



HAL
open science

Les peintures à effet

Patrick Callet, Yann Tabouret, Thomas Muller

► **To cite this version:**

Patrick Callet, Yann Tabouret, Thomas Muller. Les peintures à effet. Ecole de printemps 2001 sur la couleur des matériaux, Mar 2001, Roussillon, France. hal-02932414

HAL Id: hal-02932414

<https://hal.science/hal-02932414>

Submitted on 10 Sep 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.

Les peintures à effet

Patrick Callet†

Thomas Müller‡

Yann Tabouret‡

† *Centre Français de la Couleur*
Laboratoire Productique Logistique – Ecole Centrale Paris
Grande voie des Vignes–92290 Châtenay-Malabry - France
callet@pl.ecp.fr http://virtual.pl.ecp.fr/~callet

‡ *PSA-Peugeot Citroën, DRIA 92000 Vélizy - France*
LIGIM, Université Claude Bernard, 69000 Lyon, France

Résumé

Les "peintures à effet" se définissent plus par opposition aux peintures opaques classiques que par leurs propriétés spécifiques. Il faut entendre par "effet" la production de sensations visuelles que les seules coordonnées chromatiques ne peuvent décrire car les phénomènes en jeu relèvent de variations spectrales et angulaires simultanées des fonctions de réflexion. Ces peintures sont souvent appelées "métallisées" ou "nacrées" suivant qu'elles contiennent des pigments métalliques ou diélectriques. Nous présenterons l'intérêt industriel d'une recherche sur la compréhension des phénomènes optiques en jeu et leur simulation numérique comme élément d'aide à la décision répondant à plusieurs critères (du marketing au style notamment). L'apparence visuelle des peintures à effet sera exposée à partir des propriétés physiques et notamment optiques des différents ingrédients qui les constituent. Nous décrirons les différentes sortes de pigments et les liants usuellement employés, leurs caractéristiques optiques (matière sèche). Les cas de réflexion métallique ou diélectrique diffèrent notablement par le taux de polarisation de la lumière réfléchi par une interface ; ainsi, lorsque les milieux de suspension et les pigments sont de nature différente les effets de la variation de polarisation ne peuvent être négligés. Quelques éléments de modèles seront présentés pour décrire les pigments micacés à couches d'oxydes métalliques des peintures nacrées et les pigments d'aluminium des peintures métallisées. Une description rapide des systèmes multicouches sera alors abordée. Mais la seule explication physique ne suffit pas - les modèles présentés le montreront plus par leurs insuffisances que par leurs qualités - car la sensation de brillant et celle d'iridescence dépendant toutes deux fortement des angles d'observation et des conditions d'éclairage impliquent la formation d'images nettement différentes pour chaque œil. La vision binoculaire est ainsi indispensable pour rendre compte des phénomènes et restituer les sensations simulées. La simulation pour être valide doit être confrontée à l'expérimentation ; nous montrons comment restituer sur écran l'aspect de peintures à effet à partir de mesures denses de BRDF (Bidirectional Reflectance Distribution Function) obtenues à l'aide d'un gonio-spectrophotomètre très rapide.

Mots-clés et expressions

Peintures à effet ; pigments nacrés ; pigments métallisés ; bulles de savon ; synthèse d'images ; photoréalisme ; optique ; couches minces ; polarisation ; empilements multicouche ; tensio-actif ; tracé de rayons ; électromagnétisme ; pigments lamellaires ; vernis ; composites ; observateur colorimétrique.

1 Introduction

Le choix et l'élaboration d'une peinture pour un nouveau modèle de véhicule sont des phases critiques dans le processus de conception. Les dernières décennies ont apporté d'importantes évolutions dans la gamme des effets applicables à une teinte. Si bien que la forme et l'effet optique sont maintenant fortement liés dans leurs contributions à l'aspect final du véhicule. Pourtant, l'évaluation des teintes sur la forme n'est abordée que très tard dans le processus de conception. Il n'est possible de juger de l'effet que lorsqu'un premier prototype est réalisé, c'est à dire, que la forme générale du véhicule est déjà bien définie. Chaque étape dans le processus de choix d'une teinte est alors délicate car, étant faite sur des témoins normalisés (plans ou hémisphériques), elle ne tient pas compte de la géométrie du véhicule. Il s'ensuit que ces phases de décision sont longues et les échanges, basés sur des supports visuels, incomplets. Lorsque la teinte définitive est enfin choisie, une autre difficulté survient, son industrialisation. La composition de la peinture, pour une fabrication industrielle est alors difficile à définir à partir des expérimentations du style. Suite à ces constatations, PSA a engagé un programme de recherche sur la simulation des teintes à effet. L'idée étant de s'appuyer sur les modélisations numériques de véhicules (maintenant bien maîtrisées) pour appliquer des "peintures virtuelles". La maquette numérique devient alors support au design de la teinte. Notre contrainte est alors de parvenir à représenter la teinte et ses effets sous forme numérique, en la mesurant ou en définissant des outils de modélisation : "CAO de la Couleur". Cette approche implique un "Photo-réalisme" de l'image, c'est-à-dire la capacité de simuler les interactions entre la lumière et la matière dans une scène virtuelle, et par voie de conséquence la simulation des matériaux non-homogènes comme les peintures métallisées (présence d'inclusions, les paillettes d'aluminium le plus souvent). C'est un problème difficile qui n'a pas encore de solution complète, en particulier à cause de la structure très complexe des peintures à effet. Dans un premier temps il a donc été décidé de développer un axe de recherche sur la simulation d'éclairage de ce type de matériaux et de se munir des compétences liées aux supports de visualisation et aux mesures des propriétés des matériaux multicouches. Nous nous intéressons maintenant plus particulièrement à l'origine de la couleur dans les peintures à effet, pour, à terme, pouvoir modéliser et "pré-voir" la teinte et l'effet d'une peinture à partir de sa composition.

2 Historique des recherches sur l'effet nacré

La première utilisation, connue, des pigments eu lieu dans l'art pariétal (60 000 av. J.C.). Les peintures rupestres sont habituellement à base de terres contenant de l'oxyde de fer (jaune, ocre, brun ou rouge), plus tard à base de suie¹ ou de métaux. Les extraits végétaux colorants (*isatis tinctoria*, pastel) et les extraits animaux (*kermès*, pourpre) apparurent autour de 2000 ans avant J.C. Le maquillage lui-même, existe depuis des millénaires (Chine, Egypte). Les poudres contenant du bismuth étaient déjà utilisées par les anciennes civilisations. Les cosmétiques pouvaient produire des effets iridescents (les khôls, galène broyée et chauffée) et pouvaient contenir, pour les plus précieux, de l'or ou de l'argent. L'industrie moderne des pigments commence au XVIIIème siècle avec la découverte du bleu de Prusse, du bleu de cobalt. La naissance de l'industrie des teintures et pigments marque aussi le début de l'industrie chimique. La chronologie plus thématique de l'effet nacré est alors :

- Les premiers effets nacrés synthétiques sont décrits par Johann Christian Wiegler dans "Handbook of General Chemistry" et sont attribués au français Jaquin (1656). Il aurait fabriqué les premières fausses perles en collant des écailles de poisson blanc sur des petites sphères d'albâtre, de cire ou de verre.
- 1716, Réaumur décrit l'effet nacré obtenu par une suspension composée d'écailles de poisson et

- de colle (de poisson) injectées dans de petites sphères de verre.
- Au début du XXe siècle on fabrique déjà des fausses perles de façon industrielle à partir de guanine cristalline produite à partir d'écailles de poisson. L'essence d'orient est une préparation à base d'écailles d'ablette ou de hareng.
- Dès 1920 on utilise le chlorure mercureux puis le phosphate de plomb pour la fabrication des boutons en galalithe (matière plastique dérivée de la caséine extraite du lait de vache).
- Entre 1920 et 1950 des efforts importants sont faits par les industries chimiques (en particulier à Paris) pour trouver une alternative aux matières premières naturelles coûteuses. Une solution est trouvée dans les plastiques.
- En 1930 est mis au point d'un carbonate basique de plomb, lamellaire utilisé dans les matières plastiques dès 1950 et pour la première fois sur carrosserie automobiles.
- Linton dépose en 1963 un brevet qui décrit les pigments à couche continue de dioxyde de titane puis d'oxydes métalliques. Cette technique permet de proposer des aspects nacrés pour tous types d'applications. Nous nous attarderons principalement sur ce type de pigments appliqués aux peintures automobiles.
- De nos jours apparaissent de nouveaux produits exploitant les propriétés optiques des couches minces. Les oxydes métalliques sont déposés sur des paillettes synthétiques permettant des effets totalement nouveaux ; ce sont là, les peintures dites « à effet ».

