

Les décors émaillés : un sommet de l'art et de la chimie du verre

Résumé Les propriétés que doivent satisfaire les émaux des décors sophistiqués ont conduit les émailleurs sur verre, métal ou céramique à explorer une très grande variété de compositions et d'agents colorants, sans commune mesure avec celles utilisées pour le verre massif. L'exemple des transferts de technologie effectués par les Jésuites installés à la Cour de Chine à la fin du XVII^e siècle qui permirent aux artisans chinois de savoir produire des décors émaillés, peints ou cloisonnés de haute qualité, à l'image de ceux réalisés en France depuis le milieu du XVII^e siècle, montre qu'au XVIII^e siècle la Chine était devenue l'atelier du monde pour les objets émaillés, en grande partie avec des designs, recettes et ingrédients européens.

Mots-clés Verre, émaux peints, couleurs, procédés, histoire des techniques, Europe, Chine, XVIII^e siècle.

En cette Année internationale du verre, penchons-nous sur les décors en verre coloré. La réalisation de décors émaillés, que ce soit sur un support de verre, de céramique ou de métal, nécessite des savoirs et pratiques hautement sophistiqués, comme l'utilisation de nanoparticules métalliques, des agents colorants datant de l'Empire romain. Au XVII^e siècle, les émailleurs français travaillant pour la Cour de France furent les premiers à rivaliser avec les peintres à l'huile les plus fameux. Ces objets émaillés, offerts par les Jésuites à l'Empereur de Chine Kangxi, le conduisit à demander de créer en Chine des ateliers de production. C'est ainsi qu'au XVIII^e siècle, la Chine devint l'atelier de production pour l'Europe d'objets émaillés, avec une main d'œuvre chinoise, mais utilisant pour partie des recettes et des ingrédients importés d'Europe.

Cet article montre comment les processus de réalisation des décors émaillés dépendent des matières premières, des cycles de cuisson, et de la chimie et de la physique imposées par l'obtention de phases complexes avec des états d'oxydation contrôlés.

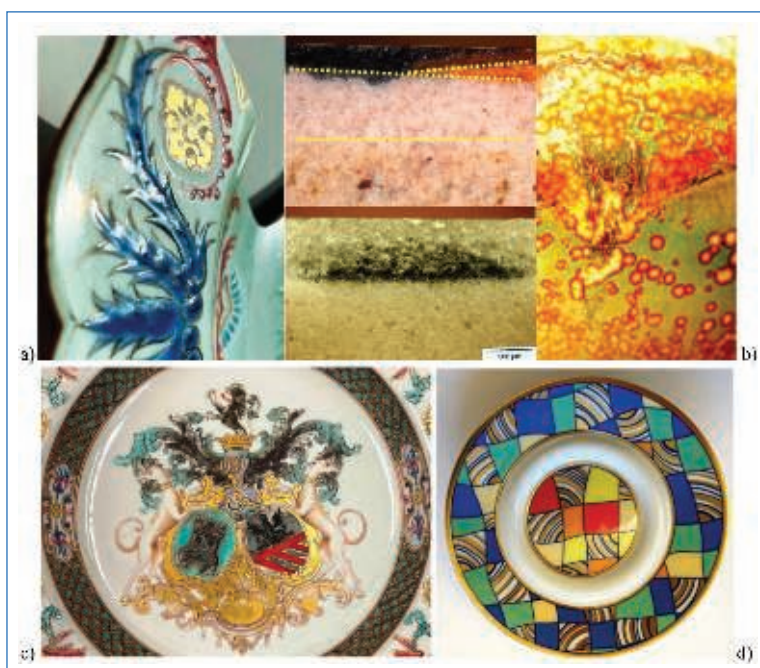


Figure 1 - Variétés techniques des émaux : a) email sur couverte de style Regency : plat portant les armes de Philibert Orry, réalisé en Chine (XVIII^e siècle) ; l'email bleu est un borosilicate réalisé selon la recette de Jean Hellot ; au centre : section d'une céramique d'Iznik (XVI^e siècle) avec plusieurs couches d'émaux colorés en rouge et bleu sur un engobe de grains de quartz, lui-même sur une pâte siliceuse, et section d'une porcelaine « bleu-et-blanc » où le décor bleu est peint sous couverte sur la pâte (Chine, XVI^e siècle ; échelle : 500 µm) ; b) décor d'une couverte à la cendre de plante où la nucléation de petits cristaux forme le décor (Fr. Daniel de Montmollin, XX^e siècle) ; c) plat de porcelaine produite en Chine sur commande portant les armes d'une famille hollandaise (XVIII^e siècle) ; soucoupe de tasse à café (Rosenthal, XX^e siècle). (Collections privées).

Qu'est-ce qu'un émail ?

