

Tome 60

fascicule 2

Février 1991

Abonnement 140 F — Le numéro 25 F >

ISSN 0366-1326

BULLETIN MENSUEL
DE LA
SOCIÉTÉ LINNÉENNE DE LYON

Siège social : 33 rue Bossuet, F 69006 LYON

Rédaction : R. ALLEMAND

Les minéraux et pigments minéraux utilisés comme colorants

Thérèse Henzi

12 chemin Bellevue, F 69140 Rillieux-la-Pape.

Résumé. — Les colorants minéraux sont utilisés depuis la Préhistoire, soit directement comme peintures, soit dans les arts du feu selon diverses techniques. Au cours des siècles, leur synthèse a pu être réalisée ce qui a permis d'élargir la palette des coloris. Ils sont toujours d'actualité tant dans le domaine technique que dans celui des arts.

Minerals used as dyestuffs

Summary. — Mineral dyestuffs are known and used since Prehistory, either directly as paints or, with particular know-how, in the art of staining glass, decorating ceramics or painting enamel. In the course of the centuries, man learned to synthesize them and to enhance the range of colours. They are still used in technology and arts.

Historique

Depuis les temps les plus reculés, c'est-à-dire depuis le Paléolithique, les hommes ont utilisé des minéraux comme colorants et nous pouvons en admirer les traces dans les grottes préhistoriques. Leur palette était encore restreinte et comportait les oxydes de fer rouge et noir (hématite et magnétite) ainsi que les oxydes de fer hydratés (limonite et goëthite) pour les teintes jaunes. Pour les teintes brunes ils utilisaient de l'oxyde de manganèse et pour le noir, le charbon.

Dans la grotte de Lascaux, on a retrouvé ces minéraux aussi bien à l'état trituré sur des pierres qu'en morceaux portant des traces d'usure, ce qui laisse supposer que ces morceaux étaient utilisés directement comme des craies pour dessiner. Sur les peintures rupestres, il n'y a ni bleus ni verts qui sont trop instables, mais on pense que les hommes préhistoriques savaient transformer la limonite en hématite par grillage, c'est-à-dire, en chasser l'eau et obtenir ainsi ce pigment rouge sang (Fe_2O_3).

En Egypte, pendant l'Ancien et le Moyen-Empire, on utilisait couramment charbon de bois, gypse, calcaire, ocre rouge et ocre jaune, malachite et un verre calcique teint en bleu et quelque fois en vert par le cuivre. En effet, l'azurite ne se prête pas comme pigment, parce que trop fragile

(instable) ; c'est pourquoi les anciens la fondaient avec de la silice et du calcaire, pour obtenir un verre coloré, en petites boules qu'ils appelaient caerulea, et qui étaient exportées tout autour du bassin méditerranéen. Il en a été retrouvé dans une boutique de Pompei. Les caerulea étaient broyées et utilisées pour des peintures murales, dont un exemple a été trouvé à Fréjus. D'autre part, le cuivre s'utilisait déjà pour obtenir des glaçures bleues sur céramiques. Pendant le Nouvel-Empire, l'orpiment (As_2S_3) avec sa couleur jaune d'or et le réalgar (AsS) rouge sang sont venus compléter la palette.

Entre 1000 et 300 avant J.-C., le monde antique apprenait à se servir du blanc de zinc (ZnO) et du blanc de plomb ou céruse, qui est un carbonate basique de plomb (cérusite) et qui restera d'actualité jusqu'au début de ce siècle. D'autres pigments connus avant notre ère comprenaient le minium (Pb_3O_4), qui fut découvert en Grèce lors de l'incendie d'un bateau chargé de céruse (transformée alors en oxyde de plomb), ainsi que le jaune de Naples, un antimoniate de plomb.

Le naturaliste Pline l'Ancien est notre source principale d'information sur les techniques des peintures et de leurs matières premières car, lors de l'incendie de la bibliothèque d'Alexandrie, presque toute la documentation antique sur les sciences naturelles a été perdue. C'est donc lui qui nous renseigne sur les provenances des différentes ocres, du cinabre (HgS), du minium, ce dernier étant souvent confondu avec le précédent ou utilisé pour l'allonger. Pour cette raison, et afin d'éviter toute dispute, le maître d'ouvrage devait fournir lui-même ce qui s'appelait les couleurs vives qu'étaient le cinabre et le bleu d'Arménie (lapislazuli ?) et qui étaient les pigments chers. Minium et hématite mélangés étaient utilisés en sous-couche pour le cinabre. Ce dernier venait sous forme de minerai brut d'Almadèn en Espagne et était traité à Rome par un concessionnaire d'état. L'utilisation du cinabre était très règlementée car il s'agissait d'une couleur sacrée qui servait, entre autre, à peindre les statues des dieux. Le réalgar, appelé sandaraca, rare et souvent falsifié, était un autre pigment rouge. Trois pigments blancs sont mentionnés par Pline : le Blanc de Paraetionium (Ville égyptienne) une craie pleine de minuscules coquillages, le Blanc de Melos, un kaolin (?) et le blanc de plomb ou céruse qui était soit extrait tel quel du sol, soit produit par l'action du vinaigre sur le plomb (probablement la galène). Les noirs étaient des suies obtenues par la combustion de différents produits animaux et végétaux. Pline parle également de solutions sortant de terre et contenant du sulfate de fer, ce dernier produisant du noir avec les tannins de certaines plantes ou galles (encre du 19^e siècle). Le vert de montagne, qu'il appelait chrysocolle mais qui était en réalité de la malachite, était beaucoup utilisé, ainsi qu'une terre verte appelée terra Appiana. En dernier lieu, Pline mentionne les « colorants d'anneaux » qui étaient des verres colorés utilisés pour les bagues bon marché ; on les broyait et mélangeait avec de la craie et cette poudre servait à donner de l'éclat aux portraits féminins. Dans un autre domaine, la stibine (Sb_2S_3) était utilisée comme fard pour les yeux ; des vertus thérapeutiques lui étaient également attribuées.