Les informations que nous avons trouvées tant sur les usages que sur la nature des matériaux utilisés pour produire un effet nacré ou métalisé sont principalement extraites du livre de Jean Petit, Jacques Roire et Henri Valot[14].

3 La peinture

3.1 Aspect visuel

Historiquement les véhicules automobiles étaient couverts de peintures opaques, dont le rôle principal était d'offrir une protection contre la corrosion. Il existe, à présent, une grande gamme de peintures dont l'effet est aussi décoratif. Ainsi on a d'abord vu apparaître les peintures métallisées ajoutant une sensation de profondeur à la teinte. Quelques micromètres suffisent à augmenter la sensation de volume et à rehausser l'apparence des formes. Lorsque les paillettes d'aluminium sont d'une taille suffisamment grande un effet de scintillement devient observable. Par la suite, avec l'évolution de l'industrie chimique on a vu apparaître des effets nacrés se rapprochant des sensations visuelles produites par les perles naturelles ou de culture. Ces nacres synthétiques permettent aussi d'augmenter la saturation des teintes et d'obtenir des peintures à variation de teintes ("flip-flop" ou "color flop") suivant l'angle d'observation. Il est maintenant possible de réaliser des peintures à "flip-flop" multiples pouvant parcourir toutes les couleurs de l'arc-en-ciel. L'aspect sensoriel de notre démarche est une préoccupation première. En effet, un grand nombre de sensations visuelles sont produites par une peinture automobile : brillant, scintillement, iridescence, etc. L'outil informatique étant limité (espace colorimétrique du support d'affichage réduit, discrétisation) nous nous attardons plus à reproduire la sensation du réel que le réel lui même (!).

3.2 Structure

Les peintures automobiles sont constituées de plusieurs couches appliquées successivement ; ce processus est décrit sur la figure jointe Figure (1). L'apprêt est une couche parfaitement opaque. Cela signifie que seul l'apprêt et la finition participent à l'aspect visuel du revêtement. A proprement parler

cet ensemble optique est un système macroscopique multicouche dont les ingrédients eux-mêmes sont, pour partie, également des systèmes multicouches mais d'échelle différente. Entre le support nu, tôle d'acier ou fibres de résine, s'empilent ainsi, l'une sur l'autre, plusieurs couches successives.

3.2.1 L'apprêt

L'apprêt est un matériau généralement neutre et diffusant. Il n'est pas destiné à contribuer à l'aspect coloré de la peinture. En effet, la finition est sélectionnée de façon à être couvrante. Pourtant, si l'on observe une même couche de finition en transparence sur une plaque de verre on constate que celle-ci n'est pas opaque. Cela signifie que la lumière parvient jusqu'à l'apprêt et, par voie de conséquence, que l'apprêt participe, au moins indirectement, à l'aspect coloré final. Cette influence du fond est montrée sur la Figure (2). De plus, on constate que parfois il est coloré par des pigments ne diffusant que dans la teinte de la couche de finition de façon à réduire au maximum l'épaisseur de cette dernière. C'est une façon "tricher" sur le pouvoir couvrant de la peinture. Là encore, l'effet produit par la peinture va être modifié. Ceci est très schématiquement montré sur la Figure (3).

3.2.2 La finition

La finition est généralement constituée de deux couches : la base et le vernis. La base est le support principal de la couleur. Elle se compose d'un mélange de liant et de pigments. Le liant est une résine (polymère) nitro-cellulosique non-colorée. Sa principale utilité est de retenir les pigments, et lors de l'application de les répartir uniformément. La teinte et l'effet recherchés sont produits par les pigments. Ce sont des matières colorantes, au sens large, qui ne sont pas solubles dans leur milieu de suspension contrairement aux colorants. Les colorants ne sont pas utilisés pour les peintures automobiles car ils ne sont pas retenus par le liant, ils ont tendance à migrer dans la matrice du polymère. Les pigments peuvent être organiques (phtalocyanines, azométhines, etc.) ou minéraux; une courte présentation est donnée en Figure (4). Certains pigments à effets sont des pigments multicouches, ils engendrent des couleurs par un mécanisme d'interférence. En particulier on peut citer les paillettes de mica (diélectriques) couvertes de couches d'oxydes métalliques (dioxyde de titane, oxyde de fer, de chrome, etc.). Un classement synoptique est donnée en Figure (5). Lorsque le pigment est incorporé au liant, on lui associe un agent mouillant (Figure 7) et dispersant ou un traitement de surface de façon à éviter la formation d'agrégats (Figure 9) de pigments et de profiter au maximum de leur effet sur la teinte. Les agrégats s'agglomèrent et cette tendance est réduite autant que possible.

4 Origine de la couleur

Lorsque la lumière pénètre dans une peinture automobile elle traverse les multiples couches constitutives. Le vernis se comporte comme une surface transparente incolore qui réfléchit une partie de la lumière principalement dans la direction spéculaire. L'état de surface contribue alors grandement à la netteté des reflets, par la rugosité optique (à l'échelle de la longueur d'onde) de l'interface avec le milieu externe et par l'ondulation même du vernis (à l'échelle du μm et du mm).

À l'interface entre le vernis et le liant, il y a réfraction.

4.1 Origine de la couleur des pigments à effets nacrés

L'explication de la couleur pour des pigments à effets trouve son origine dans les phénomènes d'interférence de couches minces. La majorité des pigments nacrés utilisés dans l'industrie automobile

