

Comment jouer avec le feu et la lumière pour colorer les verres et les céramiques

Jacques Livage

Résumé	Depuis la plus haute Antiquité, les verres et les céramiques sont élaborés par fusion du sable ou chauffage de l'argile à haute température et sont ainsi souvent appelés « les arts du feu ». C'est en jouant avec le feu et la lumière que l'artisan donne à ces matériaux la couleur ou le brillant qui font toute leur beauté. L'histoire du verre et de la céramique témoigne de l'évolution de la société, depuis les fresques de Lascaux en Dordogne jusqu'aux verres intelligents !
Mots-clés	Couleur, lumière, pigments, verres, céramiques, lustre, glaçure, JIREC 2014.
Abstract	The color of glasses and ceramics For centuries glasses and ceramics have been made <i>via</i> the high temperature processing of clays or sand and so-called "arts of fire". Therefore, one has to play with light and fire in order to get colored and glazed materials. The story of glasses and ceramics then depends on our ability to control the behaviour of inorganic pigments upon heating at high temperatures.
Keywords	Color, light, pigments, glasses, ceramics, glaze, JIREC 2014.

La couleur naît du dialogue entre lumière et matière : c'est au moment où elle entre en contact avec la matière que la lumière blanche se transforme en couleurs. L'interaction entre ces deux partenaires donne naissance à toute la palette des couleurs que nous connaissons, le bleu du ciel, le rouge du rubis, le vert de l'émeraude ou l'iridescence des opales. Selon la nature de l'interaction, on observe des couleurs physiques liées à la diffusion et à la dispersion de la lumière (bleu du ciel, opalescence, arc-en-ciel, iridescence...) ou chimiques dues à l'absorption du rayonnement électromagnétique par des pigments ou des teintures. Un troisième partenaire, le feu, intervient lorsqu'il s'agit de colorer des verres ou des céramiques. Ces matériaux, issus de « l'art du feu », sont obtenus par cuisson de l'argile ou fusion du sable à haute température. Un tel chauffage, à plusieurs centaines de degrés, modifie les propriétés des pigments utilisés pour la coloration. Les teintures organiques ne résistent pas à un tel traitement et seuls les pigments minéraux peuvent être utilisés. Le mode de cuisson (durée, température, atmosphère...) joue un rôle fondamental dans la qualité de l'effet visuel obtenu, qui dépendra d'un jeu subtil entre ces trois partenaires, la matière, le feu et la lumière.

Le rouge et le noir

Les peintures pariétales qui ornaient les grottes de nos ancêtres ne présentaient pratiquement que deux couleurs, le rouge et le noir. Elles étaient obtenues grâce à des pigments naturels tels que le charbon de bois ou l'oxyde de manganèse MnO_2 pour le noir et l'ocre pour le rouge. L'ocre naturelle est une argile colorée par la présence d'oxydes de fer(III) plus ou moins hydratés, goethite $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ou hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. C'est sans aucun doute le premier

pigment utilisé par l'homme. On le retrouve dans les peintures pariétales les plus anciennes. Les empreintes négatives de mains qui ornent la grotte de Chauvet (Ardèche) par exemple ont été obtenues par la méthode du pochoir en projetant une suspension d'ocre sur une main posée sur la paroi rocheuse. Ce pigment est encore largement utilisé de nos jours dans la peinture, la poterie et le bâtiment (briques, tuiles...). Ce sont les ocres qui confèrent leurs couleurs flamboyantes aux paysages du Luberon.

La couleur des ocres dépend de l'état d'hydratation de l'oxyde de fer. La goethite jaune se déshydrate vers 300 °C pour donner de l'hématite rouge, ce qui permet, en jouant avec le feu, d'obtenir toute une palette de couleurs allant du jaune au rouge sombre. En analysant les peintures pariétales, on a pu déterminer la température à laquelle les pigments avaient été chauffés. Cette information constitue un indice important pour déterminer l'état d'avancement technologique des hommes qui avaient décoré la paroi de leur grotte.

