



Technè

La science au service de l'histoire de l'art et de la préservation des biens culturels

42 | 2015

Science et conservation

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

Enamel opacification techniques in the 19th century: new insight as a result of scanning electron microscopy

Patrice Lehuédé, Marie Collin et Michel Dubus



Édition électronique

URL : <http://journals.openedition.org/techne/7095>

DOI : [10.4000/techne.7095](https://doi.org/10.4000/techne.7095)

ISSN : 2534-5168

Éditeur

C2RMF

Édition imprimée

Date de publication : 1 décembre 2015

Pagination : 92-100

ISBN : 978-2-7118-6249-8

ISSN : 1254-7867

Référence électronique

Patrice Lehuédé, Marie Collin et Michel Dubus, « Techniques d'opacification de l'émail au XIX^e siècle : nouvel éclairage apporté par le microscope à balayage à effet de champ », *Technè* [En ligne], 42 | 2015, mis en ligne le 01 décembre 2015, consulté le 11 mars 2021. URL : <http://journals.openedition.org/techne/7095> ; DOI : <https://doi.org/10.4000/techne.7095>



La revue *Technè. La science au service de l'histoire de l'art et de la préservation des biens culturels* est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 4.0 International.



Fig. 1. Vase forme calice représentant les saisons, émaillé par Philipp, figures et ornements composés et exécutés par Gobert, Sèvres, MNC 7503. © RMN-Grand Palais (Sèvres, Cité de la céramique)/Martine Beck-Coppola.

Patrice Lehuédé
Marie Collin
Michel Dubus

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

Enamel opacification techniques in the 19th century: new insight as a result of scanning electron microscopy

Résumé. La Cité de la Céramique à Sèvres conserve des verres d'origines diverses utilisés au XIX^e siècle pour les peintures sur porcelaine et les émaux sur cuivre. Nous avons étudié neuf de ces verres opaques ou opalescents. Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) montrent qu'ils contiennent des particules dont les dimensions sont de l'ordre de 0,1 µm pour les verres opalescents, nettement plus grandes dans le cas des verres opaques. La nature de ces particules a été déterminée par spectroscopie par dispersion d'énergie (energy dispersive spectroscopy – EDS) et par diffraction des rayons X (DRX). Dans certains cas, des solutions classiques (cassitérite, antimoniate de calcium) ont été utilisées. Dans d'autres cas, des compositions plus complexes (arséniate de plomb pouvant contenir du phosphore, du calcium...), voire pratiquement inconnues (antimoniate de potassium et silicium, phosphate de sodium et calcium) ont été mises en évidence. Le microscope à balayage équipé d'un canon à effet de champ¹ est un outil précieux pour visualiser la phase opacifiante, en déterminer la granulométrie et en estimer la composition.

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

Abstract. The Cité de la Céramique, in Sèvres, has a collection of glass of diverse provenance used in the 19th century for painting on porcelain and enamelling on copper. We studied nine of these opaque and opalescent glasses. Observation obtained via scanning electron microscopy showed that opalescent glass contained particles measuring about 0.1 µm, while particles in opaque glass were much larger. The nature of these particles was determined by energy dispersive spectroscopy (EDS) and by X-ray diffraction (XRD). In some cases, conventional solutions (cassiterite, calcium antimonate) had been used. In other cases, more complex compositions (lead arsenate containing phosphorus, calcium...), or practically unknown compositions (potassium silicon antimonate, sodium calcium phosphate) came to light. Fitted with a field emission¹ gun, the scanning electron microscope is a valuable tool for observing the opacifier and determining the size and the composition of the particles.

Keywords. Enamel, history of techniques, opacifier, Sèvres, lead glass, scanning electron microscope.

Introduction

La renaissance, au XIX^e siècle, de l'émail sur métal, après plusieurs siècles de déclin, est connue grâce aux recherches d'Anne Dion pour la monarchie de Juillet² et de Daniel Alcouffe pour le Second Empire³. Cet art est étroitement lié à la fabrication des pierres synthétiques, les orfèvres s'adressant aux émailleurs pour mettre en couleur leurs créations et aux peintres émailleurs pour y ajouter des figures. Ces derniers se fournissent en demi-produits (verre, cristaux colorés et émaux) auprès des fabricants de strass, des *compositeurs de pierres fausses*⁴ et des *chimistes pour la haute verrerie*⁵. Brongniart, qui s'intéresse depuis longtemps à la technique de l'émail⁶, rassemble un fonds d'objets en émail pour le Musée céramique et vitrique⁷ à partir de dons provenant des expositions. Il

encourage les essais de peinture en émail à la manière de Limoges pour retrouver les techniques du XVI^e siècle⁸. Le 1^{er} janvier 1846, son adjoint à la direction de la Manufacture, Ebellen, crée l'atelier d'émail sur métaux. C'est sous la direction de Régnault à partir de 1859 que cette production s'est développée avec des artistes comme Meyer-Heine et Philipp pour s'achever dans les années 1870 ainsi qu'en témoigne l'inventaire de la Cité de la Céramique (fig. 1)⁹.