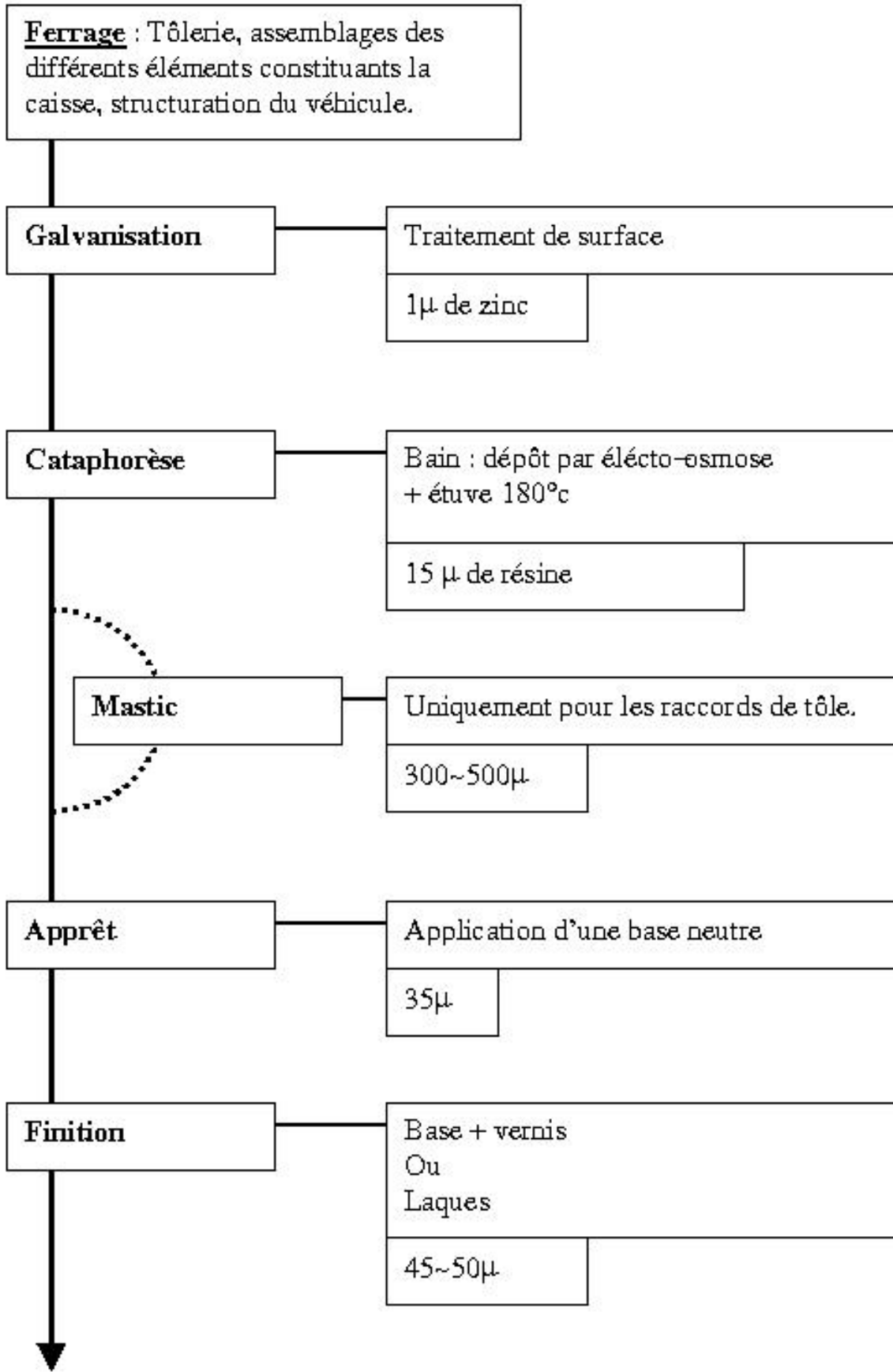


FIG. 1 – Les phases successives de traitement appliquées au support à peindre

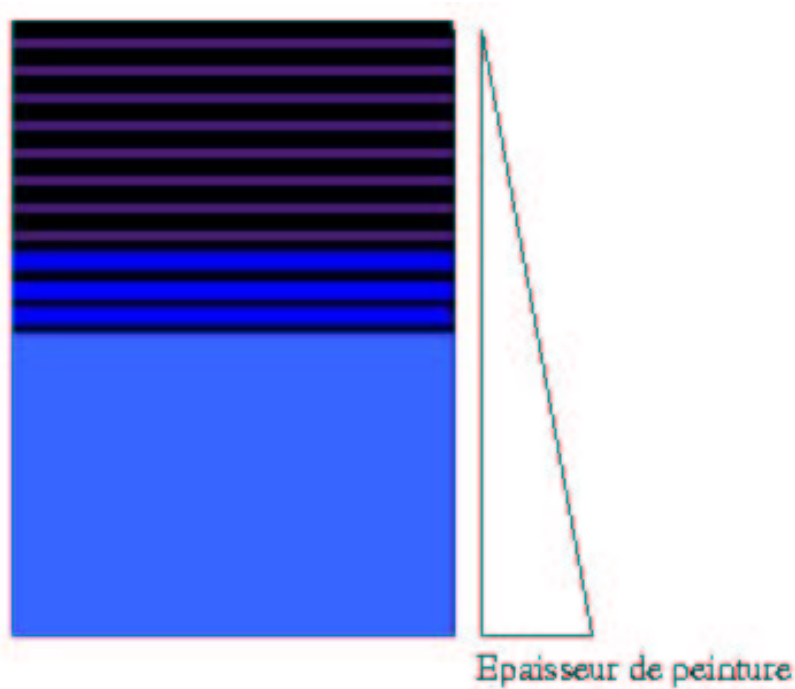


FIG. 2 – Le pouvoir couvrant. Vue de dessus d’une plaque rayée en noir et blanc puis recouverte d’une couche de peinture d’épaisseur décroissante.

sont, nous l’avons vu constitués de paillettes de mica recouvertes d’oxydes métalliques. Pour bien comprendre le phénomène et surtout pour bâtir un modèle utilisable en termes de rapidité de calcul et de précision, nous un objet très simple à reproduire et observer (pas toujours), très riche en informations : la bulle de savon.

5 Le film de savon

Tout le monde a fait tôt ou tard des bulles de savon et en a observé les irisations. Les films minces d’eau savonneuse ont été utilisés (le sont-ils encore ?) le plus souvent et particulièrement en architecture pour la représentation des surfaces minimales¹. C’est l’architecte allemand néo-productiviste Frei Otto qui, dans la période 1955-63, s’est illustré par les formes audacieuses rendues possibles à l’aide de photographies fournissant les différentes vues des surfaces tendues sur des structures filaires tandis que des tissus assemblés formeraient une surface tendue approximation de la surface d’eau savonneuse. Si la forme fut particulièrement étudiée, l’aspect optique a fait l’objet de bien moins de travaux. Le grand physicien belge Joseph Plateau (1801-1883) à qui l’on doit de nombreux travaux sur la vision² s’intéressa à ces objets fragiles pour en extraire quelques lois de comportement concernant en particulier les conditions de raccord des films d’eau savonneuse (angles entre lignes et entre plans).

¹Nous pouvons donner une définition de la notion de surface minimale en énonçant : Une surface est dite minimale lorsque la somme algébrique en tout point de ses courbures géodésiques est nulle.

²Notamment sur la persistance rétinienne, un dispositif de 1832 pour l’étude des lois de la vision : le *phenakistiscope*, sorte de stroboscope cadencant des images au rythme de 16 par seconde.

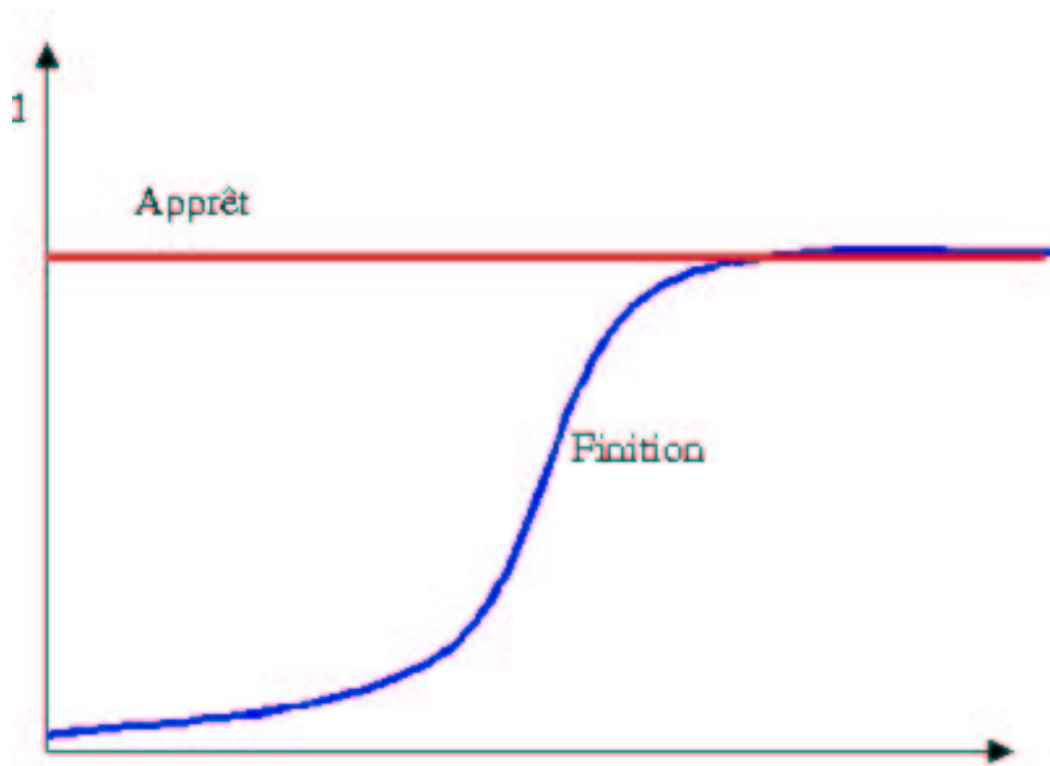


FIG. 3 – Apprêt gris (influence minimale).