L'ocre a aussi été utilisée pour orner les poteries de motifs variés. Comme pour les peintures pariétales, les couleurs obtenues vont du jaune au rouge brun. Cependant, une autre possibilité est offerte en chauffant la poterie en atmosphère réductrice. La poterie est élaborée à partir d'une pâte formée d'un mélange d'argile et d'eau que l'on met en forme à l'aide d'un tour de potier. Cette ébauche est ensuite chauffée à plusieurs centaines de degrés de façon à éliminer l'eau et durcir la pièce par frittage. Un simple chauffage à l'air conduit à des teintes rouges plus ou moins foncées selon la température. Un progrès important a été obtenu en réalisant le chauffage sous atmosphère réductrice. On obtient alors des couleurs noires dues à la formation de magnétite Fe_3O_4 (figure 1). La couleur noire de cet oxyde de fer est liée à des transferts électroniques d'intervallence entre ions ferreux Fe^{2+} et ferriques Fe^{3+} . Elle est caractéristique des composés à



Figure 1 - En jouant sur la température et le mode de chauffage, l'ocre conduit à des couleurs allant du jaune au rouge puis au noir. La goethite $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ jaune se déshydrate vers $300\text{ }^\circ\text{C}$ pour donner l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ rouge qui, par réduction au-dessus de $800\text{ }^\circ\text{C}$, donne la magnétite noire Fe_3O_4 .

valence mixte dans lesquels un ion se trouve à deux états d'oxydation différents. Un exemple typique est celui du bleu de Prusse $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. De nos jours, ce processus est utilisé pour élaborer des vitrages électrochromes, dans lesquels la couche sensible est formée d'un film d'oxyde de tungstène WO_3 intercalé entre deux électrodes transparentes d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO, « indium tin oxide »). Incolore à l'état oxydé, ce composé devient bleu lorsque l'on injecte des électrons de façon à réduire une partie des ions W^{6+} en W^{5+} . Le phénomène est réversible et la coloration disparaît lorsque l'on inverse la polarité des électrodes.

Selon les manuscrits anciens, la réduction des ocre rouges était réalisée en ajoutant du bois vert et en fermant le four. Cet art, parfaitement maîtrisé par les Grecs anciens, a fait la beauté de leurs poteries. Le traitement s'effectue en trois étapes. Une première cuisson oxydante à l'air libre à $900\text{ }^\circ\text{C}$ conduit à une céramique rouge dans laquelle tout le fer est sous forme ferrique Fe^{3+} . La poterie étant séchée, on applique une barbotine d'argile sur les parties destinées à être noires. On effectue alors un deuxième chauffage en atmosphère réductrice (tirage réduit avec ajout de bois vert) et toute la céramique devient alors noire. Une dernière cuisson en tirage ouvert entraîne l'oxydation des zones poreuses de la céramique qui redeviennent rouges, tandis que les zones recouvertes de barbotine fine, vitrifiée et non perméable à l'air, restent noires.

La réduction complète des ions ferriques en Fe^{2+} conduit à des colorations bleu-vert qui font la beauté des céladons. Ces porcelaines coréennes sont obtenues en déposant une couche de cendres et d'argile sur la poterie. Un chauffage vers $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ entraîne la réduction du fer par la cendre et la vitrification du dépôt. Selon la légende, les premiers céladons furent obtenus par hasard, lorsqu'un four de potier s'emballa jusqu'à atteindre des températures de $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$. Les cendres de bois incandescentes retombèrent alors sur la poterie en lui donnant cet aspect vert translucide !

Du bleu égyptien au bleu des chimistes du XIX^e siècle

Le rouge et le noir étaient obtenus en utilisant des terres naturelles abondantes, mais tel n'était pas le cas du bleu que l'on extrayait du lapis-lazuli, pierre semi-précieuse qui était relativement rare et de ce fait coûteuse. Le principal gisement se trouvait en Afghanistan, d'où le nom de « bleu outremer » souvent donné au pigment que l'on en extrait. Pourtant, le bleu jouait un rôle important dans les anciennes civilisations. Pour les Égyptiens par exemple, il symbolisait le souffle divin ! Cela explique sans doute pourquoi le premier

