



HAL
open science

Couleurs et émaux. Des décors de la Manufacture de Sèvres à la réactivité des pigments

Louisiane Verger, Olivier Dargaud, Laurent Cormier

► **To cite this version:**

Louisiane Verger, Olivier Dargaud, Laurent Cormier. Couleurs et émaux. Des décors de la Manufacture de Sèvres à la réactivité des pigments. *Reflets de la Physique*, 2019, Physique et matériaux anciens, 63, pp.26-29. 10.1051/refdp/201963026 . hal-02383390

HAL Id: hal-02383390

<https://hal.science/hal-02383390v1>

Submitted on 7 Feb 2020

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.

Couleurs et émaux : des décors de la Manufacture de Sèvres à l'origine des couleurs

Louisiane Verger^(1,2), Olivier Dargaud⁽¹⁾ et Laurent Cormier⁽²⁾

(1) Cité de la céramique - Sèvres et Limoges, 2 place de la Manufacture, 92310 Sèvres

(2) Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC) (Sorbonne Universités, UPMC Univ. Paris 06, CNRS UMR 7590, Muséum national d'Histoire naturelle, IRD UMR 206), 4 place Jussieu, 75005 Paris

Un décor de porcelaine est obtenu à l'aide de mélanges de pigments et de composants incolores qui, en se vitrifiant, fixent l'émail à la surface de l'objet et révèlent ainsi la couleur. Cet article s'intéresse à la stabilité d'un pigment de type spinelle au cours de la cuisson du décor. La caractérisation d'un grain de ce pigment par microscopie électronique, spectroscopie optique et absorption des rayons X, a permis de montrer que le changement de couleur parfois observé après cuisson résulte d'un enrichissement en chrome de la périphérie des grains de spinelle.

Un décor de porcelaine est composé d'une ou plusieurs couches partiellement vitrifiées à la surface de la porcelaine. Ils auraient été découverts dès 8000 ans avant J.C., en Egypte ou en Mésopotamie où des fours de poteries, surchauffés, auraient donné des céramiques recouvertes d'un fin vernis vitreux, appelé émail (ou glaçure). Outre des propriétés d'imperméabilité, l'émail ouvrait la porte à une effervescence de décorations de la Perse à la Chine, jusqu'à l'essor de la porcelaine en France au 18^{ème} siècle avec la Manufacture de Sèvres.

Les décors colorés sont obtenus par mélange d'un composant incolore (fritte de verre ou mélange cristallisé qui va donner un verre au cours de la cuisson) avec des phases cristallines contenant les métaux colorants, appelées pigments. Ces derniers étaient initialement des minéraux naturels mais la quête de nouvelles couleurs et le développement de la Chimie au 18^{ème} siècle ont conduit à l'élaboration de nouvelles phases cristallines en laboratoire (voir encadré).

Au cours de la cuisson pour fixer le décor sur la porcelaine, les grains de pigments et le composant incolore interagissent. Des changements de couleurs peuvent survenir au cours de cette cuisson qui altère ou modifie la couleur initiale du pigment. Un tel changement de couleur survient notamment pour des spinelles de type gahnite au chrome ($ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$), synthétisés et utilisés depuis la seconde moitié du 19^{ème} siècle à la Manufacture de Sèvres (voir encadré) interdisant leur utilisation dans certaines conditions et décors alors que la teinte reste parfaitement inaltérée dans d'autres. Au cours de la cuisson à 1280°C d'une des palettes principales de la bibliothèque de décors de la manufacture, la couleur du pigment de gahnite, initialement rose, s'altère et une teinte marron est observée. La spectroscopie d'absorption optique montre un décalage des bandes d'absorption principales de l'élément chromophore, Cr^{3+} , vers les plus faibles nombres d'onde (Figure 1-a). Ces changements soulignent une réactivité des pigments, souvent mal comprise, et contrôlée empiriquement dans les procédés industriels et artisanaux.

Une microstructure complexe de l'émail

Les décors étudiés ont été préparés spécialement pour cette étude (figure 1-a) à partir d'un pigment composé majoritairement d'un spinelle $ZnAl_{1.59}Cr_{0.41}O_4$, de couleur rose et d'un mélange vitrifiable

« standard » : le composant incolore. Une seule couche colorée est appliquée sur des supports ronds au pinceau.

Une coupe transversale révèle la stratigraphie du décor au microscope électronique à balayage (MEB). Le support en porcelaine (en bas de la figure 1-b) se distingue de la couche de décors coloré au-dessus. L'émail est hétérogène, composé de bulles (zones noires), et de grains de pigment (zones grises) inclus dans une matrice amorphe résultant de la vitrification du composant incolore. La figure 1-c montre un grain spécifique, cristallisé, partiellement altéré en périphérie et représentatif des autres grains. Le centre du grain apparaît compact, alors que la périphérie est fragmentée en plusieurs cristaux. Cette hétérogénéité de morphologie correspond à une différence de composition chimique. Le cœur du grain est riche en Al et Zn, alors que la périphérie est riche en Cr (figure 1-d).