On compte toutefois quelques représentations picturales de bulles d'eau savonneuse. Ce qui nous préoccupera ici sera l'aspect optique des films d'eau savonneuse en tant que système interférentiel. Nous verrons qu'il sera utile de tenir compte des effets de la pesanteur pour interpréter les relations entre couleur et épaisseur locale d'un film. Une bulle de savon en apesanteur serait-elle si joliment colorée que celles que nous voyons sur Terre? Nous examinerons brièvement la structure d'un film d'eau savonneuse placé dans des conditions spécifiques, faciles (ou presque!) à reproduire.

5.1 L'eau savonneuse

L'eau savonneuse contient majoritairement des molécules d'eau et un agent tensio-actif, c'est-à-dire capable de réduire la tension superficielle des films minces. Les molécules de l'agent tensio-actif que nous appellerons souvent "savon", tout simplement, possèdent deux extrémités ayant des affinités pour l'eau, complètement contraires, comme indiqué sur la figure(10). Ainsi, la "tête" hydrophile est, elle, dirigée vers l'intérieur du film liquide tandis que la "queue" hydrophobe se hérissé à l'opposé. Il est plus facile d'observer une bulle statique qu'une bulle pendant son vol atmosphérique où les turbulences de l'air permettent d'observer des mouvements de liquide à grande vitesse et des colorations fugitives. Nous avons représenté une vue en coupe très schématique d'une "demi-bulle" d'eau savonneuse en atmosphère calme en figure (11). Le spectacle est plus étonnant lorsqu'on met en scène la régularité et la symétrie qu'imposent la pesanteur. La bulle éclatera sous l'action conjuguée de deux causes : l'évaporation qui réduira l'épaisseur du film de manière uniforme et la pesanteur qui agira de même mais en amincissant dramatiquement la calotte supérieure. Pour observer la formation des anneaux

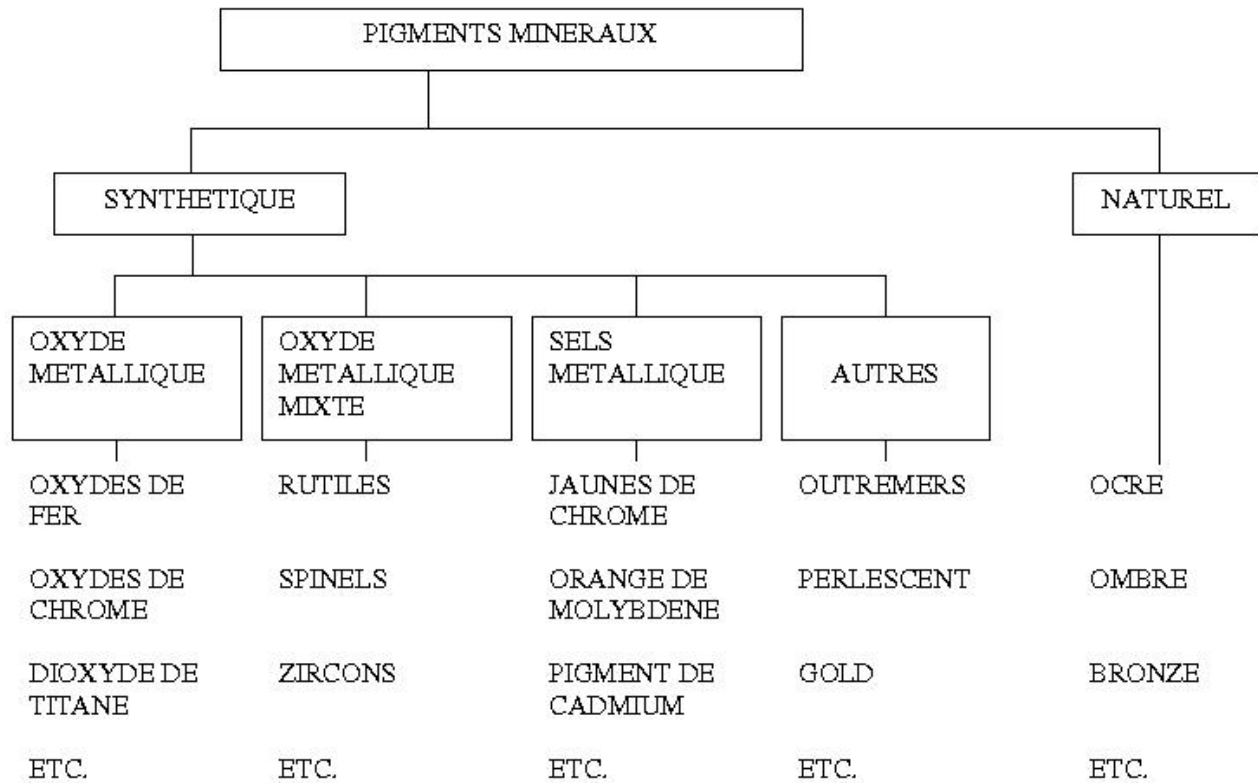


FIG. 4 – Pigments synthétiques et minéraux.

interférentiels régulièrement empilés sur l'hémisphère, il faut éviter tout mouvement de l'air dans le voisinage du film et éviter de respirer trop près. L'observation en apnée est donc préférable. La prise de vue photographique nécessitera un éclairage orthotrope à l'aide d'une source froide afin d'éviter tout mouvement convectif et réduire la vitesse d'évaporation. Ces effets chromatiques où apparaissent des couleurs spectrales de grande pureté mais de faible intensité sont localisées dans une région de l'hémisphère où les couleurs achromatiques de la calotte supérieure passent du "noir" au blanc dans la région "déshydratée", dont la limite est définie par ce bourrelet. Le célèbre physicien anglais Willam Henry Bragg a observé et décrit ce phénomène vers 1947. Nous joignons une photographie Figure(12) d'une de ces demi-bulles si délicates à manufacturer.

6 Les matériaux des peintures à effet

Comme les précédents alinéas l'ont montré, les couleurs interférentielles apparaissant dans les films minces d'eau savonneuse, vont nous servir de système générateur d'un modèle de pigments à couche. Il est bon de retenir que l'apparence visuelle des films minces dépend à la fois de la nature des substances en présence, de la façon dont elles sont disposées (il faut une interface), des épaisseurs des différentes zones, de l'ordre des dépôts et également des nombreuses hétérogénéités des différentes surfaces.

6.1 Forme, nature et dimensions

Naturellement il est nécessaire de distinguer les phases continues des phases discontinues. Les phases continues sont apportées par les ingrédients liquides, liants et diluants. Il nous préoccupera plus particulièrement en ce qui concerne ces constituants de connaître leurs constantes optiques en phase solide, c-à-d. pour la matière sèche. Le tableau ci-après indique les valeurs des indices de réfraction pour la raie D du sodium ($\lambda = 589.3nm$) telles qu'on les peut trouver dans la littérature scientifique usuelle. Pour les matières transparentes, couramment utilisées (sauf les métaux notamment), on peut éventuellement se passer de l'usage d'une loi de dispersion de l'indice de réfraction.