pigment synthétique a été le bleu égyptien, élaboré par les constructeurs de pyramides il y a plus de $5\ 000$ ans. Ce pigment, à base de cuivre, était obtenu par cuisson oxydante d'un mélange de sable (silice), de calcaire (calcium) et d'un fondant à base de sodium (natron). Après refroidissement lent, on obtenait une pâte de verre de couleur bleue. Cette couleur était due à l'addition de sels de cuivre qui, après cuisson, donnaient un silicate de cuivre, la cuprorivaïte ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$). Destiné à remplacer le lapis-lazuli, le bleu égyptien s'est répandu dans tout le bassin méditerranéen, où il a été utilisé jusqu'au VII^e siècle. Au Moyen Âge, il fut remplacé par des teintures (pastel, indigo) extraites de plantes dont la culture a fait la richesse du Languedoc. Malheureusement, ces teintures organiques ne pouvaient résister aux températures mises en jeu lors de l'élaboration des verres et des céramiques ! C'est pourquoi les chimistes du XIX^e siècle ont cherché à synthétiser d'autres pigments minéraux tels que le « bleu Thénard » (aluminat de cobalt Al_2CoO_4) et le « bleu Guimet » obtenu par chauffage d'un mélange de sulfate de sodium et de silicate d'alumine.

La couleur bleue des sels de cuivre est due à des transitions d-d au sein de la configuration $3d^9$ de l'ion cuivrique Cu^{2+} . De faibles variations du champ cristallin entourant les ions Cu^{2+} conduisent à des colorations vertes que l'on retrouve dans de nombreux pigments. Le vert malachite par exemple est un hydroxy-carbonate de cuivre $3\text{Cu}(\text{AsO}_2) \cdot \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Le cuivre (Cu^{2+} , $3d^9$) en coordination octaédrique déformée (D_{4h}) donne des colorations relativement faibles. Des bleus plus intenses sont obtenus avec le cobalt (Co^{2+} , $3d^7$) en symétrie tétraédrique, dans laquelle l'absence de centre d'inversion autorise les transitions d-d. On obtient un bleu profond qui a fait la renommée des verreries vénitienes. On retrouve des pigments à base de cobalt dans les vitraux de nos cathédrales ainsi que sur les faïences de Nevers. Dans ces faïences de « grand feu », les décors bleus sont réalisés à partir d'un silicate double de potassium et de cobalt obtenu par chauffage à plus de $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ d'un mélange de sable (SiO_2) avec un fondant (K_2CO_3) et de l'oxyde de cobalt (CoO). Le tesson, formé d'argile rouge et de marne blanche, est tout d'abord chauffé vers $900\text{ }^\circ\text{C}$ pour donner un biscuit poreux. On dépose ensuite, par émaillage au trempé, une fritte bleue broyée finement. Une dernière cuisson à haute température, vers $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$, donne à la faïence son aspect particulier (figure 2).

Lustre et transparence

Deux types de comportement se produisent lorsqu'un rayon lumineux vient frapper un objet : une partie de la lumière est réfléchiée par la surface tandis que l'autre traverse



Figure 2 - Les faïences de Nevers présentent des décors bleus obtenus par dépôt d'une fritte contenant des sels de cobalt.

la matière. L'effet optique perçu par l'œil est la résultante de ces deux processus.

La principale caractéristique des verres est leur transparence, qui est liée aux chocs élastiques (sans échange d'énergie) se produisant lorsqu'un rayonnement traverse un milieu condensé. Ces chocs entraînent une diminution de la vitesse de propagation de la lumière qui se traduit par l'indice optique $n = c/v$ du milieu. Ils ont aussi pour effet de dévier les rayons lumineux, entraînant une diffusion plus ou moins importante selon la dimension des hétérogénéités au sein du matériau. Le verre, matériau homogène, est transparent et il le reste tant que la taille des hétérogénéités est inférieure à la longueur d'onde du visible. Une opalescence apparaît lorsque l'on ajoute des phosphates ou des composés fluorés. Ces composés, solubles dans le verre en fusion, recristallisent au cours d'un traitement thermique. Le verre transparent avant recuit devient opalescent lorsque le diamètre des cristaux atteint le micron. Un grossissement plus important bloque la transmission du rayonnement et l'objet devient opaque. C'est ce que l'on observe lors de l'élaboration des vitrocéramiques.

La transparence d'un verre nécessite une grande qualité des produits et du traitement thermique. À l'origine, le verre élaboré par la technique du noyau, dans un moule de sable et d'argile, était relativement grossier. La pâte de verre obtenue était trop hétérogène pour être transparente. Il fallut attendre le développement du soufflage, l'utilisation de fondants et la possibilité d'atteindre des températures plus élevées pour que l'on parvienne à produire un verre homogène transparent.