L'atelier d'émail a développé ses propres recettes et s'est aussi approvisionné chez les fournisseurs de demi-produits, dont 28 datés de 1848 à 1873 ont été réunis aux collections du musée dans les années 1980 grâce à l'initiative d'Antoine d'Albis, directeur technique de la Manufacture, et d'Antoinette Faÿ-Hallé, conservateur du musée. Parmi ces verres, 9 étaient opalescents ou opaques¹⁰ et font l'objet de cette étude (fig. 2,

Patrice Lehuédé, chercheur bénévole au C2RMF-PSL/IRCP (patrice.lehuede@culture.gouv.fr). Marie Collin, stagiaire de master 2 Instrumentation au Service de l'Art, année scolaire 2013-2014, Université Jean Perrin, Lens (marie@collin.fr). Michel Dubus, ingénieur d'étude au C2RMF (michel.dubus@culture.gouv.fr).

Tableau 1. Description des échantillons étudiés

Nature	Aspect	Date	Fabricant	Application
Fondant opalin verdâtre	opaque	22 août 1864		
Émail bleu lapis, très clair	opaque	11 avril 1864	Appert Paris	émail
Chrysoprase vert bleu	opaque	15 juin 1850	Appert Paris	
Opale blanche	opalescent	13 novembre 1848	Tulout n°6 Paris	
Rose opaque	opaque	04 janvier 1850	Tulout Paris	
Jaune transparent orange	légèrement opalescent	19 août 1862	Manufacture de Sèvres	émail sur cuivre
Émail turquoise ou céleste AC	opalescent	08 octobre 1860	Tilry Venise	porcelaine tendre
Bleu céleste pur	opaque			
Bleu turquoise	opaque		Dal Moro Murano	