Quelques indices de réfraction de matériaux courants	
Nom du composé	Indice (réel)
Vide ou air	1.0
Eau	1.33
Polymères	1.4 - 1.6
Mica	1.6
Ecaille de poisson	1.85
PbCO ₃	2.1
BiOCl	2.15
TiO ₂ (anatase)	2.5
TiO ₂ (rutile)	2.7
Fe ₂ O ₃	2.9

6.1.1 les pigments et les charges

Les peintures à effet incorporent des pigments de propriétés très variables tant par leur nature que par le procédé d'obtention et la structure. Les pigments lamellaires sont des systèmes multicouches que l'on peut représenter comme des empilements multicouches diélectriques ou métalliques ou une combinaison des deux. Si les pigments métalliques à paillettes d'aluminium couchées sont les plus fréquents, il en est une variété opaque permettant un effet angulaire assez spectaculaire dénommé "color flop". La structure type d'un de ces pigments est indiquée sur la figure 13. Pour calculer les propriétés gonio-spectrophotométriques de ces pigments nous avons besoin des indices de réfraction réels ou complexes des différents ingrédients de la peinture parce que la connaissance du spectre de réflexion pour l'incidence normale n'est pas pertinente (elle n'est même jamais suffisante même pour les peintures opaques). La notation qui est la nôtre est empruntée à Max Born, ainsi : $\hat{n}(\lambda) = n(\lambda) [1 + i\kappa(\lambda)]$ où $n(\lambda)$ désigne la partie réel de l'indice et $\kappa(\lambda)$ la partie imaginaire. Habituellement la quantité $n(\lambda)\kappa(\lambda)$ est appelée *indice d'extinction*. Pour la couche diélectrique symétrique de la figure 13 et dans le cas d'un dépôt de fluorure de magnésium, nous utilisons une formule de dispersion de l'indice de réfraction ; elle est indiquée ci-dessous à l'aide des indices *ordinaire et extraordinaire* car c'est un corps biréfringent.

$$n_{co} = 1.36957 + \frac{3.5821 \cdot 10^{-3}}{\lambda - 0.14925} \qquad n_{ce} = 1.381 + \frac{3.7415 \cdot 10^{-3}}{\lambda - 0.14947}$$

Dans la mesure où, dans ce cas, l'orientation cristallographique des dépôts sur les paillettes est inconnue (!) nous utilisons un indice de réfraction moyen $\bar{n} = \frac{n_{co} + 2n_{ce}}{3}$. Pour le mica, la principale provenance est celle des minéraux :

1. *muscovite* $\text{K}_2\text{Al}_4[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20}](\text{OH}, \text{F})_4$
dont l'indice de réfraction pour la raie D du sodium D est donné par :
 $n_\alpha = 1.552 - 1.578$ $n_\beta = 1.582 - 1.615$ $n_\gamma = 1.587 - 1.617$

2. *paragonite* $\text{Na}_2\text{Al}_4[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20}](\text{OH})_4$
avec un indice pour la raie D du sodium :
 $n_\alpha = 1.564 - 1.580$ $n_\beta = 1.594 - 1.609$ $n_\gamma = 1.600 - 1.609$

Ces deux substances cristallines sont des milieux biaxes transparents en fines lamelles, de sorte que toute absorption y est négligée et que seul un indice réel sera utilisé. On calcule, pour les mêmes raisons que précédemment un indice de réfraction moyen, $\bar{n} = \frac{n_\alpha + n_\beta + n_\gamma}{3}$. Pour l'oxyde de fer Fe_2O_3 utilisé en couche mince nous tiendrons compte de l'absorption à l'aide des données malheureusement trop pauvres, à notre disposition. Nous indiquons ci-dessous les valeurs en notre possession pour les métaux purs. On remarquera qu'entre l'aluminium et le chrome les indices d'extinction sont dans un rapport de 4 à 1 en moyenne dans le domaine visible.

Aluminium				
eV	λ (nm)	n	κ	R ($\theta = 0$)
1.50	826.5	2.745	3.027	0.868
1.60	774.9	2.625	3.275	0.879
1.70	729.3	2.143	4.000	0.897
1.80	688.8	1.741	4.713	0.907
1.90	652.5	1.488	5.256	0.912
2.00	619.9	1.304	5.735	0.915
2.20	563.5	1.018	6.725	0.920
2.40	516.6	0.826	7.607	0.923
2.60	476.8	0.695	8.345	0.924
2.80	442.8	0.598	9.005	0.924
3.00	413.3	0.523	9.606	0.924
3.20	387.4	0.460	10.235	0.924
3.40	364.6	0.407	10.875	0.924
3.60	344.4	0.363	11.499	0.925
3.80	326.3	0.326	12.104	0.925
4.00	310.0	0.294	12.721	0.925
4.20	295.2	0.267	13.303	0.925

Chrome				
eV	λ (nm)	n	κ	R ($\theta = 0$)
1.46	849.2	4.310	1.002	0.632
1.77	700.5	3.840	1.138	0.639
2.00	619.9	3.480	1.253	0.644
2.20	563.5	3.180	1.387	0.656
2.40	516.6	2.750	1.622	0.677
2.60	476.8	2.220	1.964	0.698
2.80	442.8	1.800	2.256	0.703
3.00	413.3	1.540	2.409	0.695
3.20	387.4	1.440	2.361	0.670
3.40	364.6	1.390	2.331	0.657
3.60	344.4	1.260	2.476	0.661
3.80	326.3	1.120	2.634	0.660
4.00	310.0	1.020	2.706	0.651
4.20	295.2	0.940	2.745	0.639

Comparaisons des réflectances de l'aluminium et du chrome				
	Aluminium Al		Chrome Cr	
Angle	$ R_{\parallel} $	$ R_{\perp} $	$ R_{\parallel} $	$ R_{\perp} $
$\lambda = 631.4$ nm (rouge)				
0°	0.913549	0.913549	0.642797	0.642797
70°	0.879979	0.969759	0.532973	0.860598
82°	0.781660	0.987590	0.292136	0.940783
$\lambda = 456.4$ nm (bleu)				
0°	0.923941	0.923941	0.700352	0.700352
70°	0.928221	0.974919	0.677809	0.892138
82°	0.741591	0.989215	0.280155	0.952452

7 Les principaux effets optiques

Parmi tous les effets optiques présents nous nous intéresserons aux principaux effets responsables du comportement optique à forte dépendance angulaire comme la polarisation, la réflexion et la transmission d'un système interférentiel. La diffusion par les bords des paillettes ne sera pas incluse, les effets de superposition ou de recouvrement des pigments ne seront pas non plus envisagés.

7.1 La réflexion de la lumière par un milieu stratifié idéal

Avant de tenter d'approcher une description assez réaliste des différentes couches matérielles formant la peinture pour carrosserie nous allons examiner le comportement d'un système multicouche pouvu d'interfaces planes (à l'échelle de la longueur d'onde). La description des propriétés des empilements ainsi réalisée pourra servir à la fois à l'échelle des pigments lamellaires et aussi à l'échelle de l'ensemble stratifié proprement dit. Formulé ainsi, une modélisation et un calcul utilisant une approche récursive deviennent envisageables.

7.2 Les états de polarisation de la lumière réfléchie et transmise

Il est nécessaire de tenir compte des effets de la polarisation de la lumière incidente en chaque partie du matériau. En effet, nous avons besoin de visualiser les matériaux composites que constituent les peintures à effet sous un angle d'observation quelconque. Nous montrons brièvement l'importance de ce phénomène en ce qu'il permet de bien discerner la réflexion sur un matériau diélectrique ou sur un matériau métallique. Cette influence de l'état de polarisation de la lumière réfléchie n'est nullement négligeable. Elle est même utilisée en visualisation stéréoscopique sur les écrans à revêtement métallique (aluminium) où les images projetées concernant chaque œil ont des polarisations orthogonales. Sur un écran diffusant classique la dépolarisation serait si forte que l'effet stéréoscopique ne serait pas perceptible. Dans les peintures métallisées, les matériaux diélectriques et métalliques sont simultanément présents et la lumière atteignant les pigments métalliques traverse les matériaux diélectriques (vernis, liant) sous de très variables incidences. Pour les milieux absorbants, comme les

métaux, le même formalisme mathématique est utilisé pour obtenir l'expression des formules de Fresnel lorsque l'indice de réfraction est un nombre complexe. Ainsi, l'angle de réfraction sera aussi un nombre complexe et ses fonctions trigonométriques également. En réalité cela traduit l'apparition d'un phénomène dissipatif dans les tout premiers plans atomiques de ces matériaux métalliques. Ce formalisme est classique en optique[2] et nous le rappelons ici pour préciser nos notations. Les indices \parallel et \perp affecteront les grandeurs comme le champ électrique d'une onde électromagnétique pour préciser son état de polarisation défini par rapport au plan d'incidence.