Les verres « rubis »

Un phénomène particulier intéressant est observé en présence de nanoparticules métalliques (Au, Ag, Cu) : une teinte rouge intense apparaît, donnant naissance aux verres « rubis » que l'on trouve dans les vitraux ou la verrerie d'art. La transparence du verre n'est pas affectée par la présence des nanoparticules, mais l'excitation des électrons de conduction entraîne la formation d'oscillations collectives (effet plasmon) qui confèrent au verre sa couleur rouge caractéristique.

Les verres rubis ont été utilisés depuis longtemps pour réaliser les vitraux de nos cathédrales. Ils étaient obtenus par réduction de sels d'or par l'étain au sein du bain fondu. Le verre fondu puis trempé est incolore. Les atomes d'or sont trop petits pour engendrer un effet plasmon. La coloration rouge apparaît au cours d'un recuit au-dessus de 500 °C lorsque les atomes d'or diffusent dans le verre et s'associent pour former des nanoparticules. La couleur devient de plus en plus sombre au cours du recuit et la transparence du verre disparaît lorsque le diamètre des particules métalliques devient trop important.

La coupe de Lycurgue élaborée par les Romains au IV^e siècle est un remarquable exemple des possibilités qu'offrent les nanoparticules métalliques. Elle change de couleur selon l'éclairage (*figure 3*) : éclairée de l'extérieur (lumière réfléchie), elle paraît verte et opaque, tandis que lorsque la source lumineuse est placée à l'intérieur de la coupe (lumière transmise), elle paraît rouge et translucide. Ce phénomène est dû à la présence de nanoparticules métalliques (or, argent) de quelques dizaines de nanomètres de diamètre qui réfléchissent la lumière verte. Éclairée de l'extérieur, on ne voit que la lumière réfléchie et la coupe paraît verte. Par contre, elle paraît rouge lorsque la source



Figure 3 - La coupe de Lycurgue paraît verte ou rouge selon qu'elle est éclairée de l'extérieur (lumière réfléchie) ou de l'intérieur (lumière transmise).

lumineuse est placée à l'intérieur de la coupe, car la composante verte est réfléchie vers l'intérieur de la coupe et on ne voit que la lumière transmise rouge qui traverse la paroi de verre.

Lustre, glaçure et émail

L'aspect d'un objet non transparent est essentiellement dû à la lumière réfléchie par sa surface. Le coefficient de réflexion d'une surface est d'autant plus important que l'indice est grand, d'où le pouvoir couvrant élevé du blanc de titane TiO_2 ($n = 2,55$) et du blanc de plomb $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ($n = 1,97$). Une surface lisse engendre une réflexion spéculaire qui confère à l'objet un aspect brillant, tandis qu'un aspect mat est obtenu par réflexion diffuse sur une surface rugueuse. Les terres cuites sont en général mates et poreuses. Pour obtenir une poterie vernissée, on dépose un enduit vitrifiable à sa surface de façon à la rendre étanche et à lui conférer un aspect brillant. Dans l'Antiquité, les Égyptiens réalisaient des glaçures céramiques en ajoutant simplement de l'eau salée à l'argile des poteries. En séchant, le sel remontait à la surface de la poterie et se vitrifiait lors de la cuisson. La température était cependant trop basse pour conduire à un émail de bonne qualité. Aujourd'hui, on dépose un enduit contenant un fondant (bore, plomb) que l'on vitrifie par chauffage à haute température. On obtient ainsi une couche lisse (glaçure, émail) qui confère un aspect brillant à la céramique.

Une variante de ce procédé mettant en jeu des nanoparticules métalliques permet d'obtenir un effet particulier que l'on appelle « lustre ». Après glaçure, on dépose une fine couche d'enduit contenant un mélange de sels d'or et d'argent. Une dernière cuisson réductrice entraîne la formation d'une couche vitreuse au sein de laquelle sont dispersées des nanoparticules métalliques. Réflexion spéculaire et résonance plasmon se conjuguent alors pour donner ce brillant à reflets métalliques que l'on appelle « lustre » !

Iridescence

Une diffusion incohérente est observée lorsque la lumière traverse un objet homogène transparent tel que le verre. Cela

n'est plus le cas lorsque la matière présente une microstructure régulière. Des phénomènes de diffusion cohérente apparaissent lorsque la périodicité de la microstructure est comparable à la longueur d'onde de la lumière. En lumière monochromatique, on observe un phénomène de diffraction qui obéit à la relation de Bragg $n\lambda = 2d\sin\theta$. C'est la diffraction bien connue des rayons X, où d correspond à des distances interatomiques. En lumière blanche polychromatique, la relation n'est valable que pour certaines longueurs d'onde, ce qui conduit à des phénomènes d'iridescence.