94

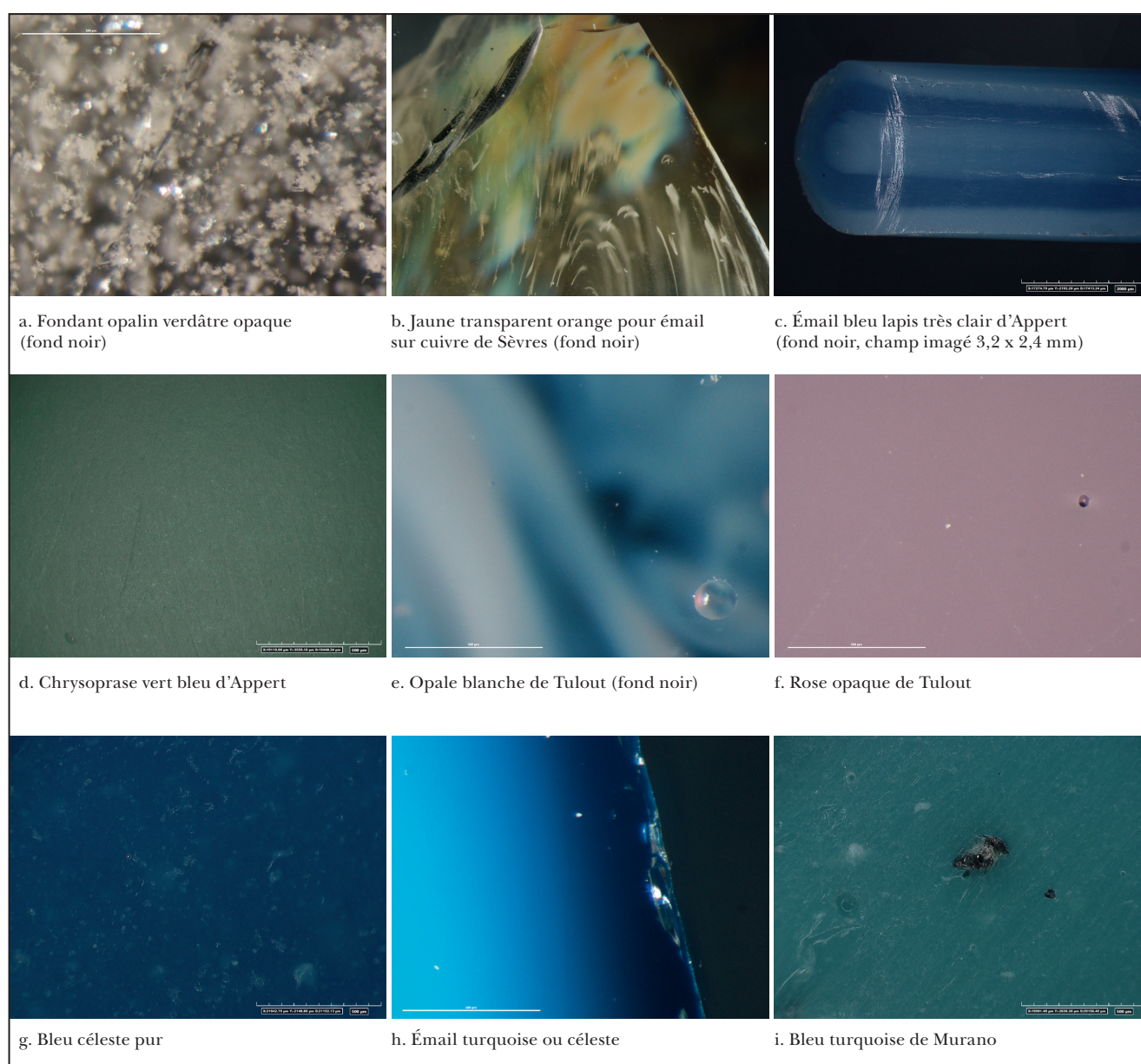


Fig. 2. Vue des échantillons en coupe, microscopie optique, champ imagé 1,3 x 1 mm sauf c. © C2RMF/Marie Collin.

tableau 1), la détermination de l'opacifiant constituant un défi au moment où le C2RMF s'est équipé d'un microscope à balayage à effet de champ.

Une des propriétés fondamentales du verre est habituellement sa transparence, mais pour certaines applications, on peut souhaiter que le verre soit opacifié. Il existe de nombreuses méthodes pour rendre le verre¹¹ opaque ou opalescent, toutes consistant à introduire dans la matrice vitreuse une seconde phase, finement divisée, d'indice de réfraction différent de celui de la matrice. Le plus souvent, il s'agit de cristaux. La physique de l'opacification est bien connue depuis longtemps¹², et, classiquement, on différencie l'aspect optique par la dimension des particules. Si les particules sont plus grandes que la longueur d'onde de la lumière, on parle alors de diffusion de Mie et le verre est opaque, tandis que lorsque les particules sont plus petites que la longueur d'onde de la lumière, c'est la théorie de Rayleigh qui explique la diffusion. Dans ce dernier cas, elle est isotrope et l'intensité diffusée suit une loi en k/λ^4 : les courtes longueurs d'onde sont plus diffusées que les grandes, de sorte qu'en lumière diffusée, l'objet a un reflet bleuté alors qu'en lumière transmise, il apparaît légèrement brun-jaune. Ce dichroïsme est parfois recherché par les artistes. On voit donc que la dimension des particules est un paramètre primordial si on veut étudier finement des objets opacifiés et que l'échelle à considérer est plus petite que le micron, ce qui nécessite des instruments présentant une bonne résolution.

La différence entre verre opalescent et verre opale est connue empiriquement au moins depuis la fin du XVII^e siècle à Venise, avec l'introduction de l'arséniate de plomb¹³. D'une manière générale, le XIX^e siècle a été une période de bouleversements dans les procédés de fabrication, avec le développement de la chimie, la découverte de nouveaux éléments, etc. Dans le domaine de l'opacification, c'est à cette époque que les fluorures de sodium et de calcium ont été introduits et sont largement utilisés depuis lors. Il était donc très intéressant de voir comment ces développements s'étaient traduits dans le cas des verres qui font l'objet de cette étude.

De plus, si l'opacification des verres sodocalciques a fait l'objet d'un certain nombre de recherches¹⁴, l'opacification des verres au plomb a été beaucoup moins étudiée.

Conditions expérimentales

L'analyse élémentaire moyenne des verres a été obtenue par PIXE-PIGE (*Particle Induced X-Ray Emission* et *Particle Induced Gamma Emission*) grâce à l'accélérateur AGLAE, dans des conditions classiques¹⁵.

L'observation des cristaux responsables de l'opacification des verres a été effectuée sur des sections polies à l'aide d'un microscope à balayage à effet de champ JEOL 7800F, en mode « électrons secondaires » et « électrons rétrodiffusés », ce dernier mode étant plus adapté à la détection de phases de composition différente de celle de la matrice¹⁶.

Les diffractogrammes ont été obtenus sur les prélèvements polis et sur d'autres finement broyés auxquels un peu de quartz a été ajouté pour constituer un étalon interne, avec un appareil Rigaku R AXIS IV++¹⁷.