Un émail est une couche de verre (un silicate) de quelques dizaines à plusieurs centaines de µm réalisée sur un substrat en métal (alliage d'or, de cuivre ou acier), en céramique (terre cuite, faïence, grès ou porcelaine) ou en verre [1-2] (figure 1). Lorsque l'émail est posé sur un substrat poreux déjà cuit, il est appelé « glaçure » ; on l'appelle « couverte » lorsque la poudre d'émail est posée sur une pièce non cuite (« verte ») et que la pâte et l'émail sont cuits simultanément. L'émail apparaît coloré soit parce qu'il recouvre une matière colorée, soit parce qu'il est coloré dans sa masse par des ions ayant des transitions électroniques dans le visible, soit parce que des grains colorants ont été dispersés dans l'émail. La résolution de l'œil humain étant de l'ordre de quelques microns, les grains doivent être de faible taille.

Les émaux sont des silicates amorphes, des verres. Comme la silice pure (SiO₂) fond à très haute température (> 1 700 °C), tout l'art des verriers et émailleurs a été de remplacer un ion silicium formant quatre liaisons covalentes très fortes – l'unité structurale, le tétraèdre SiO₄, est conservée à l'état liquide (figure 2) – par quatre ions sodium ou potassium, ou deux ions calcium ou plomb formant des liaisons ioniques beaucoup

plus faibles, et donc abaissant la connectivité et ainsi la température de fusion, la viscosité, etc. ; ils sont qualifiés de flux. Le calcium a aussi, comme l'aluminium et le zirconium, un rôle bénéfique pour la tenue à la corrosion.

Réaliser un émail : cahier des charges

La composition des verres utilisés dans la vie courante (vitres, flacons et bouteilles) est restée très proche de celle du verre romain, sodo-calciq (voir tableau), préparé principalement au Levant à partir de sable et d'un fondant, une évaporite, le trona (appelé improprement natron) ou de la cendre de plantes halophiles. Dès le Moyen Âge, poussé par la rupture des filières d'importation avec la fin de l'Empire byzantin et les affrontements avec le monde islamique, le remplacement

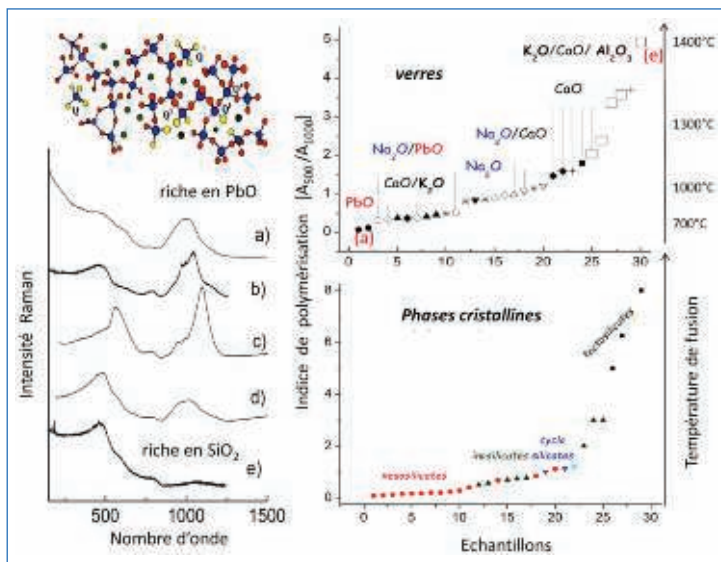


Figure 2 - Schéma du réseau d'un verre silicaté montrant le réseau polymérique des tétraèdres SiO_4 , isolés ou connectés par un, deux, trois ou quatre oxygène, avec entre les cations (isolés) du flux : a-e) exemples de spectres Raman de verres de plus en plus riches en silice ; l'indice de polymérisation calculé à partir du rapport des aires A_{500}/A_{1000} des modes de vibrations SiO_4 pour les verres (les flux sont indiqués) et pour des minéraux cristallins. Les structures des (alumino)silicates sont classifiées à partir du degré de connexion des tétraèdres SiO_4 : tétraèdres isolés (néosilicate), tétraèdres partageant un ou deux oxygène pour former des chaînes (inosilicates), tétraèdres formant des cycles (cyclosilicates) ou des feuillets (phyllosilicates) et tétraèdres connectés dans les trois dimensions (tectosilicates). La température de fusion varie de $\sim 700^\circ\text{C}$ pour un indice de 1 à $\sim 1400^\circ\text{C}$ pour un indice de 5.

du fondant, des cendres de plantes halophiles (la « soude d'Alicante ») par celles de plantes forestières (fougères, bois) ou d'algues, conduisit aux compositions potassiques, contenant aussi un peu de phosphore. Au XVII^e siècle, le « cristal » à base d'oxyde de plomb, appelé aussi « flint », fut breveté par George Ravenscroft. Fin XIX^e, Ernst Abbe et Otto Schott mirent au point le borosilicate. Le pyrex[®], le plus connu des borosilicates, fut créé par Corning en 1915. Le tableau présente les compositions représentatives de ces verres. D'autres types de verre correspondent à des spécialités très particulières. Si avec ces cinq compositions il est possible de résumer les différents types de compositions verrières, la variété des compositions d'émaux est beaucoup plus grande [1-2]. Quasi-toutes les « innovations » des verriers avaient déjà été