$$r_{\perp} = -\frac{\sin(\theta_i - \theta_t)}{\sin(\theta_i + \theta_t)} \quad r_{\parallel} = \frac{\tan(\theta_i - \theta_t)}{\tan(\theta_i + \theta_t)} \quad (1)$$

où θ_i et θ_t sont les angles d'incidence et de réfraction. Soit α_i et α_r les angles de polarisation du rayonnement incident et du rayonnement réfléchi respectivement. Pour la lumière réfléchie, la variation de polarisation est alors donnée par :

$$\tan \alpha_r = -\frac{\cos(\theta_i - \theta_t)}{\cos(\theta_i + \theta_t)} \tan \alpha_i \quad (2)$$

A l'aide de l'équation(1) et de (2), nous arrivons à :

$$\tan \alpha_r = -\frac{r_{\perp}}{r_{\parallel}} \tan \alpha_i = P \exp(-i\Delta) \tan \alpha_i \quad (3)$$

où P donne le rapport des valeurs absolues de chaque coefficient de réflexion et Δ désigne la différence de phase des rayons réfléchis.

7.3 Du mesurage spectral aux constantes optiques

L'ellipsométrie spectroscopique est fondée sur l'exploitation des relations précédentes. Fixant l'angle d'incidence d'un faisceau collimaté de polarisation déterminée, la variation de la longueur d'onde de la lumière incidente conduira à la détermination des deux inconnues de notre problème. Les mesurages effectués ainsi sur des échantillons massifs ou sur des systèmes multicouches sont délicats et dépendent de l'état de surface des échantillons. Lorsque nous admettons que l'échantillon est suffisamment lisse et débarassé de toute couche d'oxyde ou de dépôt superficiels, les acquisitions permettent d'exploiter pleinement les relations suivantes, puisque $\tan \psi = P$ et, en utilisant l'équation (3) d'où on extraira les constantes optiques :

$$\Re(\hat{n}^2) = n^2(1 - \kappa^2) = \sin^2 \theta_i \left\{ 1 + \frac{\tan^2 \theta_i (\cos^2 2\psi - \sin^2 2\psi \sin^2 \Delta)}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2} \right\} \quad (4)$$

$$\Im(\hat{n}^2) = 2n^2 \kappa = \frac{\sin^2 \theta_i \tan^2 \theta_i \sin 4\psi \sin \Delta}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2} \quad (5)$$

Inversement, la connaissance des constantes optiques pour un matériau donné peut être mise à contribution pour déterminer la rugosité surfacique de l'échantillon. Dans les deux cas, détermination des constantes optiques ou rugosité, ces informations nous seront très utiles. Les manipulations sont tout de même délicates à effectuer. En faisant intervenir l'angle d'incidence notamment, sous des valeurs élevées, proches de l'angle de Brewster qui dépend de la conductivité de l'échantillon (pour les métaux il est compris entre 65 et 85°) on augmente la précision des mesures. Dans nos applications les calculs

d'éclairement pour toutes les incidences possibles sont primordiaux. Il y a donc nécessité de "transporter" entre éléments de surface d'une modélisation géométrique les états de polarisation de la lumière. Le tracé de rayons doit être spectral et polarisé pour rendre compte des ces effets imbriqués impliquant à la fois métaux et diélectriques dans une structure composite.

8 Conclusion

Bien qu'il existe des moyens et des méthodes scientifiques pour déterminer les caractéristiques optiques des surfaces, elles ne nous sont que de peu d'aide dès lors que des phénomènes interférentiels sont présents (il est donc inenvisageable d'avoir un indice de réfraction effectif par exemple). Il est donc indispensable de savoir décrire tout les matériaux en présence, leur comportement optique, les dimensions caractéristiques des pigments, leur disposition, etc. Cette complexité ne peut être abordée que dans une pratique pluridisciplinaire où tous les ingrédients de la peinture et ceux de nos modèles doivent encore être affinés, car nous ne sommes qu'au début d'une recherche portant sur les matériaux et sur leur aspect tel qu'on peut le restituer raisonnablement sur écran d'ordinateur.

Références

- [1] Piotr BECKMANN and André SPIZZICCHINO. *The Scattering of Electromagnetic Waves from Rough Surfaces*. Pergamon Press, London, 1963.
- [2] Max BORN and Emile WOLF. *Principles of Optics—Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light—*. Pergamon Press, Oxford, 1975.
- [3] Patrick CALLET. *Couleur-lumière, couleur matière*. Diderot Multimédia, Paris, 1998. 320p., cédérom d'images inclus.
- [4] Klaus-Dieter FRANZ. High luster mica pigments for automotive coatings. In F. Parra, editor, *Mondial Couleur 85*, Monte-Carlo, 1985. AIC.
- [5] Pierre GRANDOU and Paul PASTOUR. *Peintures et vernis – les constituants*. Hermann, Paris, 1982.
- [6] Solomon HAUTHORNE. *Chemistry of Pigments and Fillers*. John Wiley and sons, London, 1983.
- [7] Franz HOFMEISTER. Colourimetric evaluation of perlescent pigments. In F. Parra, editor, *Mondial Couleur 85*, Monte-Carlo, 1985. AIC.
- [8] C.S. MCCAMY. Observation and measurement of the appearance of metallic materials. part i. macro appearance. *Color Research and Application*, 21 :292–304, 1996.
- [9] C.S. MCCAMY. Observation and measurement of the appearance of metallic materials. part ii. micro appearance. *Color Research and Application*, 23 :362–373, 1998.
- [10] G.H. MEETEN. *Optical Properties of Polymers*. Elsevier Applied Science Publishers, London, 1992.
- [11] E.D. PALIK. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press, New-York and London, 1985.
- [12] Nicole A. PARAIRE, Nathalie MORESMAU, Shufen CHEN, Pierre DANSAS, and Florent BERTRAND. Direct measurement of substrate refractive indices and determination of layer indices in slab-guiding structures. *Applied Optics*, 36(12) :2545–2553, 1997.

- [13] Andrew Richard PARKER. 515 million years of structural colour. *Journal of Optics A – Pure and Applied Optics*, 2(6), 2000.
- [14] Jean PETIT, Jacques ROIRE, and Henri VALOT. *Des liants et des couleurs*. EREC, Paris, 1995.
- [15] A. ROOS, M. BERGKVIST, and C.G. RIBBING. Optical scattering from oxidized metals : Model formulation and properties. *Applied Optics*, 28(7) :1360–1364, 1989.
- [16] A. ROOS, M. BERGKVIST, C.G. RIBBING, J.M. BENNETT, and L. MATTSSON. Optical scattering from oxidized metals 2 : Model verification for oxidized copper. *Applied Optics*, 28(18) :3902–3907, 1989.
- [17] Robert SÈVE. Importance et problème du brillant. In F. Parra, editor, *Mondial Couleur 85*, Monte-Carlo, 1985. AIC.
- [18] Robert SÈVE. Problems connected with the concept of gloss. *Color Research and Application*, 18(4) :241–252, 1993.
- [19] Robert SÈVE. *Physique de la couleur-de l'apparence colorée à la technique colorimétrique*. Masson, Paris, 1996.

