



**HAL**  
open science

# Les oxydes de chrome dans les pigments et les décors de porcelaine

Louisiane Verger

► **To cite this version:**

Louisiane Verger. Les oxydes de chrome dans les pigments et les décors de porcelaine. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066546 . tel-01324567v2

**HAL Id: tel-01324567**

**<https://theses.hal.science/tel-01324567v2>**

Submitted on 13 Jul 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

École doctorale n° 397 : Physique et chimie des matériaux

*réalisée*

à la Cité de la céramique - Sèvres et Limoges  
et à l'Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie

## Les oxydes de chrome dans les pigments et les décors de porcelaine

*présentée et soutenue publiquement par*

**Louisiane Verger**

le 17 décembre 2015  
pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

*devant le jury composé de*

<b>M. Loïc Bertrand</b>	IPANEMA - Synchrotron Soleil	Rapporteur
<b>M. Laurent Cormier</b>	IMPMC - CNRS	Directeur de thèse
<b>M. Olivier Dargaud</b>	Cité de la céramique - Sèvres et Limoges	Co-directeur de thèse
<b>Mme Odile Majérus</b>	Institut de Recherche de Chimie Paris	Examineur
<b>Mme Pauline Martinetto</b>	Institut Néel - Université Joseph Fourier	Rapporteur
<b>M. Philippe Sciau</b>	CEMES - CNRS	Examineur
<b>M. Gilles Wallez</b>	Institut de Recherche de Chimie Paris	Examineur



*À Frédéric,*



# Remerciements

Voici enfin le moment de remercier toutes les personnes qui ont contribué à ce travail, qui m'ont aidé de bien des manières et sans qui cette thèse n'aurait pas eu les mêmes couleurs ! Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Laurent Cormier, et mon encadrant, Olivier Dargaud, pour m'avoir permis de réaliser ce travail. Les discussions que nous avons eu, tant sur des aspects scientifiques que sur des aspects de techniques céramiques, ont été particulièrement enrichissantes.

Je remercie également vivement les rapporteurs du jury, Loïc Bertrand et Pauline Martinetto, ainsi que les examinateurs, Odile Majérus, Philippe Sciau et Gilles Wallez, pour leur lecture attentive de mon manuscrit et les discussions pendant la soutenance.

Ce travail de thèse s'est déroulé entre la Cité de la Céramique à Sèvres et l'Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie à l'UPMC. En commençant ma thèse, le monde de la porcelaine m'était presque entièrement inconnu. Je n'aurais pas eu la même vision des décors de porcelaine sans les précieuses explications de Catherine Bouttaz et Dorothee Ratajczak. Je remercie de plus vivement Catherine pour son aide et ses conseils lors de la préparation des échantillons, dont l'aspect de surface s'est nettement amélioré entre ma première pose de décors et la dernière ! Merci à Ombeline, Elise et Pascal pour leur bonne humeur et leur sourire. Merci également à Xavier Faurel. Je remercie Fabien Peronnet et Pascal Grange de l'atelier du plâtre pour la réalisation des moules, qui m'ont suivi tout au long de mon travail. Je remercie également Véronique Milande, pour son regard connaisseur des collections de musée de la céramique "à la recherche de la couleur rose saumon" ! Je remercie également tous les membres de la cité pour toute l'aide administrative qu'ils m'ont apportée, en rendant possible la collaboration entre la région Ile de France et la cité, et en me permettant de présenter mon travail à plusieurs conférences.

Pendant ma thèse, j'ai travaillé avec de nombreux chercheurs de l'IMPMC, ou d'autres laboratoires de l'UPMC, qui m'ont permis de découvrir de nouvelles techniques et d'aborder des sujets différents. Je remercie particulièrement Gwenaëlle Rousse pour m'avoir enseigné l'utilisation de FullProf, pour sa motivation pour mon sujet et pour avoir su finalement donner un nouvel élan à ma thèse en apportant un point de vue différent. Je remercie tous les membres de l'équipe PALM, dont Jean-Louis Robert pour son aide lors de mes toutes premières synthèses et sa disponibilité pour les répétitions. Merci à Emese Rozsályi pour les

---

calculs DFT qu'elle a effectué au cours d'un échange avec le Wigner Research Centre for Physics (Budapest, Hongrie). Ceci m'a permis de travailler avec Delphine Cabaret et Amélie Juhin, et je les remercie vivement pour leurs explications sur les calculs DFT et leur aide pour la rédaction de mon premier article. Merci à Imène Estève et Sébastien Charron pour leurs conseils attentionnés pour le MEB. Merci à Ludovic Delbes pour son aide sur les appareils de DRX, et à Benoit Baptiste pour ses conseils. Merci à Nicolas Menguy pour avoir analysé avec moi les très belles lames FIB réalisées par David Troadec (de l'Institut d'électronique, de micro-électronique et de nanotechnologie de Lille). Merci à Maxime Guillaumet pour la spectroscopie optique. Pour toute l'aide pour les synthèses et la préparation des échantillons, merci également à Jessica Brest et Sylvain Locati. Je remercie Jennifer Roncin et Reza Nafari, qui, au cours de leur stage de L3 à l'IMPMC, m'ont fortement aidé pour les caractérisations des pigments. Merci à Mélanie Escudier de l'INSP pour le polissage des échantillons pour les manips synchrotron. Je remercie enfin Philippe Walter du LAMS, pour m'avoir montré le fonctionnement de l'appareil portable de diffraction des rayons X, et de m'avoir laissé faire des tests sur des échantillons modernes.

Au cours de cette thèse, j'ai effectué deux sessions de manips d'absorption des rayons X. Pour cela, je remercie vivement Marine Cotte de la ligne ID21 à l'ESRF pour son aide lors des manips, pour le dépouillement des données et son implication dans le sujet. Merci également à Nicolas Trcera de la ligne LUCIA au synchrotron Soleil pour son accueil et son aide lors de mes premières manips synchrotron.

La thèse au quotidien aurait été sans doute beaucoup plus monotone sans la présence de tous les doctorants et post-doctorants de l'IMPMC, et je tiens à tous les remercier pour cela ! Merci à mes co-bureaux de la première heure, Romain, Florent pour sa bonne humeur et son extravagance (c'est chromignon !), Ruidy, Aisha à qui moi aussi je dois décerner le prix de la co-burette d'or ! Mille merci à Mathieu pour son soutien, sa patience, et son aide pour les calculs de colorimétrie et les bugs de Latex. Merci à Niéli, Sara, Marine, David et Adrien, également compagnons de pause café, thé et autres pauses beaucoup plus tardives ; Nicolas pour avoir réussi à me trainer en ppg après 3 ans de thèse, même si je n'y retournerais jamais plus.. Je remercie également Myrtille, pour m'avoir montré le fonctionnement du spectromètre portable, et pour toutes ses explications. Merci à Sadaf, pour toutes les discussions que nous avons eu, et bien sûr Clémence, Maya, Nina, Nith et plus généralement tous les doctorants de l'IMPMC.

Je tiens également à remercier mes proches, mes amis et ma famille ; mes parents pour m'avoir toujours soutenue pendant mes études, ma sœur bien sûr, avec son intérêt sans faille pour mon sujet même lorsque je parlais faire des manips à St Chrotron, ma grand-mère, toujours curieuse de savoir ce que je fais. Mon neveu aussi, dont un seul sourire redonne suffisamment d'énergie pour tout affronter. Merci à Frédéric, mon oncle, pour m'avoir communiqué son ouverture d'esprit et sa passion pour la vie.

Et enfin, je remercie mon compagnon de route, Guillaume, pour son soutien, son amour et sa confiance en moi, et sans qui tout cela n'aurait pas eu la même nuance.

# Résumé

Les oxydes de chrome permettent d'obtenir une large variété de couleurs, conduisant à leur utilisation répandue dans les arts céramiques. À la manufacture de Sèvres, leurs propriétés colorantes ont été explorées dès la découverte du chrome à la fin du 18<sup>ème</sup> siècle. Les travaux initiés par Brongniart ont conduit à une série de 76 pigments pour porcelaine composés d'oxydes de chrome, régulièrement synthétisés au laboratoire de la manufacture. Nous avons mené une étude exhaustive de ces pigments, permettant une classification basée sur leur analyse minéralogique et mettant en évidence le rôle du  $\text{Cr}^{3+}$  dans ces pigments, avec l'absence de  $\text{Cr}^{6+}$ .

Le mélange de ces pigments avec un composant incolore est appliqué sur la porcelaine, et porté à haute température afin d'obtenir un émail, c'est-à-dire une couche décorative partiellement vitreuse à la surface de la porcelaine. Les pigments composés de chrome se retrouvent dans les décors verts, roses, bleu-vert, marron et noirs.

Après avoir caractérisé la spéciation et l'environnement du chrome dans l'ensemble de ces pigments, cette thèse s'est concentrée sur un pigment particulier, majoritairement composé de gahnite au chrome  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$ . Ce type de pigment a été identifié dans une série d'œuvres produites par la manufacture, entre la fin du 19<sup>ème</sup> et le début du 20<sup>ème</sup> siècle, correspondant à la période de l'art nouveau. La solution solide complète  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  a été étudiée afin de préciser l'environnement structural du chrome, montrant l'importance des seconds voisins Cr dans les variations de couleur. Au cours de la cuisson de l'émail, un mécanisme de dissolution progressive des grains de pigments a été mis en évidence, résultant de l'interaction avec le composant incolore en cours de vitrification.