expérimentées, des siècles plus tôt, par les émailleurs et potiers : le verre au plomb était largement utilisé par les potiers romains, les borosilicates par les potiers ottomans (Iznik) et dans le fameux bleu de Jean Hellot (figure 1a), etc. Cela provient des nombreuses contraintes qu'un émail doit satisfaire : sa température de fusion doit permettre une réaction contrôlée avec le substrat ; sa viscosité et sa mouillabilité doivent permettre qu'il nappe parfaitement le substrat, avec une épaisseur constante, qu'il soit horizontal ou vertical ; la surface de l'émail doit être brillante, satinée ou mate selon les besoins esthétiques. La couche d'émail étant fine, son coefficient de dilatation doit être un peu plus fort (mais pas trop) que celui du substrat qui varie du simple au double (~ 50 à $130 \cdot 10^{-7} \cdot \text{K}^{-1}$) pour mettre la couche de verre en légère compression et éviter écaillage ou tressaillage. En outre, l'émail final doit être chimiquement (lixiviation des cations K^+ , Li^+ et Na^+ ou même dissolution du réseau Si-O) et physiquement résistant pour éviter rayures et corrosion. Une bonne tenue à la corrosion est impérative lorsque des éléments toxiques comme le plomb ou l'arsenic sont utilisés dans la composition.

La figure 2 illustre l'évolution de l'indice de polymérisation des émaux et des silicates naturels cristallins obtenu à partir du spectre Raman [3-4]. Le tétraèdre SiO_4 étant une unité vibrationnelle de haute symétrie (T_d) et constituée de liaisons très covalentes, sa signature Raman est simple, constituée principalement d'un mode d'élongation symétrique vers $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, de modes de déformation vers 500 cm^{-1} et de modes de libration et translation (modes de réseau) en dessous de 250 cm^{-1} , que le silicate soit cristallin ou amorphe. Dans le dernier cas, les modes sont plus larges et les modes de basse énergie fusionnent pour former le pic Boson. Lorsque la polymérisation des tétraèdres est maximale (SiO_2 : chaque ion oxygène appartient à deux tétraèdres), la vibration d'élongation à 1000 cm^{-1} est gênée et le pic Raman d'élongation de faible intensité (figure 2e). Au contraire, lorsque la structure silicate est peu polymérisée (beaucoup de tétraèdres sont isolés ou ne se partagent que quelques ions oxygène), la vibration d'élongation n'est pas gênée par les ions environnants et l'intensité du mode d'élongation Si-O vers 1000 cm^{-1} très intense (figure 2a). Pour un verre très riche en silice, où la plupart des ions oxygène sont partagés entre deux tétraèdres, le mode d'élongation est gêné et c'est le mode de déformation

Tableau - Compositions représentatives des principales familles de verres.

Oxydes	Moderne	Romain	Moyen Âge	XVII ^e siècle (flint)	Borosilicate (Pyrex [®])
SiO_2	73,6	67	48	55	80,5
Na_2O	16	18	0,5		3,54
CaO	5,2	8	22	< 0,1	0,02
K_2O	0,6	1	21	9,5	0,64
MgO	3,6	1	3,5		
Al_2O_3	1	2,5	1,5	0,4	2,5
Fe_2O_3		0,5	0,5	0,1	
MnO_2			1,1		
P_2O_5			1		
PbO				35	
B_2O_3					12,7
BaO					0,02

(mouvement de l'oxygène central perpendiculairement à la liaison -Si-O-Si-) qui est alors facile et son intensité vers 500 cm^{-1} intense (figure 2e). Le rapport des aires des massifs respectifs de déformation A_{500} et d'élongation A_{1000} mesure le degré de polymérisation et est grossièrement proportionnel à la température de fusion comme le montre la figure 2, que la structure soit cristalline ou amorphe (verres à base de plomb, de soude, de potasse ou de baryum). Selon les pays, les flux dominants varient ; ainsi la Chine utilisa à large échelle le baryum, quasi inutilisé en Occident.

Colorer un émail

La faible épaisseur d'un émail, typiquement entre 30 et 300 μm , et le fait qu'il est généralement posé sur un support opaque et donc observé en lumière réfléchie, rendent sa coloration plus difficile que celle d'un objet en verre observé en transparence dont l'épaisseur est dix à cent fois plus grande [5]. Elle nécessite aussi une concentration en agents colorants beaucoup plus forte [1-2]. La coloration par simple dissolution d'ions colorants – ions ayant une absorption dans le visible, c'est-à-dire des couches 3d (métaux de transition) ou 4f (terres rares) incomplètes – n'est pas assez efficace, sauf pour les ions cobalt au très grand pouvoir colorant.