La fabrication d'objets en verre coloré est une industrie très ancienne qui a son origine au Moyen-Orient au 2^e millénaire avant J.-C. Pour teindre la matière vitreuse on utilisait des oxydes métalliques tels que cuivre et

cobalt pour le bleu, fer et manganèse pour le brun, manganèse également pour le violet, selon la composition des verres. On ne commercialisait pas seulement ces objets finis, mais également la matière première sous forme de lingots de verre coloré.

Les Celtes, aux 3^e et 2^e siècles avant J.-C. étaient des maîtres verriers remarquables ; les bracelets de leur fabrication ne peuvent que nous étonner. Leurs formes et teintes très différenciées permettent même d'établir des chronologies.

Le Moyen-Age a continué sur la lancée et on peut signaler qu'à cette époque, le minium était toujours utilisé pour les enluminures, ainsi que la poudre de lapis-lazuli. Cette poudre fine de lapis-lazuli était très prisée par les peintres de la Renaissance, qui la payaient presque poids pour poids en or.

On pense que les Chinois ont utilisé le cobalt, qui venait de la Perse, dès le 14^e siècle pour réaliser leurs décors bleus. En Europe, la production du pigment bleu de cobalt remonte au 16^e siècle. A un certain moment, à Schneeberg en Saxe, la production de cobalt dépassait celle de l'argent. Le cobalt était exporté en Hollande et jusqu'en Italie pour la décoration bleue de la céramique.

Les verriers du Moyen-Age utilisaient le cuivre, et surtout ses sous-oxydes, avec beaucoup d'adresse pour obtenir un rouge rubis foncé, couleur cuprite (Cu_2O). Le chlorure d'argent (chlorargyrite) était employé en peinture sur verre pour les tons de jaune. En 1668, André CASSIUS, un médecin allemand, inventait le pourpre de Cassius ; il s'agit d'un pourpre à base de chlorure d'or et d'étain, destiné uniquement à la coloration du verre et de la pâte de verre.

Avec le développement de l'exploitation des mines, des sciences — surtout de la chimie — et l'invention de la porcelaine au 17^e siècle, la recherche sur les colorants minéraux prit un nouvel essor et beaucoup de produits naturels, ainsi que de nouvelles variantes sont peu à peu synthétisés. L'outremer, ou lapis synthétique, est inventé par Guimet en 1828 et, en 1859, le vert de chrome ou vert Guignet, qui est un oxyde hydraté de chrome, donnant une couleur bien plus séduisante que l'oxyde simple. Le bleu de cobalt, un aluminat de cobalt, est le résultat des recherches de Thénard et porte son nom. A partir de 1863, on connaît les orangés et les rouges de molybdène, mais ils ne sont pas encore fabriqués industriellement. Par contre, dès 1835 commence l'exploitation industrielle de l'oxyde de zinc, et en 1850, celle du lithopone, mélange de sulfure de zinc et de sulfate de baryum. Pendant tout le 19^e siècle l'uranium, sous forme d'oxyde hydraté, est utilisé pour la teinture des verres en jaune, bien avant que sa radioactivité ne soit découverte. A partir de 1860, les pigments organiques prennent leur essor ; mais malgré cela, les utilisations de pigments minéraux restent nombreuses, sans parler des colorants pour céramiques.

Quelques définitions

La « lumière blanche » ou « lumière du jour » est composée des couleurs de l'arc en ciel, c'est-à-dire rouge, orange, jaune, vert, bleu et violet, qui se « neutralisent » entre elles. Pour qu'un corps ait une couleur, il est nécessaire qu'il absorbe une partie de la lumière incidente et renvoie le reste ; c'est ce reste que notre œil perçoit. Si toute la lumière est réfléchie,

le corps apparaît blanc ; au contraire, si toute la lumière est absorbée, le corps apparaît noir.