Notre travail montre la faible solubilité du Cr dans le verre et sa spéciation préférentielle dans les cristaux, entraînant parfois des changements de phases ou des modifications de composition le long de solutions solides lors du traitement thermique à haute température. Ces modifications ont permis de mieux comprendre l'origine de la couleur dans les décors de porcelaine ainsi que les mécanismes de formation des émaux.

*Mots clés* : chrome ; pigment ; couleur ; porcelaine ; spinelle ; XANES



# Summary

Chromium oxides are widely used in the ceramic industry because they are characterized by a large variety of colors. At the French porcelain manufacture of Sèvres, their coloring properties have been explored since the discovery of chromium at the end of the 18<sup>th</sup> century. The researches initiated by Brongniart lead to a group of 76 pigments for porcelain composed of chromium oxide, regularly synthesized at the laboratory of the manufacture. An exhaustive study was done on these pigments, which enables to propose a classification based on their mineralogical analysis and highlights the role of Cr<sup>3+</sup> in the color of the pigments, without Cr<sup>6+</sup>.

The mixture of one or two pigments and an uncolored frit is applied on the porcelain, and fired at high temperature to obtain a glaze, i.e. a partly glassy decorative layer on the top of the porcelain. Pigments composed of chromium are used to obtain green, pink, greenish-blue, brown and black glazes.

This thesis focuses on a particular pigment, mainly composed of gahnite doped with chromium ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup>. This kind of pigment was identified in a collection of artefacts produced by the manufacture between the end of the 19<sup>th</sup> century and the beginning of the 20<sup>th</sup> century. This period corresponds to the artistic movement art nouveau. The solid solution ZnAl<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub> was studied to obtain the structural environment of Cr, showing the role of the second neighbor Cr in the color variation. During firing of the glaze, a mechanism of gradual dissolution of the initial grains of pigment was determined, resulting in the interaction with the uncolored frit.

Our work shows the low solubility of Cr in glass and its preferential speciation in crystals, leading to crystalline phase changes or modifications of composition along solid solutions during the thermal treatment at high temperature. These modifications enable to understand the origin of color in porcelain glazes and the mechanism of glaze formation.

*Key words* : chromium ; pigment ; colour ; porcelaine ; spinel ; XANES



# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>11</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>15</b>
1.1 La production de porcelaine à la Manufacture de Sèvres . . . . .	15
1.1.1 Caractéristiques de la porcelaine . . . . .	15
1.1.2 La manufacture de Sèvres . . . . .	16
1.1.3 Les différentes pâtes de porcelaine . . . . .	16
1.1.4 Une large variété de décorations développées à la Manufacture de Sèvres	18
1.2 De la découverte du chrome à son utilisation comme pigment . . . . .	22
1.2.1 Un élément isolé par Nicolas Vauquelin en 1797... . . . . .	22
1.2.2 ... et introduit à la manufacture en 1802 par Alexandre Brongniart . .	23
1.2.3 La synthèse de minéraux . . . . .	24
1.2.4 L'utilisation du chrome à la manufacture de nos jours . . . . .	24
1.3 Le chrome dans le processus de la couleur . . . . .	26
1.3.1 Coloration par les éléments de transition . . . . .	26
1.3.2 Théorie du champ cristallin et spectroscopie optique . . . . .	28
1.3.3 Lien entre couleur et structure locale autour du Cr . . . . .	29
1.4 Conclusion . . . . .	31
<b>2 Le chrome dans les pigments de la Manufacture de Sèvres</b>	<b>33</b>
2.1 Le pigment vert le plus simple : l'eskolaïte $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . . . . .	34
2.1.1 Structure de l'eskolaïte . . . . .	34
2.1.2 Son utilisation à la Manufacture de Sèvres . . . . .	35

2.2	Une autre façon d'obtenir du vert : l'uvarovite $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ . . . . .	38
2.2.1	Structure de l'uvarovite . . . . .	38
2.2.2	Son utilisation à La Manufacture de Sèvres . . . . .	39
2.3	Du vert au rose le long de la solution solide $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	42
2.3.1	Couleur des composés . . . . .	42
2.3.2	Son utilisation à la Manufacture de Sèvres . . . . .	43
2.4	Les pigments roses composés d'étain . . . . .	47
2.4.1	Structure de la malayaïte $\text{CaSnSiO}_5$ . . . . .	47
2.4.2	Structure de la cassitérite $\text{SnO}_2$ . . . . .	48
2.4.3	Environnement du chrome et spéciation . . . . .	48
2.4.4	Son utilisation à la Manufacture de Sèvres . . . . .	50
2.5	Les spinelles . . . . .	53
2.5.1	Structure des spinelles . . . . .	53
2.5.2	L'utilisation des spinelles à la manufacture de Sèvres . . . . .	55
2.6	Bilan sur l'utilisation des oxydes de chrome dans les pigments de la Manufacture de Sèvres . . . . .	59
2.6.1	Le chrome se trouve dans une large gamme de couleurs . . . . .	59
2.6.2	Environnement et spéciation du chrome dans les pigments synthétisés à la Manufacture . . . . .	60
2.6.3	Vers une palette simplifiée de pigments . . . . .	61
2.7	Conclusion . . . . .	63
<b>3</b>	<b>Du pigment au décor de porcelaine</b>	<b>67</b>
3.1	Protocole de préparation des échantillons . . . . .	69
3.1.1	Préparation du support en porcelaine . . . . .	69
3.1.2	Préparation des couvertes colorées de pâte dure nouvelle (CCPN) . . . . .	70
3.1.3	Application des CCPN sur les supports et caractérisations . . . . .	71
3.2	Couleurs des couvertes composées des différents pigments . . . . .	74
3.3	Étude des cas sans changement de couleur . . . . .	75
3.3.1	Les couvertes composées de pigments riche en uvarovite $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ . . . . .	75
3.3.2	Les couvertes composées de pigments riche en eskolaïte $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . . . . .	78

3.3.3	Les couvertes composées de pigments riches en cassitérite et malayaïte . . . . .	87
3.4	Bilan : Caractéristiques communes des couvertes colorées . . . . .	89
3.4.1	Vitrification du composant incolore . . . . .	89
3.4.2	Présence de phases cristallisées incluses dans le verre . . . . .	92
3.5	Conclusion et choix d'un système à étudier . . . . .	93
<b>4</b>	<b>Le chrome dans les solutions solides de spinelles</b>	<b>95</b>
4.1	Propriétés spectroscopiques du $\text{Cr}^{3+}$ dans la solution solide $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ . . . . .	95
4.1.1	Introduction : choix du système étudié . . . . .	95
4.1.2	Méthodes expérimentales et outils théoriques . . . . .	96
4.1.3	Caractérisation par diffraction des rayons X . . . . .	98
4.1.4	Spectroscopie optique . . . . .	100
4.1.5	Evolution des spectres XANES avec la concentration en chrome . . . . .	103
4.1.6	Comparaison avec les calculs . . . . .	104
4.1.7	Lien avec la spectroscopie optique . . . . .	107
4.2	Calcul de la teneur $x$ en chrome à partir des affinements Rietveld . . . . .	110
4.3	Application aux pigments de Sèvres composés de gahnite au Cr . . . . .	113
4.3.1	Teneur $x$ en Cr dans la phase gahnite . . . . .	113
4.3.2	Spectroscopie UV-visible . . . . .	115
4.3.3	Spectroscopie XANES au seuil K du Cr . . . . .	116
4.4	Conclusion . . . . .	116
<b>5</b>	<b>La réactivité des pigments composés de spinelles dans les décors de porcelaine</b>	<b>119</b>
5.1	La réactivité des pigments composés de $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ dans les couvertes colorées de pâte nouvelle . . . . .	120
5.1.1	Description des échantillons et méthodes expérimentales . . . . .	120
5.1.2	Mise en évidence du changement de couleur durant le traitement thermique de la couverte composée d'un pigment du type $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ . . . . .	122
5.1.3	Paramètres impliqués dans la réactivité des pigments composés de spinelles $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ . . . . .	127
5.1.4	Étude de la diffusion de l'aluminium dans la matrice vitreuse . . . . .	132

5.1.5	Synthèse . . . . .	137
5.2	Stabilisation de la phase $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$ dans les CCPN . . . . .	138
5.3	Généralisation aux autres spinelles . . . . .	140
5.4	Utilisation des pigments composés de gahnite au Cr à la manufacture . . . . .	143
5.5	Conclusion . . . . .	145
<b>6</b>	<b>Les décors composés de gahnite au chrome : des essais du laboratoire aux productions de la manufacture de Sèvres</b>	<b>147</b>
6.1	Spectromètre portable . . . . .	148
6.2	Étude des plaquettes d'essai du laboratoire . . . . .	150
6.2.1	Corpus de plaquettes d'essai étudié . . . . .	150
6.2.2	Analyses . . . . .	153
6.2.3	Essais de décor . . . . .	159
6.2.4	Bilan et intérêt pour l'étude des œuvres en porcelaine . . . . .	162
6.3	Des plaquettes d'essai aux productions de la manufacture . . . . .	163
6.3.1	Les collections du musée de la céramique de Sèvres . . . . .	163
6.3.2	Corpus d'échantillons sélectionnés . . . . .	166
6.3.3	Utilisation du rose saumon avec un vert composé de chrome . . . . .	166
6.3.4	Utilisation du rose saumon en dégradé . . . . .	167
6.4	Conclusion et perspectives . . . . .	170
	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>173</b>
<b>A</b>	<b>Méthodes expérimentales</b>	<b>179</b>
A.1	Diffraction des rayons X et affinement Rietveld . . . . .	179
A.2	Spectroscopie optique . . . . .	183
A.3	Spectroscopie d'absorption des rayons X . . . . .	187
A.4	Microscopie Électronique à Balayage . . . . .	190
A.5	Microscopie Électronique en Transmission . . . . .	190
<b>B</b>	<b>Images MEB supplémentaires des CCPN20, CCPN19b, CCPN4 et CCPN5193</b>	
<b>C</b>	<b>Article : Spectroscopic Properties of <math>\text{Cr}^{3+}</math> in the Spinel Solid Solution</b>	

---

<b>ZnAl<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>195</b>
<b>D Étude de la solution solide de spinelles CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>211</b>
D.1 Synthèse des échantillons . . . . .	211
D.2 Caractérisation par diffraction des rayons X . . . . .	211



# Avertissement

La notation anglaise a été adoptée pour les valeurs numériques : un point et non une virgule sépare les décimales.