Résultats

Analyse élémentaire

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

Le *fondant opalin verdâtre* se distingue car il contient très peu d'alcalins et beaucoup de bore : c'est le plus riche en plomb et le seul à contenir de l'étain. On sait que le bore est un fondant efficace utilisé à partir de la fin du XVII^e siècle¹⁸ ; il confère également au verre une bonne durabilité et diminue son coefficient de dilatation, deux propriétés qui ont pu inciter à l'employer ici. Le *jaune transparent orange* de Sèvres pour émail sur cuivre est potassique, l'*émail turquoise* de Tilry pour la porcelaine tendre est sodique. Les autres verres contiennent à la fois du sodium et du potassium. L'*opale blanche* et le *rose opaque* de Tulout présentent une grande similitude, le second contient plus d'arsenic, de magnésium, de fer et de manganèse ; ce dernier élément, sous forme oxydée, confère sa couleur rose pourpre au verre. Le cuivre est responsable de la coloration de l'*émail turquoise* de Tilry, du *bleu céleste pur* et du *bleu turquoise* de Murano, le cobalt de la coloration bleue de l'*émail bleu lapis très clair* d'Appert, l'argent de la coloration du *jaune transparent orange* de Sèvres pour émail sur cuivre. Quant à la teinte du *fondant opalin verdâtre*, il n'est pas évident d'en déterminer l'élément colorant responsable. Enfin le chrome, utilisé à partir du XIX^e siècle comme colorant vert, est présent dans le *chrysoprase vert bleu* d'Appert.

D'après ces analyses élémentaires globales, on peut suspecter la présence d'opacifiants de type cassitérite (SnO_2) dans le *fondant opalin verdâtre*, de type phosphate dans l'*émail bleu lapis très clair* d'Appert et dans l'*émail turquoise* de Tilry, d'antimoniote dans le *bleu céleste pur* et le *bleu turquoise*, sans qu'il soit possible de dire s'il s'agit d'antimoniote de calcium ou de plomb, encore que ce dernier soit peu probable puisqu'il donnerait une teinte verte aux échantillons. Enfin, des teneurs élevées en arsenic sont détectées dans le *fondant opalin verdâtre*, l'*émail bleu lapis très clair* d'Appert, l'*opale blanche*, le *rose opaque* de Tulout et l'*émail turquoise* de Tilry, et pourraient être le signe que ces échantillons sont opacifiés à l'aide de l'arséniate de plomb.

Tableau 2. Analyse moyenne PIXE-PIGE des échantillons (en % en poids d'oxyde)

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

96

Morphologie et dimensions des opacifiants

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

- Gros cristaux géométriques : *fondant opalin verdâtre* (fig. 3), *bleu céleste pur* (fig. 4), *bleu turquoise*.
- Nodules de l'ordre du micron : *émail bleu lapis très clair* d'Appert, *rose opaque* de Tulout (fig. 5).
- Cristaux géométriques de l'ordre du micron s'organisant en étoiles : *chrysoprase vert bleu* (fig. 6).
- Nodules de l'ordre de 0,1 micron : *émail turquoise* de Tilry (fig. 7a), *opale blanche* de Tulout (fig. 7b), *jaune transparent orange* de Sèvres pour émail sur cuivre.

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

Composition élémentaire des opacifiants

La détermination de la composition élémentaire des opacifiants par EDS ne pose pas de problème quand les cristaux mesurent quelques microns, en utilisant des conditions classiques (typiquement un faisceau d'électrons de 15 keV). C'est ainsi que nous avons trouvé les compositions données dans le tableau 3 pour les cristaux de plusieurs microns des *fondant opalin verdâtre*, *bleu céleste pur* et *bleu turquoise*. Les cristaux du *fondant opalin verdâtre* sont donc de l'oxyde d'étain, tandis que ceux du *bleu céleste pur* et du *bleu turquoise* ont une composition qui peut correspondre à un antimoniate de potassium et

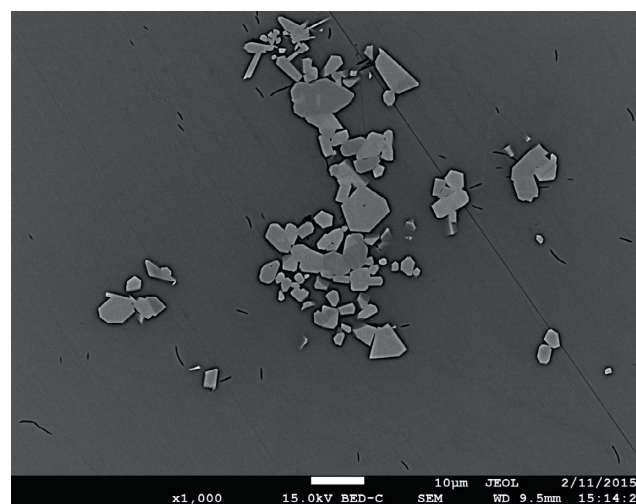


Fig. 3. Fondant opalin verdâtre, image MEB sur coupe polie, électrons rétrodiffusés, champ imagé : 120 x 90 µm. © C2RMF/Patrice Lehuédé.