□

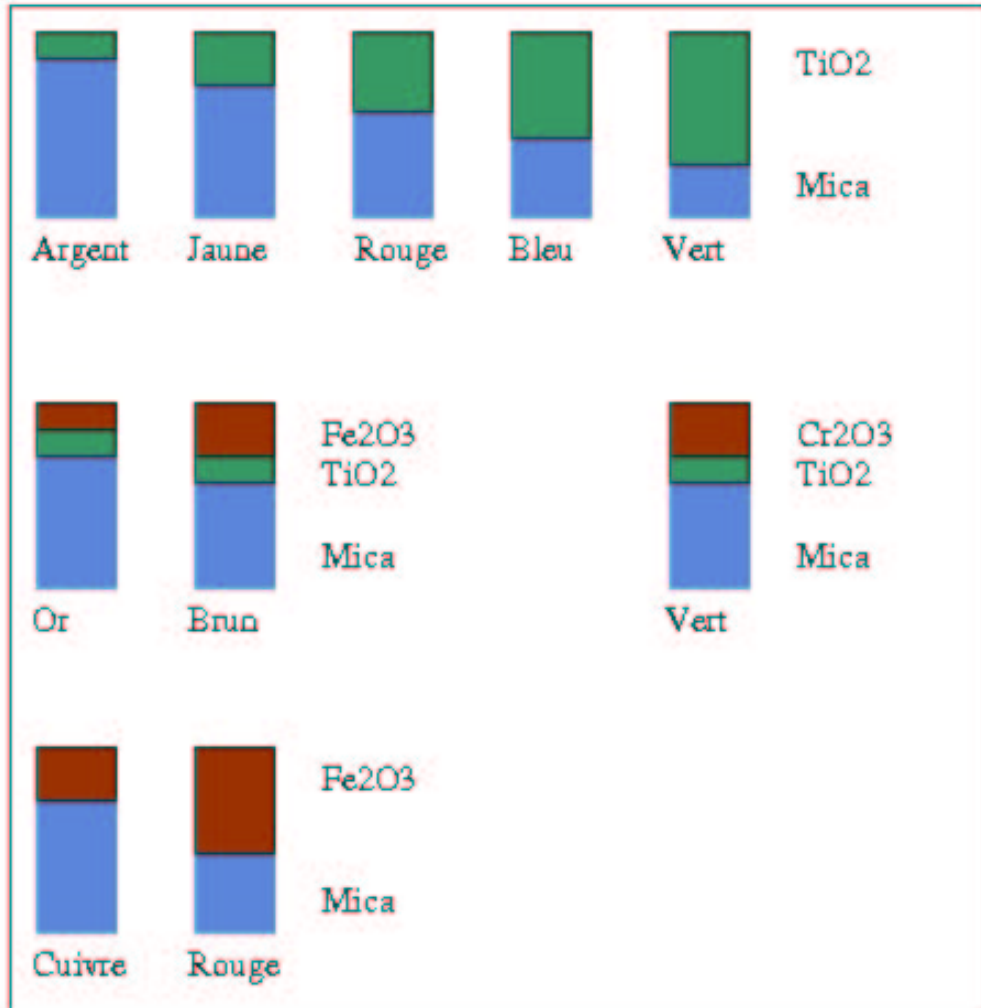


FIG. 5 – Exemples de pigments interférentiels Les pigments à effet ont une forme globalement lamellaire ou lenticulaire, mais leur surface est parfois loin d’être idéalement lisse (paillettes d’aluminium). Paillettes de mica couvertes de dioxyde de titane

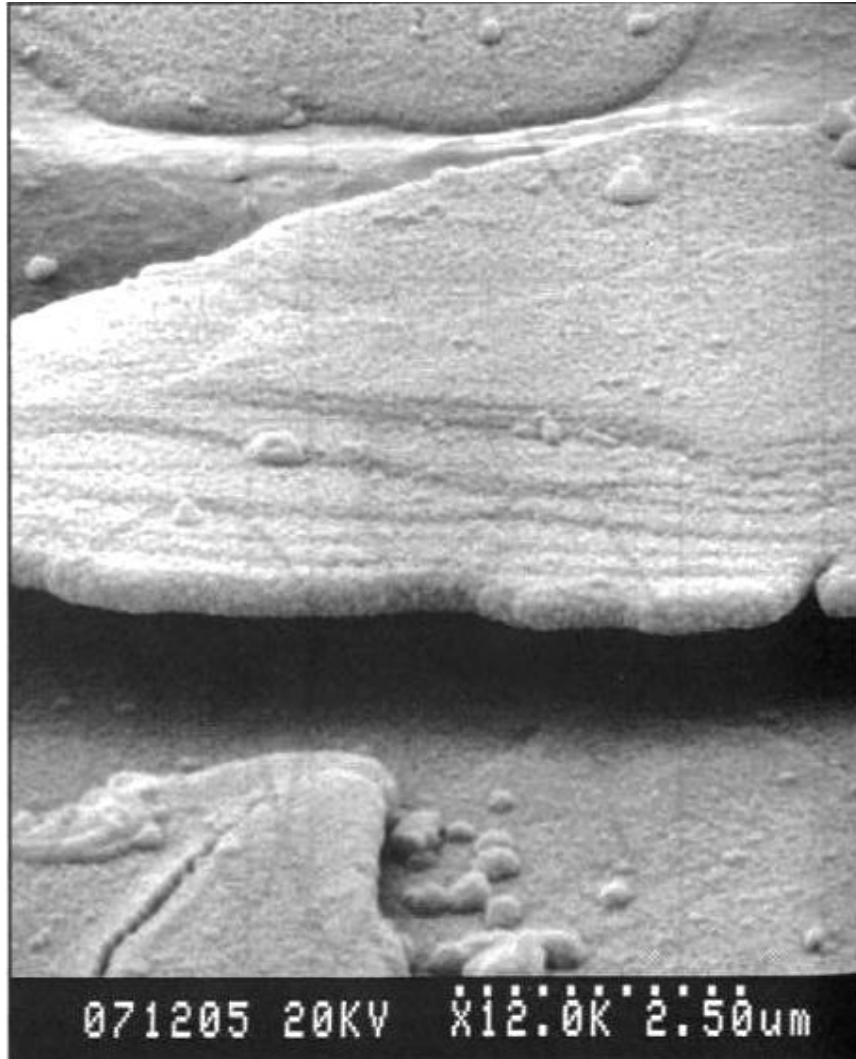


FIG. 6 – Image au MEB d'une paillette d'aluminium



FIG. 7 – Agent mouillant et pigment.

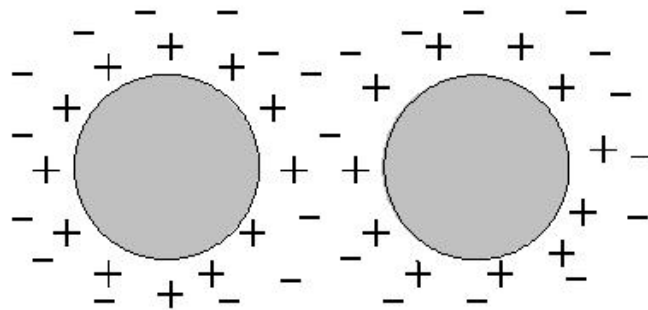


FIG. 8 – Stabilisation électrostatique pour éviter l'agrégation de pigments métalliques

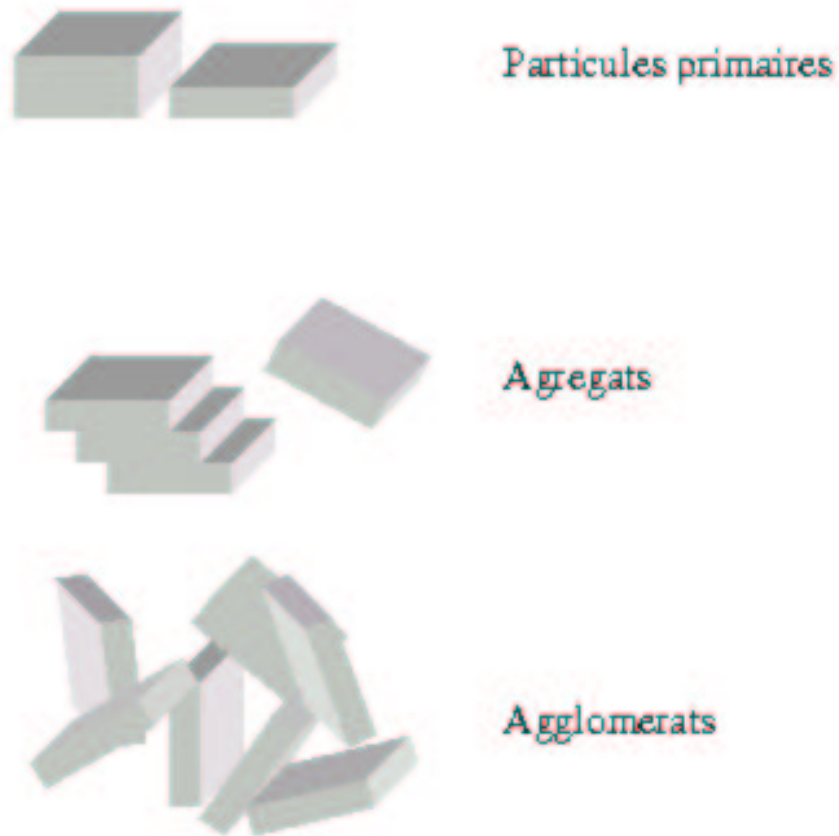


FIG. 9 – Les paillettes s'agrègent et les agrégats s'agglomèrent. On cherche à l'éviter.