Ce manuscrit emploie un grand nombre de termes techniques appartenant au vocabulaire de la porcelaine et de la céramique, et en particulier de la production à la manufacture de Sèvres. Ces termes sont suivis d'une astérisque et sont en général définis dans le corps du texte lorsque qu'ils sont employés pour la première fois. Leur définition est également reportée dans un glossaire placé à la fin du manuscrit.



# Introduction générale

Dès sa découverte, le chrome a été utilisé pour colorer des céramiques. En effet, les oxydes de chrome tels que  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  produisent une richesse de couleurs qui n'était pas disponible avant la découverte de cet élément.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est de plus un matériau réfractaire. Les oxydes de chrome sont également utilisés en peinture, notamment les composés  $\text{PbCr}_{1-x}\text{S}_x\text{O}_4$  pour obtenir des jaunes et jaune-orangé [1]. De nos jours, le chrome est principalement utilisé à l'échelle industrielle pour le tannage des cuirs, où les sels de chrome, tels que  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$  et  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , permettent d'assouplir et de conserver les cuirs. Ils représentent environ 30% de l'utilisation des dérivés du chrome [2] dans le monde. Le processus de tannage soulève des problèmes environnementaux car il produit des déchets riches en chrome. L'industrie des pigments peut alors être complémentaire de l'industrie du tannage, en valorisant les rejets riches en chrome issus de l'opération du traitement des cuirs pour les utiliser comme précurseurs dans la synthèse de pigments [3]. Le chrome se trouve également dans l'industrie métallurgique pour protéger de la corrosion certains alliages et leur apporter de la brillance.

Les trois principales utilisations du chrome à l'échelle industrielle illustrent l'utilisation de différents degrés d'oxydation de cet élément :  $\text{Cr}^0$  pour l'industrie métallurgique,  $\text{Cr}^{3+}$  pour le tannage des cuirs et  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Cr}^{6+}$  pour les pigments. Le  $\text{Cr}^{6+}$  est un degré d'oxydation de chrome toxique et cancérigène, dont l'utilisation doit être limitée [4].

La manufacture de porcelaine de Sèvres synthétise ses propres pigments, sans faire appel à des entreprises extérieures. Grâce à son expérience de plus de 200 ans dans le domaine de la porcelaine, elle a développé une série de pigments au chrome, couvrant en partie la palette des verts, roses, bleu-vert, marron et noirs. Ils représentent plus de 50% des pigments préparés à la manufacture, selon des savoir-faire qui font partis du patrimoine national. Les différentes teintes sont obtenues en variant le degré d'oxydation du chrome et son environnement chimique. Les pigments sont utilisés pour colorer les décors de porcelaine. Ils sont mélangés à un composant incolore, qui en se vitrifiant au cours du processus de cuisson du décor, va fixer la couleur sous forme d'une fine couche de verre à la surface de la porcelaine.

Les pigments et décors de porcelaine de Sèvres composés de chrome n'ont jamais été analysés dans leur globalité, tant d'un point de vue historique que scientifique. Pourtant, l'histoire de la découverte et des premières synthèses de composants au chrome est étroitement liée au la-

boratoire de la manufacture. Aujourd'hui, la connaissance des pigments et décors au chrome reste très limitée. Cette thèse porte donc sur l'étude de la coloration des pigments et des décors de porcelaine à partir d'oxydes de chrome, afin de mieux comprendre leur utilisation à la manufacture de Sèvres et le lien entre la couleur de l'environnement du chrome.

La compréhension de l'importance des pigments au chrome à la manufacture passe par l'étude des synthèses de pigments. Elles sont consignées dans des cahiers de laboratoire à partir de 1882. L'étude de ces cahiers en parallèle de documents historiques apparaît nécessaire pour retracer l'origine des différents pigments au chrome et leur utilisation dans des décors de porcelaine à la manufacture.

Les phases cristallines dans lesquelles se trouve le chrome restent inconnues dans le pigment après synthèse. Certaines synthèses ont pour précurseur une espèce chimique contenant du  $\text{Cr}^{6+}$ , qui est un état non souhaitable du chrome en raison de sa toxicité. L'arrêt de ces synthèses à la manufacture induit une perte désastreuse dans la possibilité de décors. Il convient donc de déterminer la spéciation du chrome dans les pigments afin d'adapter les processus de synthèse.

La structure des couches vitreuses décoratives élaborées à la manufacture n'est pas connue. Le chrome peut être dans un environnement cristallisé, ou dissous dans la matrice amorphe. Dans les deux cas il contribue à la coloration du décor. La compréhension de la micro-structure du décor renseigne sur l'environnement du chrome et l'origine de la coloration des décors. Pour cela, des techniques de caractérisation de pointe doivent être mises à contribution, ce qui constitue un véritable retour de la démarche scientifique contemporaine au laboratoire de la manufacture.

Afin de répondre à ces problématiques, notre travail s'est décomposé en plusieurs étapes que nous allons retracer dans ce manuscrit.

**Le chapitre 1** introduit les concepts nécessaires à la compréhension de la coloration par le chrome dans les décors de porcelaine et son lien avec la manufacture. Les différentes pâtes de porcelaine et décors utilisés à la manufacture sont détaillés, ainsi que l'histoire de la découverte du chrome et la façon dont cette découverte est liée à la diversification des pigments à la manufacture. Le phénomène de coloration par le chrome est ensuite décrit, à travers l'exemple des minéraux.

**Le chapitre 2** présente l'étude des pigments composés de chrome synthétisés au laboratoire de la manufacture. Une classification des pigments au chrome en cinq familles est proposée, suivant les phases cristallines majoritaires identifiées dans les pigments. Cette classification permet de rationaliser l'utilisation du chrome, et met en évidence des axes à suivre pour envisager une palette simplifiée de pigments mais toute aussi riche en teintes.

**Le chapitre 3** est dédié à l'étude de certains pigments, représentatifs de leur famille, dans un même décor de porcelaine couramment employé à la manufacture : les couvertes colorées de pâte dure nouvelle. L'évolution chimique et morphologique des pigments est étudiée une fois les décors déposés et cuits sur la porcelaine. Dans un premier temps, l'étude générale des

quelques exemples permet de déterminer les caractéristiques communes à ce type de décor.

**Le chapitre 4** s'intéresse plus particulièrement à la solution solide de spinelle gahnite-zincochromite  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-ZnCr}_2\text{O}_4$ , car elle représente une proportion importante des pigments. Il s'agit de plus d'un exemple illustrant les variations de couleur résultant du changement d'environnement du Cr. Cette étude est une première étape nécessaire pour caractériser les décors et comprendre l'origine de leur couleur, notamment lorsque des changements de coloration interviennent au cours de la cuisson.

**Le chapitre 5** concerne l'étude de la réactivité des pigments composés de gahnite au chrome  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$  dans les décors de porcelaine. Un mécanisme de réaction de ces pigments dans les silicates fondus est proposé, ainsi qu'un moyen de les stabiliser afin d'obtenir de nouvelles couleurs pour porcelaine. Le mécanisme mis en évidence est généralisable à des pigments de structures cristallines différentes, ce qui ouvre la voie à une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu lors de la cuisson des décors contenant du chrome.

**Le chapitre 6** applique ce que nous appris l'étude d'échantillons modernes au chapitre précédent, sur les œuvres des collections du musée national de céramique. Les analyses effectuées permettent de retracer l'utilisation et l'histoire des pigments de types gahnite au chrome dans les productions de la manufacture, et de retracer les techniques d'utilisation de ces pigments. Cette étude constitue une méthodologie d'étude des décors de porcelaine, et offre la perspective de l'utiliser sur l'ensemble des pigments et décors de la manufacture. La mise en place de moyens d'analyse directement dans les collections du musée par spectroscopie optique ouvre la voie à un transfert des connaissances du laboratoire vers les collections pour une valorisation scientifique des œuvres.