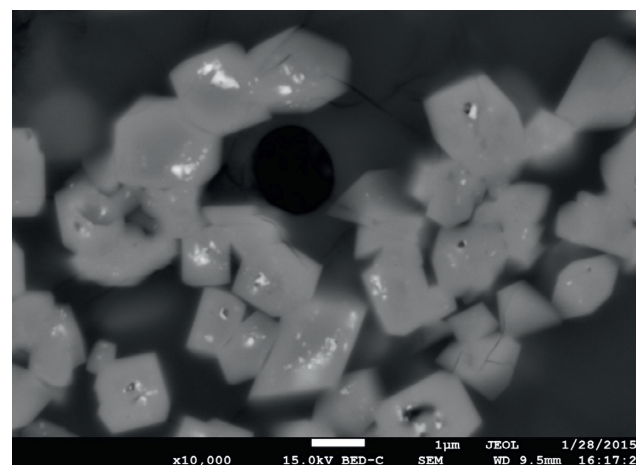


Fig. 4. Bleu céleste pur, image MEB sur coupe polie, électrons rétrodiffusés, champ imagé : 12 x 9 µm. © C2RMF/Patrice Lehuédé.

	NiO	CuO	As ₂ O ₅	Ag ₂ O	SnO ₂	Sb ₂ O ₅	PbO	UO ₃
	0.000	0.02	2.09	0.00	2.99	0.00	48.1	0.00
	0.000	0.01	4.49	0.00	0.00	0.00	21.2	0.00
	0.000	0.12	0.00	0.00	0.00	0.39	48.9	0.00
	0.000	0.01	2.28	0.00	0.00	0.00	39.8	0.00
	0.000	0.01	5.82	0.00	0.00	0.16	38.6	0.00
	0.000	0.00	0.00	0.30	0.00	0.00	30.5	0.00
	0.000	1.69	6.64	0.00	0.00	0.00	13.7	0.00
	0.000	2.15	0.00	0.00	0.00	2.56	17.3	0.00
	0.000	4.05	0.08	0.00	0.00	4.40	13.0	0.00

silicium (KSiSbO₅) si l'on admet que les traces des autres éléments comme Pb, Ca, Na... peuvent provenir du verre sous-jacent.

Pour les nodules de l'ordre du micron (cas de l'*émail bleu lapis très clair* et du *rose opaque* de Tulout), il est nécessaire de diminuer l'énergie des électrons incidents (par exemple à 7 ou 8 keV) afin de limiter le volume analysé : nous trouvons alors les compositions données dans le tableau 4. Malgré un faciès assez proche, les deux types de cristaux ne sont pas de même nature : dans le *rose opaque* de Tulout, il s'agit d'arséniate de plomb avec un peu de calcium (la teneur en CaO du verre est de 0,8 %), tandis que dans l'*émail bleu lapis très clair* d'Appert, il s'agit d'un composé plus complexe contenant oxygène, phosphore, calcium, arsenic et plomb.

Dans le cas du *chrysoprase vert bleu* d'Appert, les cristaux se développent en étoiles à partir d'un petit nodule central qui paraît généralement en creux (sans doute à cause du polissage), donc difficile à analyser par EDS. Les étoiles sont de grandes dimensions (10 ou 20 µm), mais les particules qui constituent les branches des étoiles sont beaucoup plus petites

97

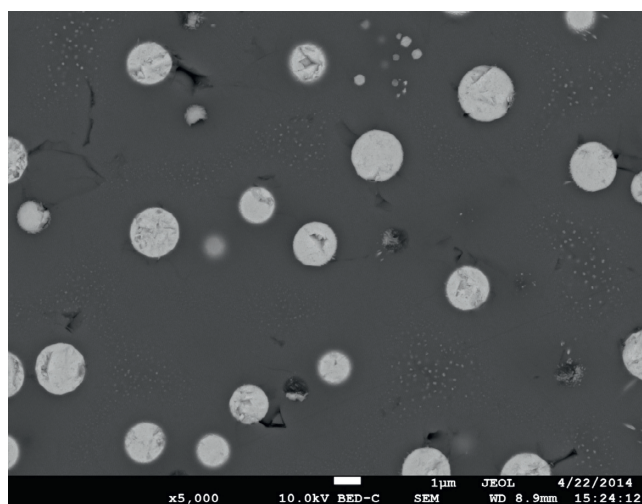


Fig. 5. Rose opaque, image MEB sur coupe polie, électrons rétrodiffusés, champ imagé : 24 x 18 µm. © C2RMF/Patrice Lehuédé.