C'est pour cela que dès l'Antiquité deux voies ont été utilisées : la dispersion de pigment(s) ou de précurseur(s) de pigment (*anima*) dans une matrice de verre (*corpo*), ou la dispersion de nanoparticules de cuivre, d'or ou d'argent. Le pigment est une phase elle-même colorée par des ions colorants 3d ou 4f dont la structure magnifie la coloration et est stable chimiquement : ce sont des structures compactes comme les spinelles ($[\text{Fe},\text{Co},\text{Mn},\text{Ni},\text{Mg}][\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr},\text{Al},\text{Ti}]_2\text{O}_4$), les corindons ($[\text{Fe},\text{Al},\text{Ti}]_2\text{O}_3$), les pyrochlores ($\text{Pb}_2[\text{Sb},\text{Sn},\text{Fe},\text{Si}]_2\text{O}_{7-8}$), le zircon (ZrSiO_4), la cassitérite ($[\text{Sn},\text{M}]\text{O}_2$), le rutile ($[\text{Ti},\text{M}]\text{O}_2$), les grenats ($[\text{Fe},\text{Cr},\text{Mg}]_3\text{Al}_2\text{SiO}_4$), etc. [6-7]. La non-stœchiométrie de ces phases permet d'ajuster la teinte. L'intérêt des nanoparticules métalliques est leur exceptionnel pouvoir colorant du fait de la très grande absorption optique du plasmon d'électrons et de la variation de sa longueur d'onde en fonction de la dimension des particules et de la constante diélectrique de la matrice amorphe. Ainsi dans la figure 1, le bleu du plat Regency (XVIII^e siècle) est obtenu avec des ions Co^{2+} dissous dans un borosilicate, tandis que celui de la soucoupe moderne est réalisé avec du zircon dopé au vanadium ; le zircon avec d'autres dopages donnant aussi les couleurs jaune, verte et blanche [6-8]. Le rouge des armes de Philibert Orry est obtenu avec de l'hématite, alors que dans le décor des montres de la figure 3 les couleurs du violet au rouge sont obtenues avec des nanoparticules d'or ou de cuivre pour les objets du XVIII^e siècle, mais avec de la cassitérite dopée pour la soucoupe du XX^e siècle.

Si certains pigments restent utilisés depuis des siècles, les évolutions techniques et les contraintes de coût induisent des évolutions [6-11]. Parmi les « beaux » pigments dont l'utilisation a cessé, citons le lapis lazuli utilisé avant le XIX^e siècle, les jaunes d'uranyle (donc radioactifs) très utilisés de la fin du XIX^e siècle au milieu du siècle suivant, les jaunes, oranges et rouges à base de la solution solide CdS-CdSe qui permet de réaliser des couleurs très vives. Il faut noter que si la toxicité du cadmium est un réel problème dans le processus de fabrication, les émaux finaux sont insolubles. Le problème est beaucoup plus critique pour les émaux à base de plomb sur terre cuite fabriqués artisanalement dont la teneur trop élevée



Figure 3 - Émaux peints : a) décor d'une montre de gousset attribué à Robert Vauquer représentant la bataille de l'Empereur Constantin (Blois, milieu du XVII^e siècle) ; b) décor représentant Persée délivrant Andromède, mouvement de Robert Chevallier (Blois, circa 1630-1640) [9] ; c) décors d'un vase de porcelaine (Chine, XVIII^e siècle) [10]. La dimension des zones montrées est de quelques cm. (Collections du Musée du Louvre).

en plomb ne garantit pas le non-relâchement du plomb par contact avec un milieu acide (jus de fruit, etc.). L'arsenic est un opacifiant exceptionnel et a donc été utilisé d'abord pour la production des verres *lattimo* à Venise au XVI^e siècle en vue d'imiter les porcelaines ; la production était faite sur une île éloignée (Torcello) car la toxicité de l'arsenic était connue depuis l'Antiquité.

Élargir la palette

Les émaux cloisonnés déposés sur métal se rattachent encore à la technologie de coloration verrière [12] : la couche de verre est épaisse (plusieurs millimètres) et des couches de couleurs différentes peuvent être superposées. La technique de production (figure 4) impose la réalisation de plusieurs cycles de remplissage des vides entre cloisons par la poudre de verre. Après la dernière cuisson, un polissage mécanique est effectué pour homogénéiser l'épaisseur d'émail dans chaque partie du décor, ce qui conduit à une perte de la brillance naturelle et la tranche des cloisons est dorée. Le décor cloisonné ne permet pas de faire des décors sophistiqués comme la peinture à l'huile, chaque zone ayant la même couleur sur une large surface. Il est impossible d'obtenir les dégradés comme pour les carnations ou le modelé d'un plumage ou d'un pétale de rose (figure 3). Pour cela, à la fois la technique de pose de l'émail et la nature des agents colorants ont dû être optimisées. Sur métal ou support coloré, une couche opacifiée en blanc est posée et généralement cuite en premier ; des touches de couleurs sont superposées et cuites simultanément ou successivement. Cependant, cette technique ne permet pas une très grande finesse de décor. Pour comprendre l'évolution, il faut prendre en compte les contraintes résultant de la porosité ou non-porosité du substrat : peindre sur un substrat poreux comme le papier, une toile ou une céramique « verte » (non cuite) est facile



Figure 4 - Réalisation d'un décor d'émaux cloisonnés : a) la poudre de verre coloré remplit le volume entre les cloisons collées/soudées sur le support ; b) après une première cuisson, le verre ayant réduit de volume, un nouveau remplissage est effectué ; ces opérations sont faites plusieurs fois ; on note que la couleur avant cuisson est différente de celle de l'émail final ; c) aiguière en or offerte par Napoléon III à son épouse l'Impératrice Eugénie associant un décor en émaux cloisonnés et en émaux peints (diamètre ~ 20 cm) (Musée chinois, Château de Fontainebleau) [12] ; d) noter la technique de peinture par points de couleurs : l'analyse Raman montre que dans un point, à l'échelle micronique, la teinte est obtenue par l'association de plusieurs pigments.