# Chapitre 1

## Introduction

Les couleurs des décors de porcelaine sont en général obtenues à partir de métaux de transitions tels que le chrome. Après avoir expliqué ce qu'est la porcelaine, nous nous intéresserons à l'histoire de la découverte du chrome, et à son lien précoce avec la manufacture et la synthèse de pigments. J'expliquerai ensuite le rôle du chrome dans le processus de la couleur et le lien entre l'environnement du chrome et sa propriété de coloration. Ce premier chapitre a ainsi pour objectif d'introduire les outils, tant historiques que scientifiques, permettant de comprendre l'utilisation du chrome dans la synthèse des pigments destinés aux décorations de porcelaine.

### 1.1 La production de porcelaine à la Manufacture de Sèvres

#### 1.1.1 Caractéristiques de la porcelaine

La porcelaine appartient à la famille des céramiques mais se distingue par sa blancheur et sa transparence. Contrairement aux faïences dont la pâte est beige et la blancheur est apportée par l'émail, la blancheur de la porcelaine vient de la pâte elle-même. Elle est due à l'utilisation d'une argile particulière, le kaolin. La teneur en kaolin de la pâte de porcelaine varie entre 40 et 70% massique. Les autres composants de la porcelaine sont le quartz et le feldspath\*. La porcelaine se cuit entre 1200 et 1400°C. Après cuisson, elle est partiellement vitrifiée, ce qui explique sa translucidité, et présente une porosité bien plus faible que les autres céramiques.

La porcelaine est tout d'abord apparue en Chine, au 8<sup>ème</sup> siècle de notre ère. Fascinés par les propriétés de blancheur et de translucidité de la porcelaine chinoise, les européens tentèrent de reproduire ce matériau dès le 17<sup>ème</sup> siècle. Le problème majeur pour reproduire la porcelaine chinoise résidait dans l'identification des matières premières dans un premier temps,

puis dans la recherche de gisements de ces matières premières dans un second temps. En France, c'est à la manufacture de Sèvres que fut élaborée la première pâte de porcelaine dure, proche de la porcelaine chinoise. Après cuisson, la porcelaine dure présente une microstructure comportant 65 à 85% d'un verre et 35 à 15% d'un squelette cristallin formé d'aiguilles de mullite  $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  [5].

### 1.1.2 La manufacture de Sèvres

La Manufacture a été créée en 1740 à Vincennes sous le patronage de Louis XV et de Madame de Pompadour. Elle déménage à Sèvres en 1756. Aucun gisement de kaolin n'ayant été découvert en France, la manufacture produit alors des pièces en porcelaine à partir d'un mélange complexe de verre fritté, de craie et d'une argile blanche. Il s'agit de la porcelaine tendre, par opposition à la porcelaine dure chinoise qui résiste beaucoup mieux aux changements de température et dont l'émail ne se raye pas au couteau. Suite à la découverte en 1768 d'un gisement de kaolin près de Limoges, à Saint-Yrieix, la manufacture de Sèvres met au point une formule de porcelaine dure qui fera sa renommée. De 1800 à 1847, la Manufacture connaît un essor exceptionnel sous l'administration d'Alexandre Brongniart. La manufacture produit depuis des objets en porcelaine d'une finesse remarquable, qu'il s'agisse de reproduction de pièces anciennes ou de créations contemporaines en collaboration avec des artistes et des designers. Toutes les étapes de production de la porcelaine sont effectuées à Sèvres, de l'élaboration de la pâte à la pose des décors. La conservation et le renouvellement de ses savoirs-faire depuis le 18<sup>ème</sup> siècle en font un lieu unique.

### 1.1.3 Les différentes pâtes de porcelaine

Il existe aujourd'hui quatre pâtes de porcelaines utilisées à la manufacture. Elles se caractérisent par des compositions et températures de cuisson différentes, ce qui leur octroie des applications variées.

#### La pâte tendre

La pâte tendre est la première porcelaine produite à Sèvres, mise au point afin de reproduire la porcelaine venue de Chine. Supprimée à la manufacture depuis la découverte de la pâte dure à la fin du 18<sup>ème</sup> siècle, un nouvel essor fut donné à la pâte tendre à la fin du 20<sup>ème</sup> siècle pour deux raisons : elle présente une translucidité supérieure à celle de la pâte dure et ses décors composés d'oxyde de plomb présentent des couleurs riches et variées. La pâte tendre contemporaine a une composition différente de la porcelaine tendre du 18<sup>ème</sup> : elle n'est plus composée d'un verre fritté, de craie et d'argile blanche mais de cendre d'os\*, de pegmatite de Marcognac\* et de kaolin. La présence de cendre d'os en fait une pâte riche en phosphore. La nouvelle composition conduit à une porcelaine comparable en translucidité à l'ancienne

composition. La cuisson de cette pâte s'effectue à 1260°C. Les décors sont appliqués avec une couverte incolore<sup>1</sup> composée d'oxyde de plomb et divers pigments, permettant d'obtenir des décors particulièrement colorés. Ce type de pâte présente néanmoins une mauvaise résistance aux changements de température car elle présente une forte dilatation avec la température. Elle est qualifiée de pâte tendre car sa couverte peut facilement être rayée par l'acier.

### **La pâte dure ancienne D.A.**

La pâte de porcelaine dure ancienne ou D.A. doit son existence à la découverte d'un gisement de kaolin près de Limoges. Sa composition est proche des porcelaines chinoises. Cette pâte très riche en kaolin (70% massique) présente une bonne tenue au feu contrairement à la pâte tendre. Elle cuit à entre 1360 et 1400°C, soit une température moyenne de 1380°C, sous atmosphère réductrice.

### **La pâte dure nouvelle D.N.**

La pâte dure nouvelle ou D.N. a été mise en service à la manufacture en 1882.<sup>2</sup> Son élaboration répond à une volonté d'obtenir des décors colorés qui ne pouvaient être obtenus sur la pâte D.A.. Les recherches effectuées par les chimistes de la manufacture ont conduit à une pâte moins riche en kaolin (40% massique), cuisant à 1280°C. Bien que moins blanche que les autres pâtes, la D.N. permet d'obtenir un compromis entre la solidité de la pâte dure D.A. et les couleurs vives de la pâte tendre.

### **La pâte d'Antoine d'Albis P.A.A.**

Cette dernière pâte de porcelaine a été mise en service entre 1970 et 1980. Sa composition est intermédiaire entre la porcelaine dure et la porcelaine nouvelle (50% massique en kaolin). Elle cuit à 1400°C et est caractérisée par une blancheur remarquable.

---

1. Ce terme sera expliqué plus loin.

2. La porcelaine dure nouvelle est parfois appelée P.N. à la manufacture pour porcelaine nouvelle. Nous préférons néanmoins conserver l'abréviation D.N. pour dure nouvelle pour être cohérent avec l'abréviation de la pâte dure ancienne D.A..

### 1.1.4 Une large variété de décorations développées à la Manufacture de Sèvres

Parmi les quatre types de porcelaine utilisés à Sèvres, nous nous intéresserons principalement à la pâte dure ancienne et la pâte dure nouvelle. Il s'agit en effet des pâtes possédant la plus grande richesse de décors. Les palettes spécifiques des pâtes tendre et P.A.A. ne seront donc pas détaillées. De plus, seuls les décors à base d'oxyde de métaux de transition (dont le chrome) seront abordés et non les décors à base de métaux précieux (or, argent, platine). La description complète des décors de la manufacture de Sèvres, notamment les produits de départ et les conditions d'élaboration, peut être trouvée dans le livre d'Antoine d'Albis [6]. Un décor de porcelaine correspond à une couche partiellement vitrifiée, généralement colorée, à la surface d'un objet en porcelaine. Plusieurs termes sont utilisés pour décrire les décors de porcelaine : couverte, émail, ou glaçure. Le terme de couverte employé à Sèvres et dans le monde de la porcelaine désigne un émail qui cuit avec la pâte de porcelaine, c'est à dire qui cuit entre 1280 et 1400°C. Dans l'industrie céramique, le terme émail (plus général) est communément employé pour désigner ce type de décor. Le terme glaçure est quant à lui utilisé pour décrire des décorations transparentes, contrairement aux émaux qui sont opaques. Dans la suite nous utiliserons indifféremment les deux termes, couverte ou émail, pour désigner le décor vitrifié obtenu à la surface de la porcelaine après cuisson.

La porcelaine peut être décorée de plusieurs façons suivant l'effet désiré. Les décors sont obtenus par mélange de **pigments** avec un **composant incolore**. Le composant incolore va permettre de former un verre au cours de la cuisson du décor et de fixer la couleur sur la porcelaine. Les décors se différencient par (i) la teneur en pigment dans le composant incolore, (ii) la composition chimique du pigment, (iii) la composition chimique du composant incolore et (iv) la température de cuisson.

La composition du composant incolore est modifiée selon le type de pâte sur lequel le décor est appliqué, et selon l'état de la porcelaine sur laquelle il est appliqué : porcelaine crue\*, dégourdie\*, ou émaillée\*. Il convient donc tout d'abord de définir ces différents termes en détaillant les étapes de cuisson de la porcelaine.