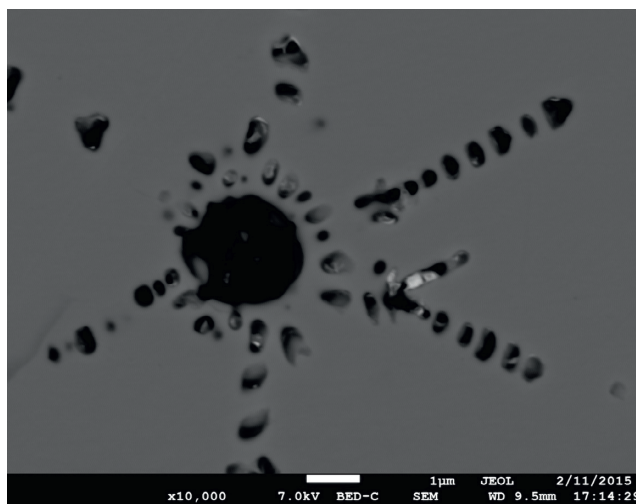


Fig. 6. Chrysoprase vert bleu, image MEB sur coupe polie, électrons rétrodiffusés, champ imagé : 12 x 9 µm. © C2RMF/Patrice Lehuédé.

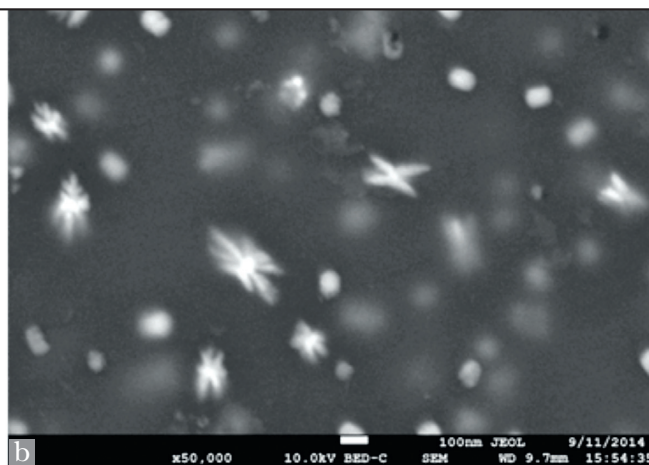
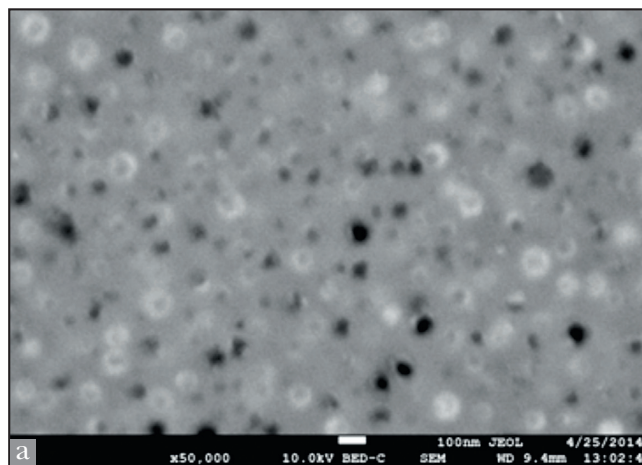


Fig. 7. a : émail turquoise ou céleste AC ; b : opale blanche, images MEB sur coupe polie, électrons rétrodiffusés, champ imagé : 2,4 x 1,8 µm. © C2RMF/Patrice Lehuédé.

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

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

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

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

98

(0,5 µm au maximum) et il est impossible d'analyser les particules elles-mêmes sans intégrer un peu de verre sous-jacent, même en travaillant avec des électrons de 7 keV. De plus, là aussi, la matière constituant les cristaux a été partiellement arrachée lors du polissage. Les résultats ainsi obtenus sont donc à prendre avec prudence et nécessitent une interprétation (tableau 5) : par rapport au verre situé à proximité et analysé dans les mêmes conditions, ces cristaux sont incontestablement fortement enrichis en Na, P et Ca. L'origine de Si et Pb est certainement le verre situé à proximité. Nous n'avons détecté ni fluor, ni arsenic. Il est donc très probable que ces cristaux soient un phosphate double de sodium et calcium.

Dans le cas de l'échantillon *jaune transparent orange* de Sèvres, dans les zones jaunes opalescentes, nous observons des nodules blancs, donc de numéro atomique nettement plus élevé que celui du verre situé à proximité. Les analyses réalisées à 7 kV montrent systématiquement un net enrichissement en argent, d'autant plus important que la particule a un diamètre plus grand, tous les autres éléments étant en

diminution : il s'agit très probablement de particules d'argent métallique. La coloration jaune provoquée par les nanoparticules d'argent est bien connue.

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

Enfin, dans le *bleu céleste pur* et le *bleu turquoise*, à côté des cristaux qui mesurent souvent plusieurs microns, on trouve des petits cristaux de l'ordre de 0,2 µm, peu abondants, présentant une teinte plus claire que les gros cristaux en électrons rétro-diffusés. Ces petits cristaux apparaissent enrichis en calcium et en antimoine : il pourrait s'agir d'antimoniote de calcium.