et se fait avec un médium aqueux. Par contre, pour peindre sur un support étanche (métal, porcelaine, verre), un médium de forte viscosité est requis, généralement de l'huile ou des essences fortement chargées en colle. Le mélange de poudres chargées en différents agents colorants, à la manière du peintre de chevalet mélangeant la matière de différents tubes, permet une grande palette de teintes. Au XVII^e siècle, les émailleurs de montres « copient » la technique des miniaturistes : au XVII^e et surtout au XVIII^e siècle, des peintres comme J.-B. Massé, C.-N. Cochin, H. Drouais, etc., réalisaient à la loupe en utilisant la plume (dessin) ou des pinceaux très fins (quelques poils) des images sophistiquées à partir de « points » colorés. Comme montrée sur les figures 3 et 4, cette technique est utilisée par les peintres d'émail sur porcelaine ou sur métal. La dimension limitée des objets et leur forme imposent une restructuration de la mise en page, ce qui leur confère un aspect plus moderne que les tableaux ayant servi de modèles.

Atmosphère de cuisson

L'atmosphère de cuisson, réductrice ou oxydante, doit être contrôlée finement à la température maximale de cuisson et lors du refroidissement. Une porcelaine n'acquiert une belle blancheur qu'en atmosphère très réductrice pour convertir les traces de fer en ions Fe^{2+} . De même, les émaux utilisant du « cobalt » des mines asiatiques, très riches en autres métaux de transition comme le manganèse et le fer au fort pouvoir colorant en milieu oxydant (Fe^{3+} , Mn^{4+}) [13], doivent

impérativement être cuits en atmosphère réductrice pour donner la couleur bleue. Au contraire, les émaux utilisant du minerai de cobalt européen ou iranien provenant de sites secondaires (filons hydrothermaux), pauvres en manganèse et fer mais riches en arsenic, non seulement permettent une cuisson oxydante et leur impureté principale, l'arsenic, est même un atout pour magnifier la coloration par la formation de phases opacifiantes blanches. Il en est de même pour les phases pyrochlores (jaune de plomb-étain, jaune de plomb-antimoine et leurs solutions solides avec ajout de fer, silicium ou zinc, appelés Jaune de Naples), dont les variétés de composition et de distorsion structurale en fonction de la température et de l'atmosphère de cuisson donnent une grande gamme de teintes.

Une atmosphère réductrice est aussi indispensable pour les rouges obtenus avec des nanoparticules de Cu^0 . Le contrôle redox en phase oxyde solide ou liquide visqueux, en particulier en phase silicate, est un processus délicat et subtil : l'oxygène gaz diffuse mal et l'oxygène atomique très mal car les liaisons Si-O sont très covalentes. L'équilibre redox se fait en surface et il faut des « go-between » multivalents pour aller réduire ou oxyder les éléments « dissous » dans un verre : les ions petits et très chargés diffusent vite ; ainsi l'étain ($\text{Sn}^{3+/4+}$), le fer ($\text{Fe}^{2+/3+}$), l'arsenic ($\text{As}^{4+/5+}$), l'antimoine ($\text{Sb}^{5+/3+}$) ou le manganèse ($\text{Mn}^{4+/2+}$), après équilibrage avec l'atmosphère, diffusent au cœur du verre et contrôlent l'état d'oxydation du cuivre. Seul l'hydrogène diffuse facilement et, très tôt, les potiers et émailleurs surent régler l'atmosphère réductrice en utilisant du bois vert ou à partir du XVIII^e siècle en Europe et du XI^e siècle en Chine du charbon pour obtenir dans le four un mélange $\text{CO} + \text{CH}_4 + \text{H}_2$ très efficace (le « gaz à l'eau » du XX^e siècle).

Évolution des technologies d'émaillage

Rappelons qu'encore aujourd'hui la préparation d'une matrice silicatée se fait en utilisant des matières naturelles – des roches, argile, feldspath, craie et marne, sables – sélectionnées, broyées et lavées. La préparation des agents colorants se faisait jusqu'au début du XIX^e siècle avec des matières premières naturelles (lapis lazuli, grès de Thiviers contenant de l'hématite, minerais d'éléments colorants) ou des résidus d'autres productions : battitures de fer (forge), laitier de production d'argent et/ou de bismuth pour le cobalt (le « saffre »), etc. Les précurseurs d'émaux sont fondus au creuset puis versés liquides dans l'eau, ce qui les fragmente pour donner la « fritte ». Le broyage final du précurseur coloré (*anima*) et de la matrice (*corpo*) pour obtenir des grains de quelques microns jusqu'au XIX^e-XX^e siècle était fait dans des tonneaux chargés d'eau et de galets de quartz ou de silice ; la pollution résultante est un léger ajout de silice sans effet sur la couleur mais l'opération est lente. Au XX^e siècle, des billes d'acier, plus efficaces, sont utilisées, ce qui nécessite une élimination (lavage acide) ou une prise en compte de la pollution dans le calcul de la composition.