Cette absorption sélective de la lumière par un corps est due à une asymétrie des électrons qui se trouvent à la périphérie des atomes ainsi qu'aux forces qui s'exercent sur ces électrons à partir des atomes environnants. Nous y reviendrons quand nous parlerons des couleurs pour céramiques.

Un pigment est une substance finement divisée et insoluble dans le liant au moyen duquel il est appliqué. Il donne la couleur et contribue souvent à la protection de l'objet ainsi revêtu. Certains pigments n'ont pas de couleur et contribuent uniquement à la résistance du film ou à faire des économies. On les appelle des charges. Talc et mica jouent souvent ce rôle, grâce à leur structure lamellaire. Mais gypse, calcite, dolomite et kaolin font également de bonnes charges peu chères.

Les qualités désirées d'un pigment sont : le pouvoir colorant et opacifiant, la facilité de dispersion dans le liant, l'inertie chimique et la résistance à la lumière, aux rayons ultra-violet, à la corrosion, à la chaleur, etc. Un rôle fongicide est fort apprécié, ce qui est le cas pour l'oxyde de zinc. Par rapport au liant, le pigment ne doit pas migrer, afin d'empêcher ce qui s'appelle le farinage ainsi que pour éviter les marbrures.

Le pouvoir couvrant (PC) d'un pigment est mesuré en mètres-carrés de surface noire couverte en blanc 98 % par un kilogramme de peinture à 17 % de concentration.

Pigments minéraux utilisés de nos jours

— Les blancs :

Pour les blancs il existe toujours la céruse, qui est cependant interdite en France pour la construction. Elle a un pouvoir couvrant très important, mais noircit à l'air pollué en formant du sulfure de plomb sous l'action de l'anhydrique sulfureux. C'est un pigment anticorrosion remarquable et bon pour la protection du bois, ce que les Anciens savaient déjà, comme nous l'avons vu plus haut.

Le sulfure de zinc (blende) est un excellent pigment blanc, très stable ; il est surtout utilisé en combinaison avec la baryte pour former le lithopone.

Le blanc de zinc (ZnO) était connu des Romains, qui l'appelaient *cadmia* (oxyde impur), et qui apparaissait lors du traitement du cuivre. Ce n'est qu'au 18^e qu'un chimiste nommé Contois le proposa en remplacement de la céruse et au 19^e que commença sa fabrication industrielle. Son pouvoir couvrant est faible et il est surtout utilisé pour la « teinture » des caoutchoucs transparents ou pour la peinture des boîtes de conserves, en raison de sa non-toxicité. Du point de vue chimique, l'oxyde de zinc a un caractère amphotère aussi bien basique qu'acide et, du coup, réagit avec certains liants, c'est-à-dire qu'il forme des sels avec les acides organiques des liants, ce qui confère une consistance crémeuse à la peinture. Cette propriété le fait choisir parfois comme adjuvant à d'autres peintures. Deux autres qualités appréciées sont son imperméabilité aux rayons ultra-violet (pâte antisolaire) donnant une protection en profondeur du liant, et son pouvoir fongicide. Toutes ces qualités ainsi qu'une certaine stabilité de la teinte font que l'oxyde de zinc continue à être utilisé, malgré la percée de la vedette des pigments blancs qu'est le blanc de titane.

L'oxyde d'antimoine, fabriqué à partir de stibine par grillage donne un pigment peu farinant, mais peu couvrant et cher, donc sans grand intérêt.

Aujourd'hui l'oxyde de titane représente le pigment blanc par excellence. D'un pouvoir opacifiant très élevé, il a l'avantage de posséder une inertie chimique à toute épreuve et d'être non toxique.

Pour le blanc de titane à base d'anatase, le pouvoir couvrant (PC) est de 24 m² et pour le blanc à base de rutile de 30 m², ce qui est plus du double par rapport au sulfure de zinc et 5 à 6 fois le pouvoir couvrant de l'oxyde de zinc. La différence des PC entre les deux types d'oxydes de titane est due aux arrangements différents des mailles élémentaires des cristaux. Elle est plus compacte pour le rutile. Il en résulte un indice de réfraction plus élevé et donc un pouvoir éclaircissant et couvrant plus grand, ainsi qu'une dureté plus élevée. Par ailleurs, à 800°C, l'anatase se transforme en rutile. Pour toutes ces raisons, la production mondiale de blanc de titane est passée de 10 000 tonnes en 1930 à 2 millions de tonnes en 1979. Le titane nécessaire à cette production provient des grands gisements d'ilménite (Norvège, Indes, Canada, U.S.A., Finlande et Australie).

— Les noirs :

Pour les noirs on utilise surtout le carbone sous forme de graphite, de noir de fumée, etc. Par contre, les oxydes de fer noirs, naturels ou synthétiques et les noirs de schiste sont peu utilisés, à cause de leur faible pouvoir couvrant. Les oxydes de fer micacés jouent un certain rôle dans les peintures antirouille, car leur structure lamellaire permet la formation d'une couche protectrice. Le graphite présente cette même particularité et les deux sont souvent mélangés à d'autres pigments. C'est à Madagascar, en Europe centrale et en Sibérie que se trouvent les grands gisements de graphite.