#### Cuisson de la porcelaine

Lorsqu'un objet est façonné à partir d'une pâte de porcelaine et avant tout traitement thermique, l'objet est dit en porcelaine crue\*. Une première cuisson à 980°C est alors appliquée, afin d'enlever lentement l'eau présente dans la porcelaine crue. Il s'agit de la cuisson de dégourdi\* et l'objet obtenu est dit en porcelaine dégourdie\*. A cette étape, la porcelaine peut être recouverte ou non d'un émail. Une fois cette première cuisson effectuée, l'objet est ensuite cuit à plus haute température, à 1380 ou 1280°C selon le type de pâte utilisé. C'est cette cuisson à haute température qui permet d'obtenir une porcelaine partiellement vitrifiée et avec une porosité très faible. Si l'objet n'a reçu aucun émail (coloré ou non) il est qualifié

de biscuit\*. S'il a reçu un émail incolore ou coloré, il est en porcelaine émaillée\*.

### **Les décors de grand feu**

Les couleurs de grand feu\* comprennent les décors qui cuisent à haute température, c'est à dire à la température de cuisson de la pâte sur laquelle ils ont été apposés (1380 ou 1280°C).

**Les pâtes colorées** sont généralement obtenues par mélange d'un ou plusieurs pigments avec de la pâte de porcelaine crue\* ou dégourdie\*. La pâte utilisée correspond à celle qui compose l'objet à décorer (pâte D.A. ou D.N.). Ce décor se pose sur la porcelaine crue\*. L'objet cru avec son décor en pâte est alors cuit en dégourdi. Un émail incolore peut ensuite être appliqué et l'ensemble est cuit à la température de cuisson de la pâte (1380 ou 1280°C). Ce procédé permet d'obtenir des décors en relief.

**Les couvertes colorées** sont composées d'un ou plusieurs pigments et d'une couverte incolore, dont la composition dépend de la pâte sur laquelle le mélange sera appliqué. La couverte incolore sera dit CI-DA ou CI-DN selon si le décor est appliqué sur une pâte de porcelaine D.A. ou D.N. respectivement. La couverte incolore avant cuisson est cristallisée, c'est un mélange de différents minéraux et roches : craie, pegmatite de Marcognac\*, quartz, feldspath\* et/ou kaolin. La pegmatite de Marcognac\* est une roche composée de feldspath et de quartz, issue de la carrière de Marcognac (Haute-Vienne). Le terme de couverte employé à la manufacture désigne à la fois le produit avant cuisson et le décor obtenu après cuisson. Afin d'éviter les confusions, nous utiliserons plutôt le terme général de composant incolore pour désigner la couverte incolore avant cuisson. Le terme de couverte, ou émail, sera réservé pour désigner le produit après cuisson. Ce décor s'applique sur la porcelaine dégourdie. L'ensemble est ensuite cuit à la température de cuisson de la pâte sur laquelle la couverte colorée est posée. Une couverte colorée est en général utilisée comme couleur de fond.

**Les sous-couvertres** appliquées sur pâte dure nouvelle sont composées d'un ou plusieurs pigments et d'un composant incolore donc la composition varie : kaolin, couverte incolore de pâte dure ancienne (CI-DA), pegmatite de Marcognac\*, pâte D.N. crue. Comme pour les couvertres colorées, ces décors s'appliquent sur la porcelaine dégourdie\*. Ils se différencient des couvertres colorées par une plus grande concentration en pigments (60 % massique en moyenne). Afin de fixer ces décors très riches en pigments et d'apporter de la brillance, un émail incolore est appliqué par-dessus. Le tout est cuit à température de cuisson de la pâte (1280 ou 1380°C).

**Les sur-couvertres** de pâte dure ancienne sont en général composées d'un mélange d'un ou plusieurs pigments et de CI-DA. Ce mélange peut être simplement broyé comme les autres

décors ou calciné. Il n'existe pas de sur-couvertes de pâte dure nouvelle. Elles sont appliquées sur une porcelaine déjà cuite et émaillée. L'objet recouvert de sur-couverte est de nouveau cuit à la température de cuisson de la pâte. La concentration en pigments dans les sur-couvertes est intermédiaire entre les couvertes colorées et les sous-couvertes (40 % massique en moyenne). Leur intérêt majeur est d'obtenir des couleurs plus intenses que les couvertes colorées, sans l'effet de transparence donné par le verre déposé sur les sous-couvertes.

Il existe d'autres décors propre à la pâte dure nouvelle tels que les sous-glaçures, les couleurs glycériques et les émaux de D.N.. L'usage de ces décors est cependant moins répandu et ils ne s'utilisent pas sur la pâte D.A..

### **Les décors de petit feu**

Le composant incolore des couleurs de petit feu\* est principalement composé d'oxyde de plomb qui joue le rôle de fondant. Les décors de petit feu, ou peintures, s'appliquent sur une porcelaine déjà cuite et émaillée par une couverte incolore. Ils sont cuits à plus faible température que la cuisson de la pâte, entre 920 et 780°C. Cette palette de décor est composée de couleurs chatoyantes et permet d'obtenir des décors plus précis et fins que les décors de grand feu. Elle est commune aux pâtes D.N. et D.A..

### **Notion de palette de couleurs**

Une palette de couleurs\* correspond à un type de décor (pâte colorée, couverte colorée, sous-couverte, sur-couverte ou peinture) déposé sur une pâte particulière (ici D.N. ou D.A.). Comme la palette d'un peintre, elle permet à l'artiste céramiste de choisir les couleurs qu'il veut appliquer sur un objet en porcelaine. Elles servent de références car les décors avant cuisson n'ont pas la même couleur et saturation que les décors après cuisson. La palette des peintures de petit feu\* est commune aux deux pâtes. De plus, il n'existe pas de palette de sur-couvertes de D.N.. Pour chaque autre type de décors, il existe donc une palette pour la pâte D.N. et une palette pour la pâte D.A. En effet, leur composition chimique étant différente, les deux pâtes ne cuisent pas à la même température. Afin d'obtenir le même aspect vitrifié sur les deux pâtes, la composition chimique du composant incolore est donc nécessairement différente entre les deux pâtes. De plus, la nature des pigments change également.

Nous avons ainsi vu huit palettes différentes : les palettes des pâtes colorées, des couvertes colorées et des sous-couvertes de pâtes D.A. et de pâte D.N., la palette des sur-couvertes de D.A., et enfin la palette des peintures commune aux deux pâtes. Le tableau 1.1 résume les différentes caractéristiques des décors et palettes décrits dans cette partie. La figure 1.1 est

un exemple de palette : il s'agit des couleurs sous-couvertes de pâte D.A. Chaque couleur correspond à une composition précise de pigment et de composant incolore, et est préparé au laboratoire de la manufacture.

TABLE 1.1 – Les cinq principaux décors utilisés à la manufacture de Sèvres, conduisant à huit palettes suivant le type de pâte sur laquelle le décor est déposé. D.N. et D.A. sont les abréviations respectives de pâte dure nouvelle et pâte dure ancienne, et CI-DN et CI-DA correspondent aux couvertes incolores de pâte dure nouvelle et de pâte dure ancienne.

Décors	Etats de la porcelaine sur laquelle le décor est appliqué	Stratigraphie du décor	Palettes	Composant incolore	Cuisson finale
Pâtes colorées	Crue		Pâtes colorées de D.A.	D.A. crue ou déglacée	1380°C
			Pâtes colorées de D.N.	D.N. crue ou déglacée	1280°C
Couverte colorées	Déglacée		Couvertres colorées de D.A.	CI-DA	1380°C
			Couvertres colorées de D.N.	CI-DN	1280°C
Sous-couvertres	Déglacée		Sous-couvertres de D.A.	Kaolin, CI-D.A., pegmatite de Marcognac*, D.N.	1380°C
			Sous-couvertres de D.N.	D.N. crue	1280°C
Sur-couvertres	Émaillée		Sur-couvertres de D.A.	CI-DA	1380°C
Peinture	Émaillée		Commune à D.A. et D.N.	Fondant composé d'oxyde de plomb	entre 920°C et 780°C

Porcelaine: 

Décor: 

Email incolore: 



FIGURE 1.1 – Palette des couleurs sous-couvertes de pâte dure ancienne D.A.

## 1.2 De la découverte du chrome à son utilisation comme pigment

Tous les décors décrits précédemment sont composés d'un ou plusieurs pigments, synthétisés à la manufacture à partir d'oxydes métalliques. Parmi eux, le chrome est un élément particulièrement utilisé.

### 1.2.1 Un élément isolé par Nicolas Vauquelin en 1797...

Le chrome a été découvert et isolé pour la première fois par Nicolas Louis Vauquelin (1763-1829) en 1797 à partir d'un minéral que lui a remis l'abbé René Just Haüy [7]. Ce minéral, la crocoïte ou plomb rouge de Sibérie, est un chromate de plomb  $PbCrO_4$ . Vauquelin a tout d'abord isolé le trioxyde de chrome  $CrO_3$ , puis l'oxyde de chrome  $Cr_2O_3$  et enfin le métal par calcination de l'oxyde dans un creuset en charbon [7, 8, 9]. Sous les conseils de Antoine-François Fourcroy et de l'abbé Haüy, Vauquelin a alors nommé ce métal nouvellement découvert « chrôme », du grec couleur, en référence aux nombreuses couleurs obtenues grâce aux différents degrés d'oxydation de ce métal. L'analyse des minéraux se développe à cette époque afin de connaître leur composition chimique. Par l'analyse du rubis et de l'émeraude, Vauquelin découvre que le chrome est responsable des couleurs rouge et verte respectives de ces deux minéraux. Dans le rapport sur ses découvertes fait au *Journal de la Société des*

*Pharmaciens de Paris* en 1797 [7], Vauquelin pressent déjà l'utilisation des oxydes de chrome en tant que pigments, qui fourniront « à la Peinture et à l'Art de l'Émailleur des couleurs solides et agréables ».