L'industrialisation et le développement de la chimie au XIX^e siècle ont profondément transformé les compositions (utilisation de sels : sulfates, carbonates, oxydes, etc., en remplacement des matières naturelles) et les techniques d'émaillage (dépôt transfert par décalcomanie, impression, etc.) [1-2, 6-7]. De nouveaux pigments ont été créés (bleu Guimet, jaune d'uranyle, pigments CdS-CdSe , vert Victoria/grenats, pink/sphène, spinelles, etc.). Une seconde révolution

technique date des années 1960 avec l'utilisation de la zircon, du zircon, de la cassitérite et du rutile, colorés et non comme opacifiant blanc, qui dopés par le vanadium, le praséodyme, le chrome, l'antimoine ou le fer offrent les couleurs bleue, jaune, « pink » ou grise. Les techniques de broyage ont aussi évolué : les billes de zircon électrofondues, lourdes et dures, peu couteuses, permettent un broyage très efficace, la pollution en zirconium étant sans effet pour la plupart des pigments [6]. Les phases et la composition d'un émail, les impuretés associées et leur niveau signent donc la technologie de production, et donc la date.

Étude et authentification des chefs-d'œuvre

La valeur d'un objet émaillé (verre, objet métallique ou porcelaine) peut atteindre plusieurs millions d'euros, ce qui incite à la réalisation de faux. Depuis des siècles, les potiers chinois ont créé des copies d'objets anciens, et déterminer la date de production est difficile mais nécessaire car elle détermine la valeur des objets. En outre en Asie, et maintenant aussi en Occident, le fait d'avoir appartenu à une personne célèbre influe fortement sur la valeur. Enfin, un fort intérêt est maintenant porté à l'histoire comparée des différents pôles et mondes culturels pour dépasser les histoires euro- ou sinocentrées. Tracer l'histoire des techniques et de leur circulation constitue une activité en plein développement. Or de nombreuses informations sur les matières premières utilisées (éléments et phases minoritaires) et sur les processus de production (température, atmosphère, etc.) restent inscrites dans la matière [1-2]. La comparaison « statistique » de la dispersion de certains paramètres pour des objets similaires donne une information sur la variabilité et le contrôle de production. La rareté et la valeur des objets imposent des études parfaitement non invasives, sans contact, en d'autres termes de recourir aux spectroscopies optiques, fluorescence X, réflectivité de l'ultraviolet à l'infrarouge et diffusion Raman [13]. Toutes ces techniques utilisent les informations provenant de l'interaction avec les couches électroniques profondes pour identifier les éléments chimiques (fluorescence X) ou moins énergétiques pour l'analyse Raman et l'absorption/réflexion UV-visible-IR. Les progrès des dernières décades dans la miniaturisation des sources de rayonnement et des détecteurs de rayonnement permettent de disposer d'instruments portables de haute sensibilité (figure 5).

La mesure sans contact depuis la surface complexifie le processus et l'interprétation des analyses : le volume effectivement analysé varie avec l'énergie des photons, la composition et la densité de la matière ; ainsi les éléments comme le silicium, l'aluminium, le potassium sont mesurés en XRF dans les quelques microns de surface, les métaux de transition sont mesurés dans une épaisseur de 200 à 300 μm , mais les éléments lourds comme le plomb et l'étain le sont sur plusieurs mm. Comme le montre la figure 1, un décor émaillé est hétérogène dans les trois dimensions. Des procédures particulières permettent de travailler. Le nombre de photons caractéristiques de chaque élément est calculé après modélisation et normalisation du spectre vis-à-vis du signal de l'anticathode afin de permettre la comparaison de différentes campagnes de mesures. Comme l'intensité des signaux n'est pas directement proportionnelle aux teneurs relatives, le ternaire en nombre de photons comme illustré figure 6 par rapport à un ternaire de composition déforme l'« image » comme le fait le remplacement d'une carte géographique par



Figure 5 - Mesure sur site, non invasive et sans contact de bols impériaux (dynastie Qing) : (haut) analyse par fluorescence des rayons X d'un bol du règne de Daoguang (XIX^e siècle) (Fondation Baur, Genève) ; (bas) analyse par microspectroscopie Raman d'un bol du règne de Yongzheng (XVIII^e siècle) (Musée national des arts asiatiques - Guimet).

celle construite en remplaçant par exemple la distance par le temps de transport. L'image est déformée mais les corrélations sont conservées : un cluster indiquera une similarité de composition ; les compositions différentes seront séparées.

L'analyse de la couleur bleue est particulièrement informative (figure 6) car la matière colorante, obtenue à partir des minerais de cobalt des mines en Asie et de celles en Europe, est très dissemblable car les minerais sont issus de contextes géologiques différents [12]. En Asie, ces minerais constitués d'oxyhydroxides ont des teneurs comparables en Co, Mn et Fe. Aussi les données sont alignées sur la ligne Mn-Fe. Les cobalts européens sont issus de filons hydrothermaux formés d'arséniures et de sulfures, riches en argent, bismuth et nickel. Les données correspondant aux émaux chinois produits sous la dynastie Qing (règnes de Kangxi, Yongzheng et Qianlong), utilisant totalement ou en partie des cobalts importés d'Europe, ont ainsi des teneurs en nickel significatives.