— Les couleurs :

Pour les pigments de couleur proprement dits, on utilise tous les ocres naturels, en particulier dans le bâtiment. En France, ils sont exploités en carrière, par exemple dans le Colorado de Provence, près de Rustrel (Vaucluse). Outre différents oxydes de fer, les ocres contiennent de l'oxyde de manganèse, qui leur confère une teinte plus brune (à raison de 1,2 % pour une terre de Sienne et d'environ 12 % pour une terre d'Ombre), ainsi que des quantités variables de silicates d'aluminium.

L'oxyde de fer rouge, naturel, est exploité en plusieurs points du monde à cause de son prix de revient inférieur à celui des oxydes synthétiques. Néanmoins, on donne de plus en plus la préférence aux oxydes de synthèse car, malgré une certaine instabilité au dessus de 180°C pour les jaunes, ils ont l'avantage d'être exempts de silicates et de sels solubles, et d'avoir des teintes plus nettes et régulières.

Après les ocres, qui sont des terres colorantes, il faut mentionner les « terres vertes ». Elles sont composées de silicates de magnésium et de fer et contiennent également de l'hydroxyde ferreux. Ces terres vertes sont utilisées comme charges pour les pigments verts dans les ciments, ce qui évite une dénaturation de la teinte.

Parmi les pigments verts, nous avons l'oxyde de chrome (Cr₂O₃), d'un vert terne, mais d'une résistance à toute épreuve. Il est utilisé, malgré son prix élevé, dans les peintures à grande résistance thermique et chimique. Le vert Guignet, un oxyde hydraté de chrome, a une luminosité plus grande,

mais une résistance thermique et contre les acides bien moindre. En peinture artistique, il est utilisé comme vert émeraude. Le vert de Schweinfurt, qui est une combinaison d'arsénite et d'acétate de cuivre, était très utilisé au siècle dernier (pour les papiers peints, par exemple), mais a été abandonné depuis pour cause de très grande toxicité (As et Cu) ; bien que remplacé par le vert Guignet, il est toujours utilisé en peinture artistique sous le nom de vert Véronèse.

Pour les teintes jaunes, nous avons le jaune de zinc (chromate de zinc) qui donne une nuance claire, solide à la lumière et aux gaz sulfureux, ce qui n'est pas le cas pour les pigments à base de chromate de plomb ; ces derniers sont utilisés depuis le début du 19^e siècle et appelés jaunes de chrome. Il s'agit de mélanges de chromates et de sulfates de plomb, même en mélanges cristallins, ou alors, de chromates basiques de plomb. Avec ces produits on obtient toute une gamme de jaunes, allant du jaune verdâtre au jaune orangé. Ils ont cependant l'inconvénient de s'altérer à l'air ($\text{Pb} \rightarrow \text{PbS}$), de brunir ou de noircir. Ce phénomène peut être freiné par différents traitements, qui modifient la forme cristalline. Il faut noter d'autre part, qu'un chromate peut également se transformer en oxyde de chrome (Cr_2O_3) et ainsi provoquer une altération de la teinte vers le vert. Malgré cela, ces pigments sont utilisés dans beaucoup de domaines, soit purs, soit en mélange avec des bleus et des verts.

Sous les noms d'orange et de rouge de molybdène, nous entendons des mélanges cristallins de chromate et de molybdate de plomb, correspondant à la crocoïte et la wulfénite. Ces produits donnent des pigments d'une très grande pureté de nuance, d'un pouvoir couvrant exceptionnel pour des pigments minéraux et d'une excellente tenue à la lumière lorsqu'ils sont stabilisés. Ils sont insolubles dans les solvants courants, mais peu résistants vis-à-vis des alcalis. Leur toxicité oblige à prendre certaines précautions d'emploi, mais leurs avantages sont tels qu'ils tendent à remplacer les jaunes de chrome. La solidité des deux types est souvent augmentée par ajout de pigment blanc.

Pour les couleurs bleues, nous disposons de trois types de pigments. Premièrement, le bleu de cobalt, qui est un aluminat de cobalt. Il donne des teintes très pures et est très résistant à la lumière, la chaleur et aux agents chimiques ; par contre, son pouvoir couvrant est faible et son prix élevé, ce qui limite son utilisation avant tout à la peinture artistique, à certaines encres d'imprimerie ou à la teinture de matières plastiques traitées à hautes températures, et surtout à la décoration céramique. Le 2^e pigment bleu est l'outremer synthétique, fabriqué à partir de kaolin, de sulfate ou carbonate de sodium, de soufre et d'un agent réducteur. Les ingrédients sont broyés et chauffés. La couleur est due à des polysulfures, car on notera qu'il n'y a aucun métal colorant dans la composition. L'outremer est toujours très utilisé, malgré l'essor des pigments organiques très stables comme les phtalocyanines. Ceci est dû à ses très belles nuances et à sa résistance à la lumière et la chaleur. Son seul inconvénient est sa non-résistance aux acides, mais on a trouvé aujourd'hui des pigments résistants. La transparence des outremer permet des sous-couches à base d'aluminium, ce qui donne un effet rutilant à la couleur. Ce procédé est utilisé pour les peintures émail. Le 3^e pigment bleu est le bleu de Prusse (ferrocyanure ferrique). De prix peu élevé et de bonne résistance, il est toujours utilisé, surtout en mélange