### 1.2.2 ... et introduit à la manufacture en 1802 par Alexandre Brongniart

Alexandre Brongniart (1770-1847) est nommé directeur de la manufacture de porcelaine de Sèvres en 1800. Ayant travaillé avec Vauquelin et l'abbé Haüy en minéralogie, ce poste lui permet de conjuguer son gout pour l'art et ses compétences en chimie [10]. Il travaille entre autre à l'élaboration de nouveaux décors de porcelaine, et le chrome apparait comme un élément de choix pour étendre la gamme des couleurs. En effet, la stabilité de l'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dans les décors de porcelaine permet de l'utiliser pour obtenir des décors verts de grand feu, appliqués sur la porcelaine dure nouvellement mise au point à Sèvres. En 1802, la Manufacture de Sèvres est alors la première à utiliser  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pour obtenir de tels décors. Cette couleur n'existait pas avant la découverte du chrome, et remplaça dès lors complètement les verts de cuivre [11, 12, 13].

La couleur verte revient à la mode à la même époque en France, à partir de 1795 [14]. Sous le Premier Empire, le vert est utilisé dans les vêtements mais également dans le mobilier et la décoration. Le nouveau vert composé de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mis au point à la manufacture s'inscrit dans cette tendance et est utilisé comme couleur de fond pour des vases, illustré par la figure 1.2. Il s'agit du «vert Empire», couleur préférée de Napoléon [14].



FIGURE 1.2 – Gauche : vase fuseau, portrait de Napoléon 1er (1811), hauteur 0.6 m, conservé au domaine de Compiègne ; droite : vase fuseau, portrait de l'impératrice Joséphine (1813), hauteur 0.35 m, conservé au musée des châteaux de Malmaison et de Bois-Préau. Les deux fonds verts sont obtenus à partir de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Crédits photographiques : ©RMN-Grand Palais

### 1.2.3 La synthèse de minéraux

En 1845, Brongniart appelle un jeune savant du corps des Mines, Jacques-Joseph Ebelmen (1814-1852) pour occuper le poste d'adjoint au directeur de la manufacture. A la mort de Brongniart en 1847, Ebelmen lui succède au poste d'administrateur de la manufacture. En plus de ses travaux d'amélioration de la production de porcelaine, Ebelmen s'attache à la reproduction de minéraux cristallisés. En s'inspirant de la chimie des solutions, il invente la méthode de croissance cristalline par l'emploi de flux : les précurseurs sont mélangés à un flux, tel que l'acide borique ou le borax, et porté à haute température dans des feuilles de platine. Il parvient par ce processus à synthétiser pour la première fois différents minéraux, tels que les spinelles [15]. Il utilise tout d'abord les fours à porcelaine de la manufacture de Sèvres. Néanmoins, ceux-ci ne permettent pas d'appliquer un plateau de température et Ebelmen suppose que le mélange doit être maintenu à température élevée pendant plusieurs heures pour obtenir des cristaux de plus grandes tailles. Il utilise donc également les fours à feu continu d'un industriel, Jean-Félix Bapterosses, et, en appliquant un plateau à température élevée, il réussit à obtenir des cristaux de tailles plus élevées (de l'ordre de grandeur du mm). Cette méthode de croissance cristalline par l'emploi de flux initiée par Ebelmen est maintenant couramment employée pour synthétiser des composés variés, comme les spinelles [16, 17, 18, 19] ou les grenats [20, 21].

Les pigments pour porcelaine étant broyés, l'objectif des chimistes de la manufacture n'est pas de reproduire des minéraux de taille la plus grande possible, mais d'obtenir des poudres colorées. Pour cela, les fours de la manufacture suffisent. Alphonse Louis Salvétat (1820-1882), en charge des travaux chimiques à la manufacture jusqu'en 1880 bénéficie des expériences de Ebelmen et continue son œuvre.

Alexandre Brongniart et ses successeurs sont donc à l'origine de l'élaboration de nouvelles couleurs à base de chrome au laboratoire de la manufacture de Sèvres. Ces recherches ont conduit à l'élaboration d'une palette de 76 pigments à base de chrome, couvrant la gamme des verts, roses, bleu-vert, marron et noirs.

### 1.2.4 L'utilisation du chrome à la manufacture de nos jours

#### La palette de pigments de la manufacture

139 pigments sont disponibles au laboratoire de la manufacture de Sèvres, référencés de 10000 à 10138. Cette notation a été mise en place en 1950. Ils entrent tous dans la composition d'un ou plusieurs décors de porcelaine. Ces pigments sont le résultat direct des travaux d'Ebelmen. Ils sont synthétisés par voie solide : les oxydes métalliques sont mélangés à différents flux ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{BaF}_2$ , etc), broyés et calcinés à  $1280^\circ\text{C}$  ou  $1400^\circ\text{C}$ . Ces températures correspondent aux températures de cuisson des porcelaines. Les protocoles de synthèse détaillés, notamment les quantités des réactifs introduits sont donnés dans le livre de

D'Albis [6]. Les pigments sont synthétisés au laboratoire afin de préparer les décors et assurer l'approvisionnement des ateliers de décoration. Aussi loin que nous ayons pu en trouver trace, les pigments pour porcelaine sont appelés *colorant* à la manufacture de Sèvres. Or ce terme est de nos jours plutôt réservé aux composés solubles qui donnent leur couleur à la solution ou au matériau dans lequel ils sont dilués. C'est pourquoi nous préférons utiliser le terme de pigment pour qualifier ces matériaux colorés inorganiques insolubles.

Tous les pigments sont disponibles au laboratoire, et régulièrement synthétisés par masse de 1 à 2 kg. Les différentes productions d'un même pigment sont distinguées par un numéro de masse comprenant l'année, le jour et le numéro de préparation. Par exemple, le numéro de masse 2.43.03 correspond à la production n°2 du 12 février 1903 ou 2003. Cette notation a été adoptée à partir de 1882, année à partir de laquelle l'utilisation de cahiers de laboratoire est entrée en vigueur à la manufacture. Ces cahiers sont des agendas, dans lesquels sont reportés jour après jour aussi bien les essais de synthèses de pigments et les essais de préparation de décors, que les productions en plus grandes quantités. Afin de contrôler la nouvelle masse de pigment produite, un décor classique composé de ce pigment est réalisé, posé sur une plaquette de porcelaine et cuit. Si la couleur du décor est la même que celle obtenue avec l'ancienne masse de pigment, alors la nouvelle masse est validée. Les essais sont tous conservés au laboratoire. Ils permettent d'assurer la continuité de la production au fil des années et sont une trace unique de l'histoire d'un pigment. La figure 1.3 illustre plusieurs essais de différentes masses d'un même pigment entre 1943 et 1994. Des nuances existent entre les différents essais. Si la couleur est jugée trop éloignée de la référence précédente, la synthèse du pigment est refaite ou adaptée.

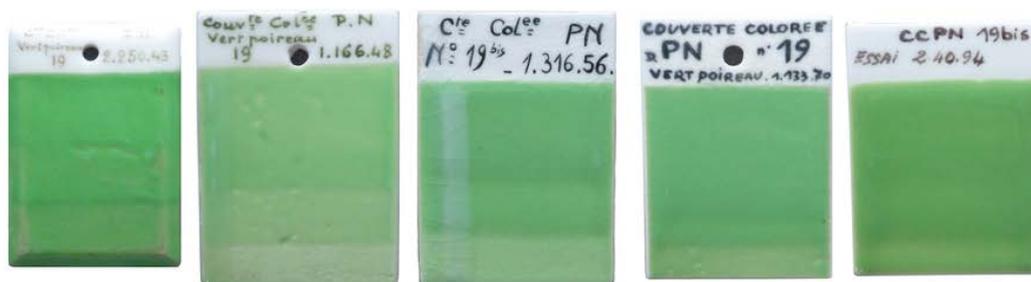


FIGURE 1.3 – Couvertes colorées de pâte dure nouvelle réalisées à partir de différentes productions d'un même pigment, de 1943 à 1994.

## Problématique actuelle du $\text{Cr}^{6+}$

Parmi les 76 pigments composés de chrome synthétisés au laboratoire de la manufacture de Sèvres, 18 pigments décrits par d'Albis [6] ont pour précurseurs du bichromate de potassium  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  dans lequel le chrome est au degré d'oxydation +VI. Le  $\text{Cr}^{6+}$  est aujourd'hui un état d'oxydation du chrome non souhaitable en raison de sa toxicité aigüe [22]. La directive européenne sur l'emballage et les matériaux d'emballage de 1994 (94/62/CE) limite sa teneur à quelques dizaines de ppm et sa présence nécessite de prendre des précautions lors de la synthèse [4]. Les synthèses de pigments utilisant du bichromate de potassium ont donc été arrêtées au laboratoire de la manufacture. Or certains de ces pigments donnent des couleurs uniques et l'arrêt de ces synthèses entraîne une perte considérable de décors pour la manufacture. De plus, les pigments ne sont pas commandés à l'extérieur car cela fait parti des objectifs patrimoniaux de la Cité de la céramique de conservation des savoir-faire. Aucune analyse n'a été effectuée avant ce travail sur l'ensemble des pigments au chrome. Un des objectifs de cette thèse est donc de connaître la spéciation du chrome dans les pigments, et en particulier la présence ou non de  $\text{Cr}^{6+}$ .