Étude par diffraction X

Les diagrammes présentent quelques raies assez peu intenses, ainsi qu'un fond continu avec un dôme caractéristique d'une phase vitreuse. Par comparaison avec les diagrammes publiés par ASTM International (American Society for Testing and Materials)¹⁹, nous pouvons identifier :

– *Fondant opalin verdâtre* : cassitérite (SnO₂)²⁰.

– *Bleu céleste pur* et *bleu turquoise* : composé KSiB₅²¹, plus quelques raies qui peuvent correspondre à Ca₂Sb₂O₇.

– *Opale blanche* et *rose opaque* de Tulout : les raies s'indexent bien avec la fiche d'un arséniate de potassium, sodium et plomb [KNaPb₈(AsO₄)₆]²² ou celle d'un arséniate de potassium et plomb [KPb₄(AsO₄)₃]²³. Ces deux composés sont très proches l'un de l'autre : on passe du premier au second par une substitution du sodium par le potassium. On peut imaginer que, dans cette structure, on puisse remplacer une partie des alcalins par du calcium, de façon à tenir compte des résultats des analyses EDS.

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

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

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

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

Tableau 7. Synthèse des résultats

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

– *Chrysoprase vert bleu* d'Appert : phosphate de sodium et calcium NaCaPO₄²⁴.

– *Émail bleu lapis très clair* d'Appert et *turquoise* de Tilry : le diagramme est correct, mais aucune identification satisfaisante n'a pu être trouvée. Les positions des raies ainsi qu'une estimation de leur intensité sont données dans le tableau 6.

Synthèse et interprétation des résultats

Les résultats obtenus sont souvent différents de ceux que l'on trouve dans la littérature (tableau 7). Ainsi l'antimoniote de potassium et silicium (KSbSbO₅) n'est mentionné comme opacifiant qu'une seule fois²⁵, dans deux échantillons de verre filé de Nevers du XVIII^e siècle, verres qui contenaient peu de plomb (4 à 8 % de PbO en poids), mais son diagramme de diffraction n'avait pas pu être identifié. Nous avons trouvé une publication²⁶ qui décrit la synthèse de ce composé et indique son diagramme de diffraction des rayons X : il est identique à celui que nous avons obtenu.

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

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

Néanmoins, il convient de signaler que Turner²⁷ indique que les compositions de ces cristaux (phosphate de calcium et arséniote de plomb) peuvent varier beaucoup sans modifier sensiblement le diagramme de diffraction, qui demeure caractéristique d'une structure type hexagonale dont l'apatite (3Ca₃(PO₄)₂, CaF₂) et la mimétite (3Pb₃(AsO₄)₂, PbCl₂) sont des exemples. En revanche, les cas de la cassitérite et de l'antimoniote de calcium²⁸ sont bien connus et documentés. On

peut aussi noter que nous n'avons jamais rencontré d'antimoniote de plomb, pourtant signalé par Turner²⁹ comme une solution classique pour opacifier les verres au plomb.

Il est surprenant que, dans plusieurs cas, on soit en présence de plusieurs types de cristaux simultanément, comme un antimoniote de potassium et silicium (KSbSbO₅) et un antimoniote de calcium (Ca₂Sb₂O₇) dans les échantillons *bleu céleste pur* et *bleu turquoise* : l'intérêt technologique n'est pas évident, et c'est peut-être seulement pour être plus sûr d'obtenir l'opacification que cette solution a été adoptée.

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

Conclusion

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

pour au moins identifier les éléments présents dans les particules opacifiantes quand elles mesurent moins de 1 µm de diamètre, ce qui a conduit à des informations inédites sur la composition des opacifiants.

À côté d'opacifiants classiques (typiquement SnO₂ sous forme cassitérite), les solutions adoptées pour générer une seconde phase d'indice différent sont très diverses, certaines ne sont d'ailleurs pratiquement pas documentées (KSbO₅ ou NaCaPO₄) et constituent donc une nouveauté.

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

Les antimonates de calcium, largement utilisés pour opacifier les verres sodocalciques, n'ont pas été employés dans les verres au plomb étudiés, probablement pour éviter le risque de précipitation de l'antimoniate de plomb qui génère une coloration jaune.

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

Aucun des échantillons étudiés ne présentait de signe d'altération (pas de fissuration de la couche superficielle, pas de dépôt de sels métalliques en surface) : leur conservation ne semble donc pas poser de problème. Il est vraisemblable qu'il en est de même pour les objets qui ont été décorés à l'aide des matières premières étudiées. C'est néanmoins un point qu'il faudrait vérifier. Les recommandations pour la conservation des verres peuvent s'appliquer à celle des objets émaillés avec ce type de décor : peu de variations de température et humidité relative moyenne et constante.