avec des jaunes et des noirs, et malgré l'existence des pigments phtalocyanines.

Les pigments au cadmium (Cd), utilisés depuis longtemps en céramique, réunissent les qualités des pigments minéraux (PC élevé, résistance à 600°C) et celles des pigments organiques, c'est-à-dire, leur brillance de teinte. Ce sont des pigments chers et qui présentent une certaine toxicité. Ils ont des tons de jaune et de rouge très brillants et ne brunissent pas comme les jaunes à base de chromate de plomb.

Les différentes teintes de ces pigments s'obtiennent par le mécanisme chimique suivant : à partir du sulfure de cadmium (greenockite), qui est jaune, on remplace progressivement le soufre par du sélénium et l'on passe ainsi du jaune aux orangés et rouges, pour arriver au rouge bordeau pour le séléniure de cadmium pur. Le sulfure de cadmium ayant la structure de la wurtzite (ZnS hexagonal) on peut remplacer partiellement le cadmium par du zinc ; on obtient ainsi des jaunes plus verdâtres.

Je mentionne à nouveau le vermillon de mercure, à base de cinabre, qui n'est pratiquement plus utilisé, ainsi que les violets de manganèse, de prix élevé et de pouvoirs couvrant et colorant faibles. Aujourd'hui on leur préfère les mélanges de bleu et de rouge pour obtenir ces teintes.

Il faut ajouter un mot concernant les pigments à base d'oxydes de cations divers et interchangeable, que l'on peut subdiviser en deux catégories : d'une part les pigments à structure de rutile et, d'autre part, ceux à structure de spinelle. Lorsque l'on remplace, dans ces structures très stables, certains cations par des ions métalliques colorants, on obtient une gamme de couleurs très étendue et, du fait des structures stables, des pigments insolubles, non toxiques et très résistants. Ces pigments de cristaux mixtes (solutions solides) donnent des tons bien plus purs que les pigments constitués du simple mélange physique des mêmes constituants. Exemple :

$(\text{CoAlCr})_2\text{O}_4$	teinte et solidité meilleurs que	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CoCO}_3$ mélangés
ZnFe_2O_4	teinte et solidité meilleurs que	$\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ou FeO OH

Corps colorants pour céramiques, verres et émaux

Il s'agit là des colorants du feu, c'est-à-dire des couleurs qui subissent une fixation et quelques fois une transformation par la chaleur. Par chaleur il faut entendre des températures supérieures à 500°C. Nous ne considérons donc pas les laques, car ces dernières sont durcies dans des fours à des températures comprises entre 100 et 200°C et, dans ce cas, il s'agit surtout de transformer le support du pigment et non le colorant lui-même.

Pour ce qui intéresse ici, il s'agit de l'art du céramiste, du verrier et de l'émailleur. Comme on retrouve les mêmes éléments dans les trois arts et que j'ai déjà traité de certains, je n'y reviendrai pas. Je parlerai des généralités propres à ces techniques et de certains cas particuliers.

— Céramiques :

Un produit céramique est un objet formé en argile, séché et cuit à environ 1200°C pour le consolider. L'argile est constituée essentiellement de SiO_2 , Al_2O_3 et d'oxydes métalliques divers, tels que ceux de Ca, Na, K,

Fe et Mn, qui jouent le rôle de fondants. Les deux derniers, Fe et Mn, par leur présence ou absence donnent une pâte colorée ou non.

L'objet en céramique est souvent enduit d'un émail, d'une glaçure ou couverte. Ce sont des produits silicatés, qui fondent à une température inférieure au point de fusion de la pâte de l'objet et qui, en se vitrifiant, donnent à l'objet son imperméabilité, une certaine résistance aux chocs et son aspect esthétique. Il existe quelques différences entre ces trois termes mais, pour la simplicité de l'exposé, je n'utiliserai plus que le terme de glaçure.