## 1.3 Le chrome dans le processus de la couleur

### 1.3.1 Coloration par les éléments de transition

La possibilité de transitions électroniques entre les orbitales  $d$  des ions de transition leur permet d'absorber la lumière dans le domaine du visible. L'absorption se fait selon des transitions électroniques spécifiques entre les niveaux  $d$ , qui dépendent de la nature de l'ion, de son degré d'oxydation et de son environnement (géométrie et natures des voisins). L'opérateur de transition est un opérateur dipolaire électrique [23], bien que les transitions  $d-d$  soient interdites par la règle de Laporte : les transitions entre orbitales de même parité sont d'intensité nulle. Cette interdiction peut cependant être partiellement levée par deux effets :

- par les vibrations du réseau (effet de la température) induisant un couplage avec des niveaux vibrationnels (distorsion dynamique).
- par l'hybridation des états  $3d$  et  $p$  lorsque le site n'a pas de centre d'inversion (distorsion statique).

Une transition  $d-d$  dont l'interdiction a été levée par un des deux effets sera plus intense qu'une transition interdite de symétrie.

Le chrome est un élément de transition de configuration électronique pour le métal  $\text{Cr}^0$   $[\text{Ar}] 4s^2 3d^4$ , ce qui lui confère une grande variété de degré d'oxydation possible, de 0 à +VI. Cependant, les degrés d'oxydation +III et +VI sont les plus couramment rencontrés dans les minéraux et les verres.

La couleur de orange à jaune du  $\text{Cr}^{6+}$  ( $[\text{Ar}] 3d^0$ ) n'a pas pour origine des transitions  $d - d$  mais un transfert de charge ligand-métal à l'intérieur du complexe chromate,  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ . Ce transfert de charge se traduit par une bande très intense dans le spectre d'absorption optique aux alentours de  $27500 \text{ cm}^{-1}$ . Le coefficient d'extinction molaire  $\varepsilon$  pour le  $\text{Cr}^{6+}$  est de l'ordre de  $4000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  [24].

Le  $\text{Cr}^{3+}$  donne lieu à de nombreuses couleurs, bien qu'il se trouve essentiellement en géométrie octaédrique dans les minéraux. Il est notamment responsable de la couleur verte de l'émeraude et de la couleur rouge du rubis, mais peut également donner du violet comme dans la stichtite [25, 26] (figure 1.4). Le coefficient d'extinction molaire  $\varepsilon$  pour le  $\text{Cr}^{3+}$  est bien plus faible que pour le  $\text{Cr}^{6+}$  et est de l'ordre de grandeur de  $10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  [24].



FIGURE 1.4 – Minéraux naturels colorés par l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  en site octaédrique. De gauche à droite : rubis (carrière de Franklin, New Jersey, USA), émeraude (mine de Muzo, Colombie) et stichtite (Barberton, Afrique du Sud) ; source : mindat.org ©Rob Lavinsky.

La présence de  $\text{Cr}^{3+}$  en géométrie octaédrique plus ou moins distordue dans un composé se traduit par la présence de deux bandes d'absorption principales dans le domaine visible de son spectre optique. Les déplacements en énergie observés des bandes d'absorption du  $\text{Cr}^{3+}$  entre les différents minéraux expliquent les différentes colorations, puisque la fenêtre de transmission dans le domaine visible est modifiée avec ces déplacements. La figure 1.5 compare les spectres optiques du rubis rouge et de l'émeraude verte. Le rubis transmet les rayonnements bleu, orange et rouge, ce qui lui donne sa couleur alors que l'émeraude transmet principalement les rayonnements verts.

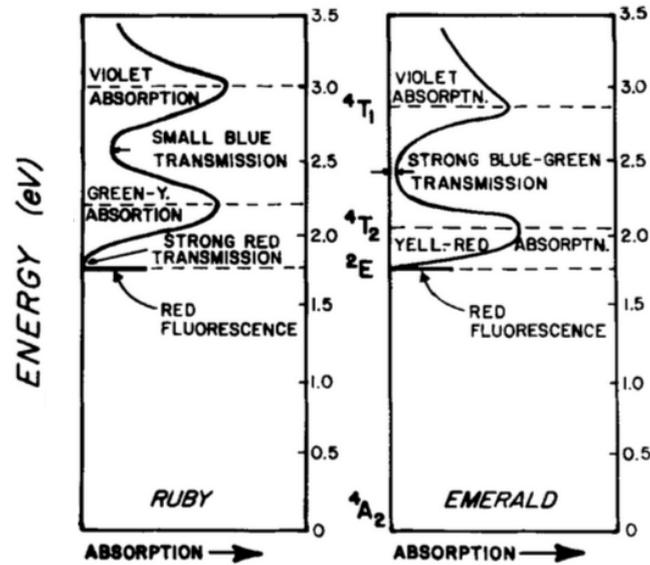


FIGURE 1.5 – Comparaison entre le spectre optique du rubis  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  et celui de l'émeraude  $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$  tiré de [27].

### 1.3.2 Théorie du champ cristallin et spectroscopie optique

La théorie du champ cristallin est largement utilisée pour interpréter les transitions  $d-d$  intervenant dans les spectres optiques des éléments de transition. Dans le cadre de cette théorie, les ligands sont considérés comme des charges ponctuelles et les interactions entre l'ion métallique et les ligands sont purement électrostatiques. Les ligands créent un champ électrique (le champ cristallin) qui provoque la levée de dégénérescence des niveaux  $d$  de l'ion de transition central. Les termes spectroscopiques et niveaux d'énergies sont déterminés par la théorie des groupes et les diagrammes de Tanabe et Sugano, en ne considérant pas l'influence du couplage spin-orbite [28].

#### Exemple du $\text{Cr}^{3+}$ en symétrie $O_h$

Le chrome intervenant dans la coloration des minéraux étant essentiellement sous forme  $\text{Cr}^{3+}$  en symétrie octaédrique plus ou moins distordue, nous allons nous limiter à l'étude du cas d'un octaèdre parfait : la symétrie  $O_h$ . La théorie du champ cristallin décrit la levée de dégénérescence des termes spectroscopiques de l'ion de transition suivant la symétrie du site. Les niveaux d'énergie en symétrie  $O_h$  sont exprimés en fonction de plusieurs paramètres, l'intensité du champ cristallin  $\Delta_0=10D_q$  et les paramètres de Racah  $B$  et  $C$ .  $B$  décrit la covalence de la liaison métal-ligand. Sous l'influence du champ cristallin, le terme fondamental

${}^4F$  de l'ion libre  $\text{Cr}^{3+}$  ( $[\text{Ar}] 3d^3$ ) se scinde en trois niveaux d'énergie croissante :  ${}^4A_{2g}$ ,  ${}^4T_{2g}$  et  ${}^4T_{1g}$ . Deux transitions sont alors possibles, dont les positions en énergies sont exprimées en fonction des paramètres  $\Delta_0$  et  $B$  :

$$\nu_1 : {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g} = \Delta_0$$

$$\nu_2 : {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g} = 15/2B + 3/2 \Delta_0 - 1/2 \sqrt{(9B - \Delta_0)^2 + 144B^2}$$

Ces transitions sont interdites par la règle de Laporte mais permises de spin. Le site du Cr présentant un centre d'inversion, ces transitions sont visibles grâce au couplage avec les niveaux vibrationnels. Les bandes d'absorption du  $\text{Cr}^{3+}$  visibles dans les spectres optiques présentés précédemment (figure 1.5) peuvent être attribuées à ces deux transitions  $\nu_1$  et  $\nu_2$  en faisant l'hypothèse que la symétrie du site du chrome est  $O_h$ .

La position du centre de la première bande d'absorption à plus faible énergie  $\nu_1$  donne donc une estimation du paramètre de champ cristallin  $\Delta_0$ . Par exemple, dans le cas du rubis et de l'émeraude,  $\Delta_0$  vaut respectivement 2.23 eV [29] et 2.00 eV [30].

Cependant, le chrome peut être dans un environnement octaédrique distordu. La diminution de symétrie entraîne une séparation en énergie de certains termes spectroscopiques et l'attribution des bandes change. Nous verrons l'exemple de la solution solide  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  au chapitre 4, où le groupe ponctuel du site du Cr est  $D_{3d}$ , c'est à dire un octaèdre distordu selon la direction [111]. En symétrie distordue, la détermination des positions de  $\nu_1$  et  $\nu_2$ , et donc des valeurs de  $\Delta_0$  et  $B$ , est plus délicate. La théorie du champ cristallin permet de donner une valeur raisonnable de paramètre  $\Delta_0$ ,  $B$  et de la distorsion du site. En revanche, elle ne permet ni de calculer l'intensité et la largeur des bandes d'absorption, ni d'établir leur relation avec la structure locale autour du Cr.