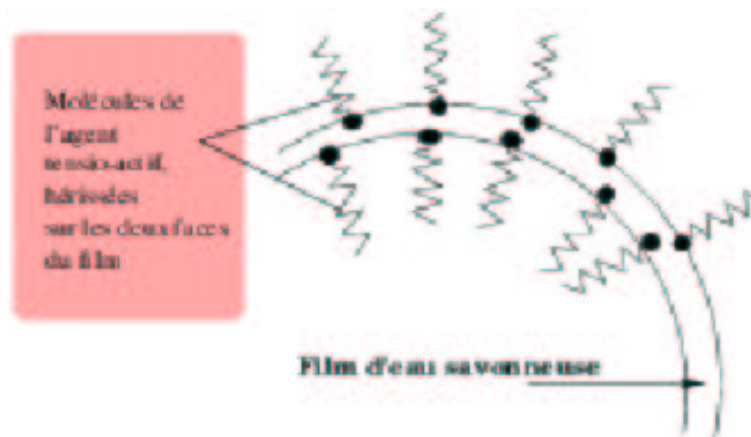


FIG. 10 – L'arrangement des molécules de l'agent tensio-actif relativement aux molécules d'eau. La tête hydrophile et la queue hydrophobe sont schématiquement figurées. Lorsque la calotte ne contient plus d'eau, les propriétés optiques du film se réduisent à celles du seul tensio-actif pur.

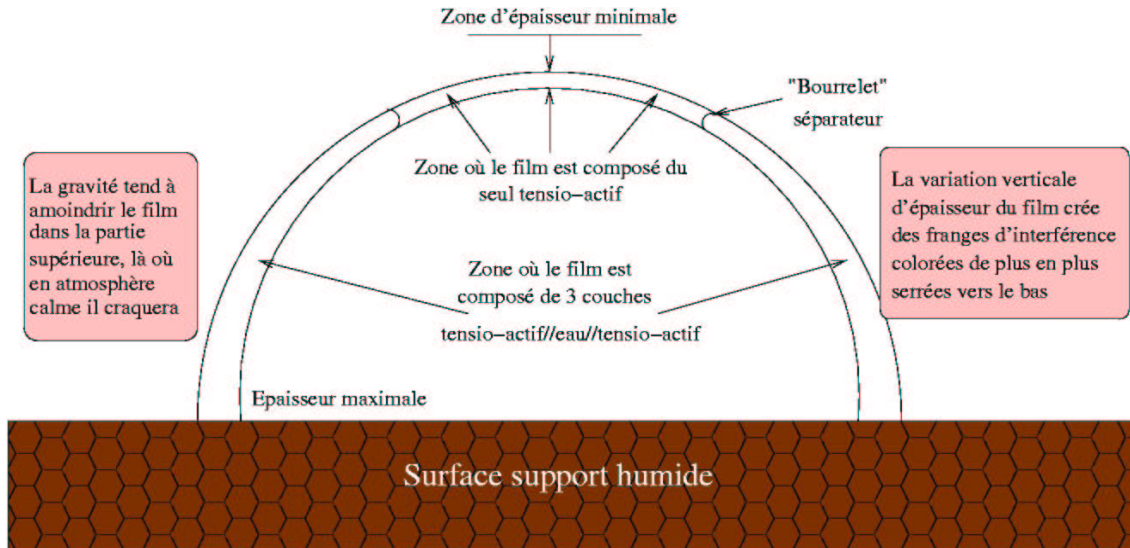


FIG. 11 – Vue schématique d’une bulle de savon lentement déposée sur une surface mouillée. Les dimensions des films sont volontairement agrandies pour améliorer la lisibilité de la figure. En atmosphère calme on peut observer au bout de quelques secondes la formation d’une calotte "noire" sans aucun éclat vitreux; le film y est alors si mince que sa réflectivité est extrêmement faible et imperceptible. Des bandes de couleurs interférentielles à symétrie axiale verticale se forment en se resserrant progressivement vers le plan équatorial.

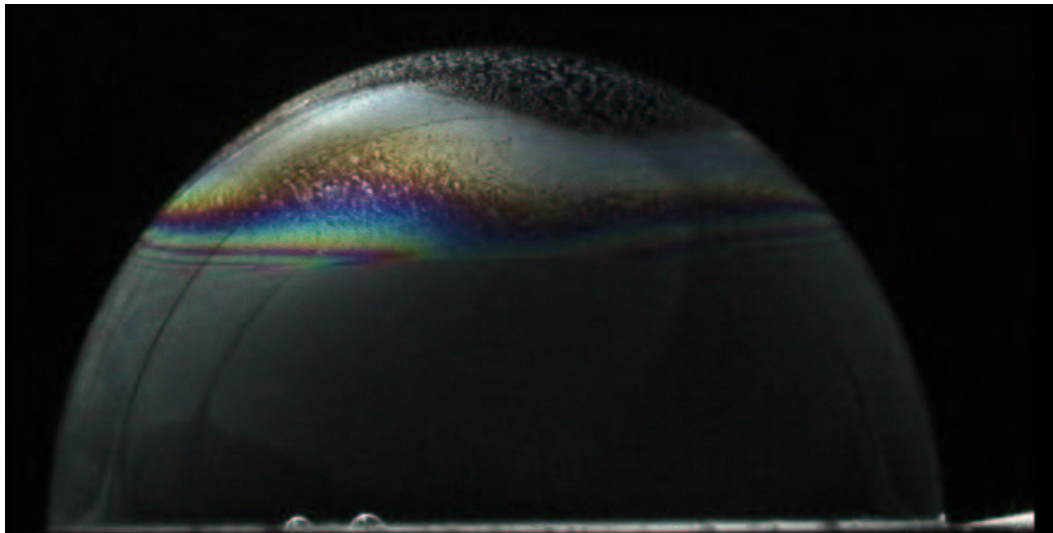


FIG. 12 – Photographie d’une "demi-bulle" d’eau savonneuse en atmosphère assez calme. Les turbulences de l’air atmosphérique créent des tourbillons joviens sur la surface. L’organisation régulière des franges d’interférence apparaît nettement. L’interfrange renseigne sur les variations d’épaisseur des films en présence. La calotte "noire" est en formation, le film y est très mince et la réflectivité également.

Dépot métallique :	Chrome épaisseur 5 nm
Dépot diélectrique :	Si O ₂ Mg F ₂ TiO ₂ Epaisseur : 100–600 nm
Aluminium Al épaisseur 300 nm	
Dépot diélectrique :	Si O ₂ Mg F ₂ TiO ₂ Epaisseur : 100–600 nm
Dépot métallique :	Chrome épaisseur 5 nm

FIG. 13 – Exemple de structure d'un pigment d'aluminium à couches symétriques multiples diélectriques et métalliques. Ces pigments sont responsables de l'effet appelé "color flop" où la dépendance angulaire du facteur spectral de réflexion est importante.