La comparaison des signaux XRF des impuretés caractéristiques de la matrice de l'émail – c'est-à-dire le « verre » constituant l'émail – donne aussi des informations. L'yttrium, le rubidium et le strontium sont des impuretés associées au calcium, sodium et aux argiles utilisés pour faire la matrice de l'émail contenant les agents colorants. Leur examen sépare bien les productions des dynasties Yuan (1271-1368) et Ming (1368-1644) (Vietnam et Chine, pauvres en Y), les productions de porcelaines françaises des XVII^e et XVIII^e siècles (riches en Y), et entre les deux celles chinoises de la dynastie Qing (1644-1912) réalisées avec un mélange d'ingrédients européens et chinois selon l'enseignement des Jésuites, français mais aussi allemands et italiens, présents à la

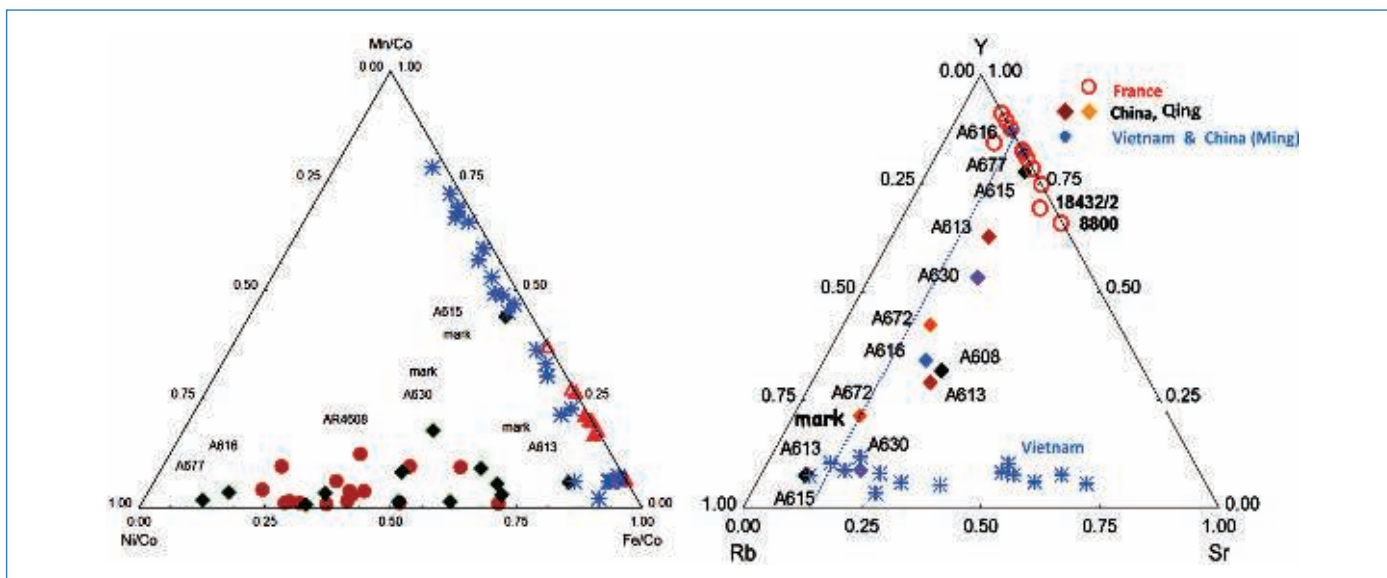


Figure 6 - Comparaison des distributions des nombres de photons mesurés pour certains éléments dans des émaux bleus de céramiques chinoises (dynasties Ming (étoiles bleues), Yuan (triangles rouges) et Qing (ronds et losanges)), vietnamiennes (contemporaines des dynasties Yuan et Ming (étoiles bleues)), françaises (fin XVII^e et XVIII^e siècles (cercles rouges)) pour les éléments classifiant le minerai de cobalt utilisé (diagramme Mn-Ni-Fe) et la composition de la matrice vitreuse de l'émail (Y-Rb-Sr). Les productions françaises, Ming et Yuan et vietnamiennes sont peu dispersées (productions standardisées et stabilisées), alors que celles des productions Qing de bols impériaux (Axxx) dans l'atelier de la Cité interdite ou d'objets émaillés de Canton (AR XX) sont plus dispersées du fait de l'utilisation de matières premières locales et importées d'Europe en mélanges variés et des recherches d'innovations technologiques.

cour de Chine. Au XVIII^e siècle, principalement à Canton, les ateliers chinois produisaient sur commande, avec des designs prescrits depuis l'Europe, des objets émaillés sur métal ou sur porcelaine avec des recettes en grande partie européennes pour leur exportation vers l'Europe [8, 10-11, 14]. La Chine était alors l'atelier du monde pour ces productions, comme aujourd'hui pour de nombreux produits.

