Industrie Nationale*, 1877, 3e série, tome IV, 626-628
- Chriten T. 1868, *Traité scientifique de l'art du lapidaire*, Paris, chez l'auteur, 491 p.
- Crosnier M.P., Guyomard D., Verbaere A., Piffard Y., 1990, « KSbOSiO4: a new isomorphous derivative of KTiOPO4 ». *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 27, p. 845-854
- Dion-Tenenbaum A., 2005, "La renaissance de l'émail sous la monarchie de Juillet", *Bibliothèque de l'École des chartes*, 163, 145-164
- Lahlil S., *Redécouverte des procédés d'opacification des verres à l'antimoine à travers l'Histoire. Etude des antimoniates de calcium*. Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, 16 décembre 2008, 359 p.
- Moretti C., Hreglich S., 2013, « Les verres opaques : la technologie des verriers vénitiens (XV-XXème siècle) », *Les Cahiers de Verre & Histoire*, n°2, p. 1-7
- Pichon L., Moignard B., Lemasson Q., Pacheco C., Walter P., 2014, « Development of a multi-detector and a systematic imaging system on the AGLAE external beam », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 318, p. 27–31
- Ryde J. W. and Yates D., 1926, « Opal Glasses », *J. Soc. Glass Techn.* p. 274-294

- 
- Turner W. E. S. and Rooksby H. P., 1959, « A Study of the Opalising Agents in Ancient Opal Glass », *Glasstechn. Ber.*, 32K-8, p. 17-28
  - Watts D. C., 1990, « Why George Ravenscroft introduced lead oxide into crystal glass », *Glass Technol.* 31-5, p. 208-212