Remerciements

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

100

Notes

1. Le canon à effet de champ permet de générer un faisceau d'électrons nettement plus fin que celui obtenu classiquement avec des canons à filament de tungstène. La résolution latérale ainsi obtenue est de l'ordre de 1 nm.

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

2. Dion, 2005, p. 145.

3. Alcouffe, 1978, p. 40.

4. Chriten, 1868, p. 318.

5. *Id.*, *ibid.*

6. Brongniart, 1791, p. 192.

7. Brongniart, 1845, p. 392.

8. Coupe en émail grisaille, Description méthodique n° 393.

9. Alcouffe, 1978, p. 40.

10. Tableaux de l'inventaire des couleurs pour la porcelaine, l'émail et le verre, les pâtes colorées et les métaux précieux en usage à la Manufacture de Sèvres, archives MNS, Pb13 et N3.

11. Turner, 1959, p. 18. ; Moretti, 2013, p. 1.

12. Ryde, 1926, p. 282.

13. Moretti, 2013, p. 3.

14. Lahlil, 2008, p. 31.

15. Pichon, 2014, p. 28.

16. Les préparations ont été polies au diamant (0.25 µm) puis recouvertes d'une fine couche de platine (0,8 nm) de façon à s'affranchir des effets de charge. Les analyses élémentaires EDS ont été réalisées avec un système Quantax400 de Bruker équipé de deux spectromètres de 30 mm² disposés à 160°. La tension d'accélération

des électrons a varié suivant l'objectif visé : 15 kV quand les zones analysées étaient de dimensions supérieures à quelques microns, 7 ou 8 kV pour les cristaux de dimensions inférieures.

17. Tube de cuivre (50 kV, 0,65 mA) équipé d'une optique permettant d'obtenir un faisceau parallèle et monochromatique (λ = 1,54186 Å) d'un diamètre de 200 µm. La surface irradiée par le faisceau est de l'ordre du mm².

18. Watts, 1990, p. 211.

19. ASTM.

20. ASTM 21-1250.

21. ASTM 04-011-5079.

22. ASTM 31-1083.

23. ASTM 31-1041.

24. ASTM 29-1193.

25. Lahlil, 2008, p. 273.

26. Crosnier, 1990, p. 848.

27. Turner, 1959, p. 24.

28. Lahlil, 2008, p. 31.

29. Turner, 1959, p. 23.

Bibliographie

Alcouffe D., 1978, « La renaissance des différentes techniques de l'émail sous le Second Empire », *Métiers d'art*, juillet 1978, p. 40-47.

ASTM, <http://www.astm.org>.

Brongniart A., 1791, « L'Art de l'émailleur sur métaux », *Annales de chimie*, IX, p. 192-214.

Brongniart A., Riocreux D., 1845, *Description méthodique du Musée céramique de la Manufacture royale de porcelaine de Sèvres*, Paris, A. Leleux, 2 vol. et atlas (456, 8 p., LXXX pl.).

Bulletin de la Société d'Encouragement de l'Industrie Nationale, 1877, 3^e série, tome IV, p. 626-628.

Chriten T., 1868, *Traité scientifique de l'art du lapidaire*, Paris, chez l'auteur, 491 p.

Crosnier M. P., Guyomard D., Verbaere A., Piffard Y., 1990, "KSbOSiO₄: a new isomorphous derivative of KTiOPO₄", *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 27, p. 845-854.

Dion-Tenenbaum A., 2005, « La renaissance de l'émail sous la monarchie de Juillet », Bibliothèque de l'École des Chartes, 163, p. 145-164.

Lahlil S., *Redécouverte des procédés d'opacification des verres à l'antimoine à travers l'Histoire. Étude des antimonates de calcium*. Thèse de doctorat de l'université Pierre-et-Marie-Curie, 16 décembre 2008, 359 p.

Moretti C., Hreglich S., 2013, « Les verres opaques : la technologie des verriers vénitiens (XV^e-XX^e siècles) », *Les Cahiers de Verre & Histoire*, n° 2, p. 1-7.

Pichon L., Moignard B., Lemasson Q., Pacheco C., Walter P., 2014,

"Development of a multi-detector and a systematic imaging system on the AGLAE external beam", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 318, p. 27-31.

Ryde J. W., Yates D., 1926, "Opal Glasses", *J. Soc. Glass Techn.* p. 274-294.

Turner W. E. S., Rooksby H. P., 1959, "A Study of the Opalising Agents in Ancient Opal Glass", *Glasstechn. Ber.*, 32K-8, p. 17-28.

Watts D. C., 1990, "Why George Ravenscroft introduced lead oxide into crystal glass", *Glass Technol.* 31-5, p. 208-212.