L'agent chromophore Cr^{3+} est quasiment exclusivement présent dans ces phases cristallines qui imposent donc leur couleur à l'émail. Le développement de la couche d'altération à la surface du pigment est sans doute à l'origine du changement de couleur : est-ce le spinelle initial ou une nouvelle phase cristalline ? Est-ce que l'environnement local du chrome est modifié entre le centre et la périphérie du pigment ? Pour répondre à ces questions, il est nécessaire de déterminer l'environnement du chrome à l'échelle locale.

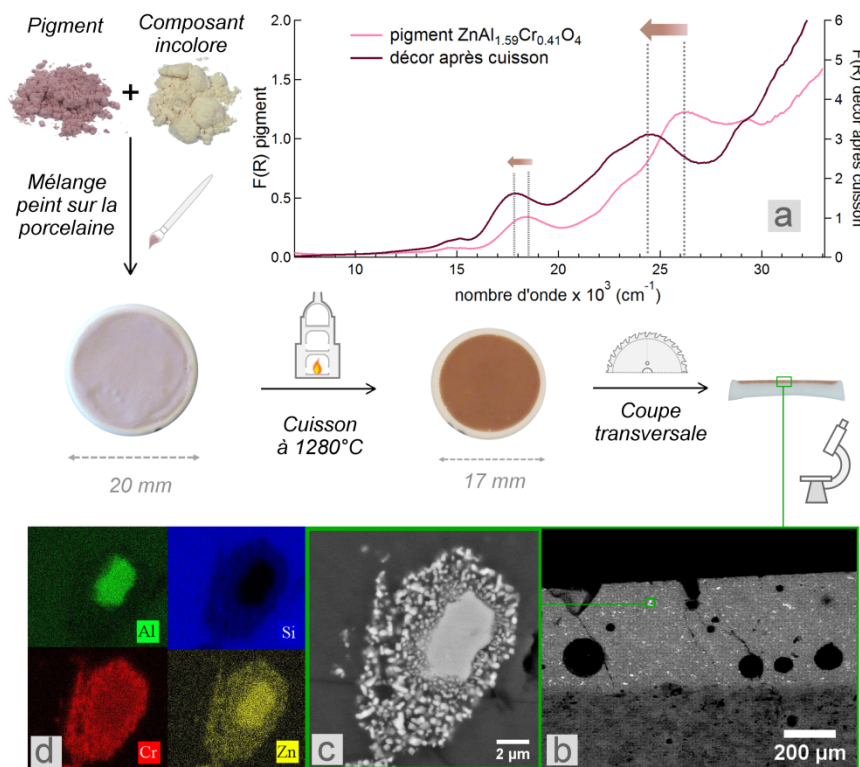


Figure 1 : **Préparation et analyses des échantillons de décors de porcelaine.** Le mélange entre un pigment et un composant incolore est appliqué au pinceau avec un liant organique sur des supports en porcelaine, qui sont ensuite cuits à 1280°C. (a) Fonction de rémission calculée à partir des spectres de réflectance diffuse du pigment de départ et du décor après cuisson. (b-c) Analyse au microscope électronique à balayage par électrons rétrodiffusés et (d) cartographies EDX des principaux éléments chimiques composant le décor.

Environnement local du chrome dans l'émail

Des mesures d'absorption des rayons X (XANES) permettent de obtenir des informations sur l'environnement local du chrome, qu'il soit dans un environnement cristallisé ou vitreux. Un faisceau micro-focalisé disponible sur la ligne ID21 de l'ESRF (Cotte et al., 2017) offre une résolution spatiale micrométrique permettant de sonder préférentiellement le centre ou la périphérie du grain (figure 2).

L'encart (c) de la figure 2 correspond à la cartographie par fluorescence des rayons X acquise sur le grain de pigment observé Figure 1-c. Les trois structures *a*, *b*, et *c* sont caractéristiques du Cr³⁺ en symétrie octaédrique dans les spinelles. Les spectres XANES du pigment initial et du centre du grain sont semblables. En revanche, de légères différences sont observées entre le centre du grain et la périphérie, comme le pic *c* décalé de 0.92 eV vers les plus faibles énergies. La région du pré-seuil (encart (b) de la figure 2) montre des variations plus importantes : deux structures α et β sont communes aux deux zones et une troisième structure γ est uniquement observée sur le spectre de la périphérie du grain. Ces changements (décalage de *c* et apparition de la structure γ) sont par ailleurs observés quand la teneur en Cr augmente le long de la solution solide ZnAl_{2-x}Cr_xO₄ (Verger et al. 2016). La phase en périphérie est donc constituée d'un spinelle de même structure que le pigment initial, mais avec une teneur en chrome plus importante, ce qui est confirmé par analyse Rietveld.

