

Stabilité des pigments au chrome dans les glaçures de la Manufacture de Sèvres

Dès sa découverte, le chrome a été utilisé pour colorer des céramiques. En effet, les oxydes de chrome permettent d'obtenir une large variété de couleurs et sont ainsi utilisés comme pigments. Par exemple, en substitution de l'aluminium dans les structures spinelles $ZnAl_2O_4$ ou corindon Al_2O_3 , des composés roses sont obtenus. Ces pigments sont mélangés à un composant incolore qui en se vitrifiant va permettre de fixer le décor au cours de la cuisson de la porcelaine. Néanmoins, une altération de la couleur est observée pour les deux types de pigments : les décors après cuisson apparaissent respectivement marron et vert. Les interactions entre les pigments et les composants incolores en cours de vitrification sont mal connus. Des chercheurs de l'équipe Propriétés des amorphes, liquides et minéraux (PALM) de l'IMPMC, en collaboration avec la Cité de la céramique – Sèvres et Limoges – ont mis en évidence la diffusion de l'aluminium des grains de pigments vers le composant incolore et ont proposé un mécanisme commun d'altération des pigments. Ces résultats permettent de mieux comprendre les interactions entre minéraux chromifères et silicates fondus.

La formulation des pigments étudiés a été mise au point au laboratoire de la Manufacture de Sèvres au milieu du 19^e siècle. Ils sont depuis régulièrement synthétisés. Le mélange de ces pigments avec un composant incolore a été peint sur des supports en porcelaine, puis porté à haute température (1 280°C) pour obtenir une glaçure ou un décor, c'est-à-dire une couche colorée partiellement vitrifiée à la surface de la porcelaine. Ce processus reproduit les techniques de pose d'une glaçure sur porcelaine mais sur des échantillons modernes, qui peuvent donc être analysés par des techniques destructives.

Deux pigments différents ont été étudiés : $ZnAl_{1.59}Cr_{0.41}O_4$ de structure spinelle et $Al_{1.9}Cr_{0.1}O_3$ de structure corindon. La couleur rose de ces pigments s'altère au cours de la cuisson des décors : ils apparaissent respectivement marron et vert après le processus thermique. Des observations au microscope électronique à balayage montrent que les décors de porcelaine sont composés de grains cristallisés, inclus dans une matrice amorphe résultant de la vitrification du composant incolore. Les grains correspondent au pigment de départ, partiellement altérés en périphérie (figure 1).

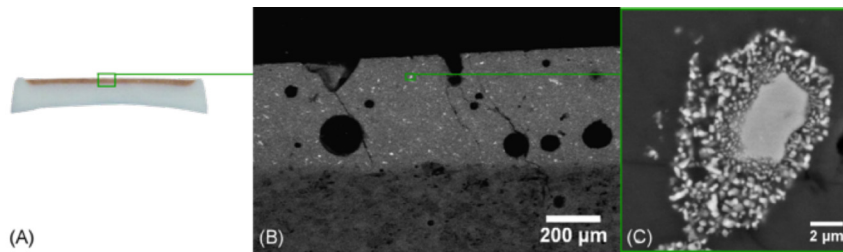


Figure 1

Exemple du décor réalisé à partir du pigment spinelle. (A) photographie d'une section d'un échantillon de porcelaine recouvert d'une glaçure, (B) image MEB de la section analysée par électrons rétrodiffusés, (C) zoom sur un grain de pigment inclus dans la matrice vitreuse.

Deux lames ont été réalisées par faisceau d'ions focalisés (FIB) à l'interface pigment/matrice amorphe pour chaque type de pigment. Des analyses par microscopie électronique en transmission ont montré que les grains de pigments subissent des modifications de composition chimique au cours de la cuisson du décor, selon un mécanisme commun. L'aluminium présent dans les pigments migre progressivement du pigment vers le silicate fondu. Cette migration engendre la formation d'une phase enrichie en chrome en périphérie des grains de pigments initiaux, de même structure cristallographique que le pigment de départ (figure 2). La présence de cette phase enrichie en chrome explique le changement de couleur du décor. En effet, la couleur des composés varie avec la teneur en chrome le long de la solution solide gahnite-zincochromite $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$. La teinte rose commence par s'intensifier, puis une nuance marron apparaît pour $x=1$ jusqu'à la zincochromite verte $ZnCr_2O_4$. La microstructure des grains de pigments altérés dépend de la diffusion de l'aluminium et de l'environnement des grains.

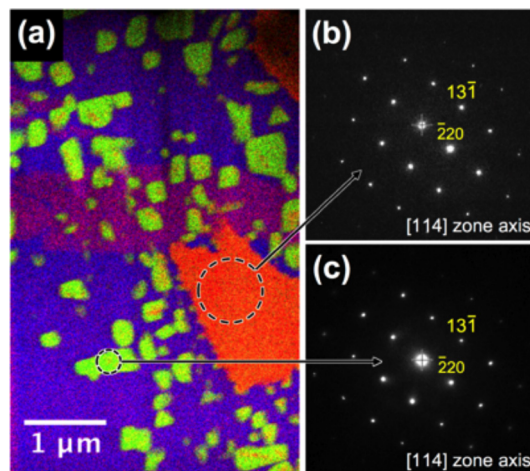


Figure 2

Exemple du décor réalisé à partir du pigment spinelle. (a) Image composite obtenue à partir des cartographies STEM-XEDS des éléments principaux : Al (rouge), Cr (vert) et Si (bleu). Le grain de pigment initial ($ZnAl_{1.59}Cr_{0.41}O_4$ apparaissant en orange) est entouré de grains plus petits enrichis en chrome (apparaissant en vert). (b) et (c) Clichés de diffraction électronique (SAED) montrant que les deux types de grains sont de structures spinelles et orientés selon de même axe.

Au-delà de la problématique de la stabilité des pigments, cette étude permet d'apporter des informations fondamentales sur la stabilité des minéraux chromifères dans les milieux silicates fondus, en mettant en évidence le rôle de la diffusion de l'aluminium et l'influence de la composition chimique du silicate fondu. Ce sujet est d'un intérêt majeur dans des domaines variés : en géologie (formation des minéraux dans les magmas), en chimie (corrosion des matériaux par les verres fondus) ou en optoélectronique (cristallisation contrôlée de nanoparticules dans un verre).

Référence

Interaction between Cr-bearing pigments and transparent glaze: A transmission electron microscopy study

Louisiane Verger, Olivier Dargaud, Nicolas Menguy, David Troadec, Laurent Cormier
JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS

Contact

Louisiane Verger : louisiane.verger@gmail.com