Transferts de technologies et globalisation

Les études des archives chinoises – à la cour Mandchou, chaque désir de l'empereur était noté ainsi que comment les ateliers impériaux y avaient répondu – et de la correspondance des Jésuites avaient révélé l'importation d'ingrédients et de recettes pour la production d'objets émaillés dans l'atelier créé à la Cité interdite [14-15]. Les analyses permettent d'identifier les objets réalisés ainsi et de suivre les évolutions technologiques [8-12, 16]. Au contraire, c'est à partir de l'analyse seule des porcelaines émaillées japonaises [17] que l'apport des Jésuites portugais à leur fabrication, à la fin du XVI^e siècle, a été découvert. En effet, la violence des persécutions antichrétiennes au XVII^e siècle a conduit à la disparition de la quasi-totalité des documents. L'efficacité des analyses non invasives avec des instruments mobiles révèle alors les informations historiques inscrites dans la matière des objets.

- [1] P. Colombar, Glaze and enamels, In *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History and Culture*, 1st ed., P. Richet (ed), John Wiley & Sons, **2020**, p. 1309-26.
- [2] P. Colombar, Glass, pottery and enamelled objects: identification of their technology and origin, In *Conservation Science: Heritage Materials*, 2nd ed., P. Garside, E. Richardson (eds), Royal Society of Chemistry, Londres, **2021**.
- [3] P. Colombar, Analyse sans contacts des céramiques anciennes par diffusion Raman, *L'Act. Chim.*, **2003**, 263, p. 12.
- [4] H.G.M. Edwards, P. Colombar, Vandenabeele, Raman spectroscopy in cultural heritage preservation, *Springer Nature*, **2022**.
- [5] J. Livage, Comment jouer avec le feu et la lumière pour colorer les verres et les céramiques, *L'Act. Chim.*, **2015**, 396, p. 25.
- [6] P. Colombar, Full spectral range Raman signatures related to changes in enameling technologies from the 18th to the 20th centuries: guidelines, effectiveness and limitations of the Raman analysis, *Materials*, **2022**, 15, 3158, <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/9/3158>

- [7] R.A Epler, D.R. Epler, *Glazes and Glass Coatings*, American Ceramic Society, **2000**.
- [8] P. Colombar, A.-T. Ngo, N. Fournery, Non-invasive Raman analysis of 18th century Chinese export/armorial overglazed porcelain: identification of the different enameling technology, *Heritage*, **2022**, 5(1), p. 233-259, <https://doi.org/10.3390/heritage5010013>
- [9] P. Colombar, B. Kirmizi, C. Gougeon, M. Gironde, C. Cardinal, Pigments and glassy matrix of the 17th-18th century enamelled French watches: a non-invasive on-site Raman and pXRF study, *J. Cult. Herit.*, **2020**, 44, p. 1-14, <https://doi.org/10.1016/j.culher.2020.02.001>
- [10] P. Colombar, B. Kirmizi, B. Zhao, J.-B. Clais, Y. Yang, V. Droguet, Investigation of the pigments and glassy matrix of painted enamelled Qing Dynasty Chinese porcelains by noninvasive on-site Raman microspectrometry, *Heritage*, **2020**, 3, p. 915-941, doi:10.3390/heritage3030050
- [11] P. Colombar, B. Kirmizi, B. Zhao, J.-B. Clais, Y. Yang, V. Droguet, Non-invasive on-site Raman study of pigments and glassy matrix of the 17th-18th century painted enamelled Chinese metal wares: comparison with French enamelling technology, *Coatings*, **2020**, 10, 471, <https://doi.org/10.3390/coatings10050471>
- [12] P. Colombar, G. Simsek Franci, B. Kirmizi, Cobalt and associated impurities in blue (and green) glass, glaze and enamel: relationships between raw materials, processing, composition, phases and international trade, *Minerals*, **2021**, 11(6), 633, <https://doi.org/10.3390/min11060633>
- [13] P. Colombar, L. Bellot-Gurlet, Le laboratoire mobile au chevet des œuvres d'art : quelques exemples, *L'Act. Chim.*, **2017**, 418-419, p. 82.
- [14] C.F. Shih, *Radiant Luminance: The Painted Enamelware of the Qing Imperial Court*, The National Palace Museum of Taipei, Taiwan, **2012**.
- [15] X.D. Xu, Europe-China-Europe: the transmission of the craft of painted enamel in the seventeenth and eighteenth centuries, In *Goods from the East, 1600-1800 Trading Eurasia*, M. Berg (ed.), Palgrave Macmillan, Londres, **2015**, p. 92-106.
- [16] D. Norris, D. Braekmans, A. Shortland, Technological connections in the development of 18th and 19th century Chinese painted enamels, *J. Archaeol. Sci. Rep.*, **2022**, 42, <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2022.103406>
- [17] R. Montanari, N. Murakami, P. Colombar, M.F. Alberghina, C. Pelosi, S. Schiavone, European ceramic technology in the Far East: enamels and pigments in Japanese art from the 16th to the 20th century and their reverse influence on China, *Herit. Sci.*, **2020**, 8, 48, <https://heritagesciencejournal.springeropen.com/articles/10.1186/s40494-020-00391-2>

Philippe COLOMBAN,

Directeur de recherche émérite au CNRS, Laboratoire MONARIS (UMR 8233), Sorbonne Université, Paris.

* philippe.colombar@sorbonne-universite.fr