La présence de cette phase enrichie en chrome explique le changement de couleur du décor. En effet, la couleur des spinelles varie avec la teneur en chrome le long de la solution solide ZnAl_{2-x}Cr_xO₄. La teinte rose commence par s'intensifier, puis une nuance marron apparait pour $x=1$ jusqu'à la zincochromite, verte, ZnCr₂O₄. L'environnement local autour de Cr (distances Cr-O et/ou coordinence) est faiblement affecté dans la solution solide, comme montré par des calculs DFT (Density Functional theory) des spectres XANES (Verger et al. 2016). Au contraire, ces calculs suggèrent que la proximité de seconds voisins Cr modifie le champ cristallin de Cr et donc la couleur des spinelles. L'analyse des spectres XANES révèle ainsi l'évolution de l'environnement du chrome indiquant un double mécanisme de dissolution puis de stabilisation d'un nouveau spinelle enrichi en chrome, conduisant à une couleur différente.

L'enrichissement en Cr de la phase spinelle est en fait le résultat de la diminution de la teneur en Al et Zn qui diffusent depuis le spinelle vers le verre (Verger et al., 2017). En modifiant la composition du pigment et en ajoutant du ZnO au composant incolore, la cristallisation et la stabilisation de la phase spinelle a pu être obtenue permettant l'utilisation du rose dans cette palette de décor. La compréhension du mécanisme d'altération illustre ainsi l'impact direct de ces recherches sur les procédés.

L'empirisme avait consacré certaines utilisations bien particulières dans des conditions très contraintes en terme cinétique et thermodynamique ou de compositions. L'étude de ces phénomènes dans leurs réussites et leurs limites permet de mieux comprendre à la fois les conditions historiques de productions mais aussi et surtout de proposer de nouvelles voies au regard des possibilités apportées par les outils de la science contemporaine.

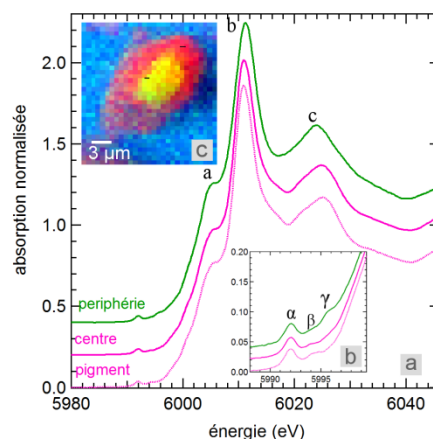


Figure 2 : Analyse par spectroscopie d'absorption des rayons X du décor de porcelaine. (A) Spectres XANES au seuil K du Cr du pigment de départ (rose pointillé), d'une zone au centre de grain (rose) et d'une zone en périphérie (vert). (B) Zoom sur la région du pré-seuil. (C) Cartographie de fluorescence des rayons X des principaux éléments : Al (vert), Si (bleu) et Cr (rouge). Les rectangles noirs représentent les points d'analyses XANES et leur taille correspond à la résolution spatiale du faisceau de rayons X.

Encadré : Le chrome et de la synthèse des pigments à la Manufacture de Sèvres

La finesse et les couleurs des décors des porcelaines de la Manufacture de Sèvres concourent à faire sa renommée depuis sa création en 1740. Toutes les étapes de la production des porcelaines sont menées au sein de la manufacture. Plus particulièrement, le laboratoire est en charge de la synthèse des pigments.

L'élément chrome a été découvert en 1797 par Nicolas Louis Vauquelin, et introduit seulement quelques années plus tard dans les procédés de la manufacture par Alexandre Brongniard.

Au cours du 19^{ème} siècle, les recherches à la manufacture sur la synthèse des minéraux s'intensifient afin d'obtenir des poudres colorées pour les décors de porcelaine, amenant Jacques-Joseph Ebelmen à découvrir la croissance cristalline par la méthode des flux en 1847. Les minéraux composés de chrome, dont principalement les spinelles, font l'objet d'un intérêt particulier, en raison de la riche palette de couleurs qu'ils offrent (Figure E1).



Figure E1 : Exemple de palette de décors de la manufacture de Sèvres.

Références :

- M. Cotte *et al.*, “The ID21 X-ray and infrared microscopy beamline at the ESRF: status and recent applications to artistic materials”, *J. Anal. At. Spectrom.* **32** (2017) 477–493.
- L. Verger *et al.*, “Spectroscopic properties of Cr³⁺ in the spinel solid solution ZnAl_{2-x}Cr_xO₄”, *Physics and Chemistry of Minerals* **43** (2016) 33–42.
- L. Verger *et al.*, “Interaction between Cr-bearing pigments and transparent glaze: A transmission electron microscopy study”, *Journal of Non-Crystalline Solids* **459** (2017) 184–191.