Une glaçure est constituée, en gros, de trois genres de composants, dont la formule de Seger * est l'expression :

1	X	Y
RO	Al_2O_3	SiO_2
Oxydes métalliques de Pb, Na, K, etc.	Amphotère stabilisateur,	Partie acide vitreuse, peut être remplacé par B_2O_3 pour fusion à température plus basse
Partie basique	évite la cristallisation de SiO_2	

Les oxydes métalliques sont ceux du Pb, K, Na, etc., qui jouent le rôle de fondants. On peut ajouter des oxydes colorants, qui se dissolvent et réagissent avec les composants de la glaçure pour colorer cette dernière. Cette couleur n'est pas nécessairement identique à celle de l'oxyde avant sa cuisson ; ainsi, l'oxyde de cobalt, d'aspect noir, devient bleu, violet ou vert selon la composition de la glaçure ; il en est de même pour le manganèse qui peut varier du marron au violet.

On peut également colorer les glaçures avec des corps colorants restant en suspension, sans se dissoudre, ce qui donne un verre coloré opacifié. C'est le cas par exemple de Cr_2O_3 dans un milieu qui évite toute réaction chimique et lui conserve sa couleur verte.

La couleur des glaçures dépend en premier lieu des valences des ions introduits, ainsi : Fe^{++} = vert, Fe^{+++} = rouge, Cu^{++} = bleu, et Cu^{+} = rose. En deuxième lieu, la couleur de la glaçure dépend de sa composition, en effet les atomes de la glaçure exercent des forces sur les électrons des ions colorants et, suivant ces forces, l'énergie de la lumière absorbée est modifiée et, par suite, la couleur varie. De façon générale, les couleurs se développent mieux dans les glaçures alcalines ; elles deviennent plus brillantes. Les glaçures plombifères donnent des nuances plus estompées et, dans une certaine mesure, plus chaudes.

En général, il suffit de très peu de corps colorant pour teindre une glaçure : quelques pour cent, finement moulus et bien mélangés, soit à sec, soit par précipitation simultanée à partir d'une solution aqueuse. Si l'on ajoute trop de colorant, la couleur devient noire, ou il se forme une surface métallique brillante, qui peut avoir un certain effet décoratif.

Un autre facteur qui influence la couleur des glaçures est donné par la conduite de la cuisson ; suivant qu'elle s'effectue en milieu oxydant ou en milieu réducteur. La cuisson en milieu oxydant s'obtient par un excès d'air, surtout en début de cuisson, alors que la cuisson en milieu réducteur s'obtient par l'introduction de CO dans le four. A cet effet, on peut couper

* Seger était chimiste-céramiste à la Manufacture de porcelaine de Berlin, au début de ce siècle

l'arrivée d'air ou brûler simultanément des produits organiques consommant beaucoup d'oxygène, comme, diverses essences de bois, de la poix ou de l'acétylène. Il est évident qu'en milieu oxydant tout le fer devient trivalent, donc rouge, et qu'en milieu réducteur il devient bivalent, donc vert. C'est cette cuisson en milieu réducteur que les Chinois avaient si bien maîtrisée pour créer leurs fameux céladons (faux céladons = objets trempés dans une glaçure verte à base de Cr, Ni, etc.). Si l'on augmente la concentration en fer on peut, dans un feu réducteur, obtenir une surface noire.

Un phénomène analogue se produit avec le cuivre ; bivalent il est vert, monovalent il est rouge. L'utilisation de ce phénomène est une spécialité chinoise très ancienne ; il s'agit de leur émail rouge rubis inégalable (couleur cuprite), qui contient du Cu_2O et un peu de cuivre colloïdal. Ces émaux sont appelés sang de bœuf et leur teintes varient du rouge très foncé jusqu'au rose tendre (fleur de pêche). Les « peaux de pêche » représentaient un raffinement suprême en ce que les glaçures étaient roses et vertes (par le cuivre) sur le même objet, obtenues par de savantes variations dans la conduite de la cuisson.

La glaçure au sel est une autre technique, pour laquelle on fait appel à une procédure spéciale en cours de cuisson. C'est une technique ancienne qui se pratique depuis le 12^e siècle en Autriche et en Allemagne. Elle consiste à jeter du sel gemme dans le four juste avant que l'objet non glacé n'atteigne son point de fusion. En liaison avec les vapeurs d'eau, ce sel se transforme en soude (NaOH), qui est projetée sur l'objet par les gaz de combustion. Agissant comme un fondant, cette soude, en liaison avec les oxydes de silicium et d'aluminium contenus dans la pâte, provoque une vitrification superficielle de l'objet. Le fer contenu dans l'argile de la pâte donne la couleur à cette glaçure : gris-verdâtre en milieu réducteur et jaune-rouge en feu oxydant.

Les produits céramiques peuvent être décorés de différentes façons :

1) On mélange les oxydes colorants à la pâte (Fe, Mn, etc.). Avant cuisson, l'objet modelé peut être poli au moyen d'un lissoir, ce qui lui confère un très beau lustre après cuisson. On peut également enduire l'objet avec un engobe (avant cuisson) qui est une terre très fine colorée au moyen des oxydes désirés. On polit ou couvre d'une glaçure transparente après une cuisson intermédiaire.

2) On trempe l'objet cuit dans une glaçure colorée et l'on effectue la 2^e cuisson.