La nature nous offre de nombreux exemples de telles structures avec les nacres formées de feuillets d'aragonite séparés par des couches de protéines d'environ 0,1 μm . Les opales sont constituées de nanobilles de silice de quelques dixièmes de microns, noyées dans une matrice de silice hydratée amorphe. Les ailes de papillons enfin offrent une incroyable variété de couleurs physiques.

Les pigments nacrés sont largement utilisés en cosmétique ou dans la peinture. Ils sont obtenus par addition de plaquettes de mica recouvertes d'oxyde de titane. Déposés à la surface d'un objet (flacon de verre ou

carrosserie métallique), ces pigments lui confèrent un aspect iridescent.

Bibliographie

- Valeur B., *La couleur dans tous ses éclats*, Belin, 2011.
- Delamare F., Guineau B., *Les matériaux de la couleur*, Collection *Découvertes Gallimard*, 1999.
- Bouquillon A., Turrell S., Robinet L., Charbonneau C., Des glaçures Renaissance au cristal moderne : comportement du plomb dans les verres altérés, *L'Act. Chim.*, 2007, 312-313, p. 40.
- Lehman J.-C., L'art du verrier : des nanotechnologies depuis l'Antiquité !, dans *La chimie et l'art : le génie au service de l'homme*, M.-T. Dinh-Audouin, R.A. Jacquesy, D. Olivier, P. Rigny (coord.), EDP Sciences, Collection L'Actualité Chimique-Livres, 2010.
- Colombari P., Secrets retrouvés du lustre abbaside, *Revue de la Céramique et du Verre*, 2004, 139, p. 13.



Jacques Livage

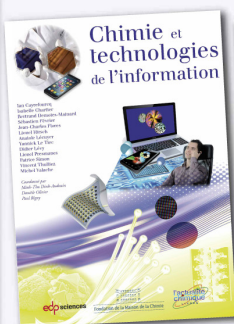
est professeur honoraire au Collège de France*. Il a reçu le **prix de la division Enseignement-Formation de la Société Chimique de France en 2014**.

* Chimie de la matière condensée, Collège de France, place Marcelin Berthelot, F-75231 Paris Cedex 05. Courriel : Jacques.livage@upmc.fr

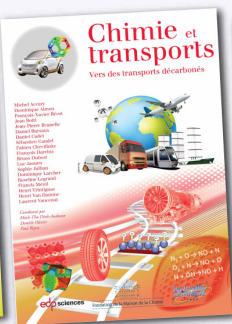
Collection L'Actualité Chimique-Livres



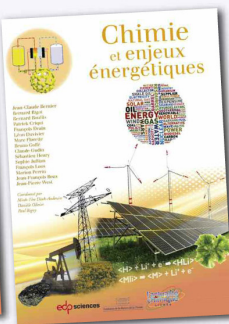
Janvier 2015 - 292 p. - 25 €



Sept. 2014 - 234 p. - 25 €



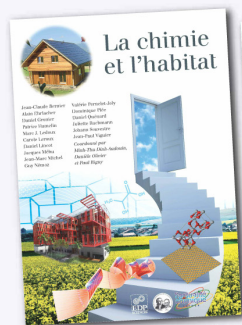
Janvier 2014 - 272 p. - 24 €



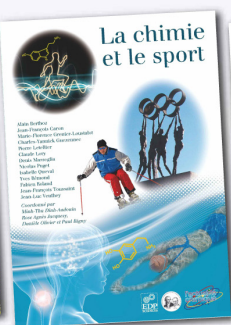
Sept. 2013 - 274 p. - 24 €



Octobre 2012 - 300 p. - 24 €



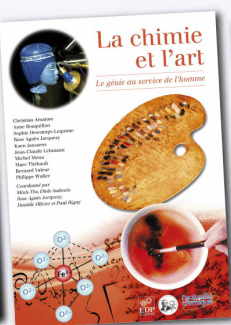
Octobre 2011 - 292 p. - 24 €



Janvier 2011 - 264 p. - 24 €



Octobre 2010 - 292 p. - 24 €



Juin 2010 - 244 p. - 24 €



Janvier 2010 - 182 p. - 19 €



Août 2009 - 208 p. - 24 €

Commandez-les sur edition-sciences.com