3) Après une première cuisson, on décore l'objet avec des corps colorants à base de Mn, Cr, Co, et ensuite, on le trempe dans une suspension de produits vitrifiables (une glaçure) et on pratique une 2^e cuisson dite de grand feu. Il en résulte un décor sous glaçure très résistant, car le corps colorant est ainsi pris entre la terre et la glaçure. Au cours de cette cuisson, il forme des liaisons chimiques avec la pâte et la glaçure de manière à ce que tout se tienne. En plus, le colorant ne doit pas se dissoudre dans la glaçure, sous peine de voir le dessin s'étaler. Ceci était un grand problème des couleurs bleues au cobalt, jusqu'à ce que l'on trouve que l'ajout de kaolin remédiait au problème ; en effet, le kaolin contenant de l' Al_2O_3 , il se forme minéralogiquement parlant, un spinelle. Un autre inconvénient de cette méthode est dû au fait que très peu de corps colorants sont stables aux températures nécessaires à la fusion de la glaçure, la

Tableau complémentaire au texte

Éléments colorants	Glaçures et Feux					Conditions particulières
	au plomb	alcaline	au bore	Feu oxydant	Feu réducteur	
Co	bleu	bleu	bleu			violet avec phosphates et MgO
Cu	vert	bleu (égyptien)	vert-bleu turquoise		rouge sang de bœuf	noir à concentration élevée et reflet métallique à concentration encore plus élevée
Cr	jaune à rouge suivt. conc. et alcalinité	vert				pink* (rose) avec SnO ₂ +CaO
Fe	jaune à brun (toutes nuances)			rouge	gris, bleuté vert (céladon)	noir à forte concentration en feu réducteur
Mn	brun	violet	brun, violet rose			reflet métallique à concentration élevée
Ni**	brun sale	→	brun jaune jaune maïs jaune			vert glacier par adjonction de Sn
U	rouge en dessous de 1040°C					noir en feu réducteur au dessus de 1050°C
Sb	jaune (de Naples)	blanc				bleu-gris d'antimoine par adjonction de Sn
TiO ₂	jaunâtre	blanc	blanc pur		bleu	peut être modificateur pour beaucoup de couleurs
BeO					bleu	influence le développement de certaines couleurs
Bi ₂ O ₃				jaune or	marron foncé noir, bleu	s'utilise aussi comme fondant, par ex. pour l'or
Mo	glaçure à cristaux jaunes					
V ₂ O ₅	selon concentr. jaune verdâtre brun rougeâtre					modificateur pour d'autres colorants
Au	pourpre de Cassius				or métallique	pourpre violacé par adjonction de SnO ₂
Cd	jaune	→ orangé				température de cuisson inférieure aux autres éléments colorants (env. 650 °C)
Se	rouge					
Pt	gris					
Ir	noir***					

Remarques * Le pink (rose) pourrait être un rose pourpre meilleur marché que le pourpre de Cassius, mais sa fabrication à grande échelle est aléatoire.

** Le Ni est de manipulation difficile et le résultat souvent décevant.

*** Les meilleurs noirs sont obtenus par des mélanges d'oxydes de Fe, Mn, Co, Cr, etc.

porcelaine, par exemple, nécessite une température entre 1000 et 1300°C, à laquelle ne résistent que le Cr, le Co et le Mn. Pour certaines glaçures cuisant à des températures plus basses, la palette est un peu plus étendue, mais tout de même très restreinte.

4) La technique de la faïence ou majolique consiste à appliquer les corps colorants sur une couverte stanneuse non cuite. Cette couverte à base d'oxyde d'étain sert de support aux oxydes colorants et est un opacifiant puissant, elle donne un émail blanc, opaque, sur lequel les couleurs sont du plus bel effet. Cuisson entre 950 et 1000°C.

5) Une cinquième méthode consiste à décorer les objets émaillés et cuits en leur appliquant un colorant avec son « fondant », avec donc une poudre de verre coloré. Lors de la cuisson à environ 800°C, appelée petit feu, le colorant se vitrifie et adhère à la glaçure. Cette température de cuisson plus basse permet une palette de couleurs bien plus vaste et très subtile.

Les cinq techniques décrites ci-dessus peuvent être combinées ou légèrement modifiées.

Les lustres sur céramiques sont des pellicules métalliques ultraminces, qui donnent des tons nacrés, par interférence. Par exemple, une solution d'AgCl₃ à 1 ou 2 %, avec un peu de bismuth, donne un très beau lustre en feu réducteur. D'autres sels métalliques donnent des lustres de tons différents. Au lieu d'un feu réducteur, il est possible d'utiliser des sels d'acides gras, ce qui revient à incorporer l'agent réducteur dans la solution. Les lustres doivent être posés en dernière cuisson, car l'agent réducteur pourrait abîmer les couleurs appliquées pour les cuissons précédentes.

La pose de l'or et du platine métalliques brillants repose un peu sur le même principe. L'AuCl₃ est posé moyennant des essences organiques, qui, par leur effet réducteur, permettent d'obtenir de l'or métallique. Il en faut une couche assez épaisse pour obtenir un aspect métallique. Trop mince, l'or prend un ton violacé, ce qui revient à un mauvais pourpre d'or.

Il a beaucoup été question de corps colorants. C'est un terme général qui désigne tout pigment capable de colorer une matière céramique ou vitreuse. Il peut s'agir tout simplement d'un oxyde ou d'un sel métallique, qu'on lie souvent à un oxyde métallique non-colorant comme par exemple le Co à l'oxyde d'aluminium, pour donner plus de stabilité à la coloration : en un mot, on fabrique ici un spinelle, au plan minéralogique.

Les corps colorants à structure de zircon représentent un autre groupe de colorants, très solides, et largement utilisés en céramique sanitaire. Dans le réseau du zircon une partie du zirconium est remplacée par des éléments colorants, comme par exemple :

* Vanadium pour le bleu	ou	Praséodyme pour le jaune
mélange : vert		

Pour les rouges, on n'est pas encore arrivé à introduire un ion colorant dans le réseau cristallin du zircon. Par contre, on arrive à placer, en inclusion, de minuscules particules de Fe₂O₃ ou de composé CdS/CdSe, de façon à obtenir un corps colorant très résistant. Il ne s'agit donc pas ici d'une solution, mais d'une suspension solide.

* Il existe un zircon bleu dans la nature.

Une autre possibilité consiste à fondre un oxyde ou un sel colorant avec un mélange de silicates afin de le transformer également en silicate ; il devient ainsi moins dur à moudre, ce qui permet d'augmenter la finesse de grain (facteur très important) et rend le corps colorant mieux « assimilable » par les corps vitrifiables. Ainsi transformé, le corps colorant s'appelle une fritte. Ces frittes sont aussi utilisées pour rendre insolubles certaines substances solubles à l'eau. Ceci est important dans le cas des métaux toxiques tels que le Pb, le Cd, etc. Cette toxicité intervient en particulier en cours de fabrication, mais aussi en cours d'utilisation de l'objet terminé, lorsque ce dernier est destiné à contenir des aliments acides.

— Émaux sur métaux :

Les émaux sur métaux se colorent un peu de la même façon, avec cependant des proportions de fondants différentes, adaptées aux points de fusion des métaux concernés (Au = 1063°C, Ag = 960°C) et avec des ajouts importants d'oxyde d'étain pour donner de l'opacité.

— Verres colorés :

Pour les vitraux colorés, il existe deux techniques. L'une consiste à peindre sur le verre avec des colorants similaires à ceux utilisés pour la porcelaine, mais se vitrifiant à basse température, car le verre ne doit pas se déformer en cours de cuisson. La 2^e technique consiste à teindre la masse vitreuse soit par solution, soit par suspension de pigments, et de faire l'assemblage par la suite. Les deux méthodes ont été combinées assez souvent. Quant au secret des couleurs des anciens verriers, celles-ci résultent surtout de l'irrégularité du verre et des bulles d'air incluses, qui dispersent la lumière.

Conclusion

Sans aucune prétention d'exhaustivité, j'ai essayé de montrer quelques aspects de l'utilisation des produits minéraux naturels ou synthétiques, comme matières colorantes. Toutes ces indications sont très générales vu la complexité des problèmes que posent tous les colorants et, en particulier, ceux qui subissent une cuisson. Des facteurs comme la température, la composition des fondants ou des adjuvants peuvent conditionner une infinité de nuances et même de structures. Mais cela reste du domaine de l'artiste et fait souvent partie de ses secrets.

Bibliographie

- CLARK K., — *Handbuch der keramischen Techniken*. Du Mont's Buchverlag, Köln, 208 pp.
 GUIGNET C. E., 1889. — *Les couleurs*. Paris, 270 pp.
 KITTEL, 1974. — *Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen*. W. A. Colomb, pp. 48-239.
 KLEINSCHMITT P., 1986. — Ein Kapitel angewandter Festkörper. *Chemie unserer Zeit*, 6 : 182-190.
 LEHNHÄUSER W., 1973. — *Glasuren und ihre Farben*. Wilhelm Knapp, Düsseldorf, 371 pp.
 ONORATINI G., CONRAD C. et MICHAUD L., 1987. — Note sur deux silicates de cuivre de synthèse confondus sous l'appellation « bleu égyptien » *C. R. Acad. Sc. Paris*, 304, série II, (12) : 651-653.
 PASTOUR P. et GRANDU P., 1966. — *Peintures et vernis*. Hermann, Paris, 944 pp.
 PLINE L'ANCIEN. — *Naturalis Historiae, liber XXXIII*. Artemis Verlag, München und Zürich, 226 pp.
 WEISS G., 1964. — *Ullstein-Porzellan-Buch*. Verlag Ullstein, Berlin, 190 pp.