### 1.3.3 Lien entre couleur et structure locale autour du Cr

#### Le modèle de charges ponctuelles

La position des bandes d'absorption du  $\text{Cr}^{3+}$  en symétrie octaédrique, et donc la fenêtre de transmission de la lumière visible, dépendent entre autres du paramètre de champ cristallin  $\Delta_0$ . Le modèle de charges ponctuelles est le seul modèle qui relie quantitativement la variation de champ cristallin en terme de variation de structure. Il lie le paramètre de champ cristallin  $\Delta_0$  à la distance moyenne  $R_{M-O}$  entre l'ion de transition et ses ligands, selon la relation suivante [30] :

$$\Delta_0 = 10Dq = \frac{5}{3} \frac{q\langle r^4 \rangle}{R_{M-O}^5} \quad (1.1)$$

où  $q$  est la charge effective des ligands et  $\langle r^4 \rangle$  est la valeur moyenne de la puissance quatrième de la distance radiale entre les électrons  $d$  et le noyau. Cette relation s'applique seulement si l'ion de transition est en symétrie  $O_h$  régulière, si les ligands sont tous équivalents et considérés comme des charges ponctuelles.

La quantité  $q\langle r^4 \rangle$  est généralement considérée comme constante pour un type de ligand donné (comme par exemple le long d'une solution solide). Ceci implique que la nature de la liaison M-O reste constante lorsque  $\Delta_0$  varie.

### Limites du modèle de charges ponctuelles

La spectroscopie d'absorption optique n'est pas une sonde directe de la structure du matériau. Elle permet de lier une variation de  $\Delta_0$  (donc de la position de la première bande d'absorption) à une variation de la distance  $R_{M-O}$  uniquement dans le cadre du modèle de charges ponctuelles. La spectroscopie d'absorption des rayons X dans la région EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) permet quant à elle d'accéder à des données structurales locales autour de l'atome absorbeur, notamment la distance entre l'atome absorbeur et ses premiers et seconds voisins. D'un point de vue théorique, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, cf chapitre 4) permet également de déterminer ces distances.

De nombreuses études sur des minéraux chromifères variés ont montré les limites du modèle de charges ponctuelles. Plusieurs systèmes ont été étudiés, combinant une approche théorique basée sur la DFT et une approche expérimentale basée sur l'EXAFS : les solutions solides  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (rubis-eskolaïte) [31],  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ - $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  (spinelles-magnésiochromite) [32],  $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (pyrope-knorringite) [33] et  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (grossulaire-uvarovite) [34], ainsi que les minéraux dilués  $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$  (émeraude) [35] et  $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  (alexandrite) [36]. Les différentes études montrent que de façon générale la distance moyenne  $R_{Cr-O}$  ne varie pas suffisamment pour expliquer les variations de champ cristallin entre les minéraux dilués en Cr, et les minéraux riches en Cr au sein d'une même solution solide.

Par exemple, dans le cas du rubis et de l'émeraude, nous avons vu que  $\Delta_0$  valait respectivement 2.23 eV et 2.00 eV. Or les distances moyennes  $R_{Cr-O}$  déterminées à partir de mesures EXAFS sont voisines entre les deux minéraux :  $1.97 \text{ \AA} \pm 0.01$  [35, 37]. La variation de la distance moyenne  $R_{Cr-O}$  ne peut donc pas expliquer à elle seule la variation de  $\Delta_0$ . La covalence de la liaison, qui n'est pas prise en compte dans le modèle de charge ponctuelle, joue sans doute un rôle non négligeable. L'environnement du chrome à moyenne distance peut également avoir une influence sur les propriétés spectroscopiques. En particulier, il a été montré que les deuxièmes voisins pourraient avoir un effet sur la nature de la liaison Cr-O dans des grenats magnésiens [34].

Une meilleure compréhension des propriétés spectroscopiques du chrome passe donc également par une meilleure compréhension des effets non locaux s'exerçant sur la liaison Cr-O. Des calculs basés sur la DFT ont été utilisés afin de calculer la valeur de  $\Delta_0$  *ab initio*, en tenant

compte de la contribution électrostatique des ions du solide dans différents systèmes :  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  (rubis) [38, 39],  $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$  (émeraude) [38, 39],  $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  (alexandrite) [36] et  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  (spinel) [40]. Dans un premier temps la valeur de  $\Delta_0$  est calculée pour un complexe isolé de  $\text{CrO}_6^{9-}$ . Dans un second temps, les mêmes calculs sont effectués sur  $\text{CrO}_6^{9-}$ , mais en ajoutant la contribution du potentiel électrostatique généré par les ions du cristal en dehors de  $\text{CrO}_6^{9-}$ . Les résultats montrent que la prise en compte de l'environnement au-delà de la première sphère de coordination du Cr (c'est à dire au-delà de  $\text{CrO}_6^{9-}$ ) améliore l'accord entre les valeurs de  $\Delta_0$  expérimentale et théorique. La contribution des ions du solide est fortement dépendante de la symétrie du site du Cr. Bien que cette méthode ne fournisse par de lien analytique entre  $\Delta_0$  et la distance  $R_{M-O}$  comme le modèle de charges ponctuelles, elle offre l'avantage de prendre en compte la contribution de l'environnement à moyenne distance du Cr.

Ainsi, le lien entre les propriétés spectroscopiques du Cr dans les minéraux et son environnement local et à moyenne distance est complexe et n'est pas encore complètement compris. La compréhension complète du phénomène de coloration par le Cr passe par le calcul de spectres d'absorption optique et en particulier des intensités des bandes d'absorption. Néanmoins cette question est complexe et n'est pas encore résolue [23].

## 1.4 Conclusion

L'importance du chrome dans les pigments pour porcelaine de la manufacture est donc le résultat de plusieurs recherches et découvertes. Tout d'abord, Vauquelin découvre le chrome et son rôle dans la coloration des espèces minérales telles que le corindon et le spinelle. En parallèle, l'analyse de la composition chimique des minéraux occupe de nombreux chimistes, dont l'objectif est de reproduire des minéraux par synthèse. Les travaux d'Ebelmen à la manufacture de Sèvres le conduisent à synthétiser pour la première fois des cristaux de corindon et de spinelle dopés au Cr dans les fours de porcelaine de la manufacture. Bien que la taille des cristaux obtenus soit faible, celle-ci est tout à fait adaptée à leur utilisation comme pigment pour porcelaine.

Le chrome est un élément de choix pour obtenir des minéraux colorés, puisque qu'il colore en rouge, violet ou vert de nombreux composés. Il est dans la plupart des cas sous forme de  $\text{Cr}^{3+}$  en symétrie octaédrique. Nous avons vu que la spectroscopie optique et la théorie du champ cristallin permettent de décrire les transitions électroniques qui sont à l'origine de la coloration par le  $\text{Cr}^{3+}$ . Le lien entre la signature spectroscopique du Cr et son environnement local est par contre plus délicat. Des techniques expérimentales sélectives du Cr telles que l'EXAFS couplées à des calculs monoélectroniques (DFT) ou multiélectroniques (Ligand Field Multiplet LFM) permettent d'améliorer la compréhension des propriétés spectroscopiques du chrome.

Le développement des pigments à la manufacture bénéficie donc de l'intérêt des scientifiques

au 19<sup>ème</sup> siècle pour l'analyse chimique des minéraux, la compréhension de leur couleur et leur reproduction par synthèse. Les 76 pigments au chrome de la manufacture sont le résultat direct de ces travaux.

## Chapitre 2

# Le chrome dans les pigments de la Manufacture de Sèvres

L'objectif de ce chapitre est de caractériser les pigments composés de chrome synthétisés à la manufacture de Sèvres. Ces pigments n'ont jamais été étudiés dans leur globalité auparavant. La connaissance du degré d'oxydation du chrome et des phases cristallines dans lesquelles le chrome est présent permet d'apporter une meilleure compréhension de la couleur des différents pigments synthétisés à Sèvres. Cette étude a également pour objectif de classer les pigments composés de chrome selon leurs caractéristiques structurales communes.

Les phases obtenues après synthèse n'étant pas connues, les pigments ont tout d'abord été caractérisés par diffraction des rayons X. Ces premières analyses ont permis d'identifier les phases cristallines composant les pigments. Ce travail nous a permis de proposer une classification des pigments de Sèvres selon cinq familles, suivant leurs propriétés de coloration et leur composition minéralogique. Il s'agit d'une proposition de classification, qui permet d'avoir une vue synthétique des différents pigments au chrome et d'en sélectionner certains pour des études plus approfondies dans les chapitres suivants. Les pigments ont dans un second temps été caractérisés par spectroscopie d'absorption UV-visible. Les mesures ont été effectuées sur poudre. Les spectres de réflectance diffuse obtenus ont été convertis en fonction de rémission suivant la formule de Kubelka-Munk [41] décrite en annexe A. Certains pigments ont été analysés par spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES, X-ray Absorption Near Edge Structure) au seuil K du chrome afin de sonder la spéciation du chrome. Ces mesures ont été effectuées sur la ligne LUCIA du synchrotron Soleil. Les détails de l'expérience peuvent être trouvés en annexe A.

Le chapitre est divisé en six parties. Les cinq premières expliquent chaque famille de pigments identifiés parmi les 76 pigments au chrome de la Manufacture. Pour chaque famille

identifiée, un rappel de la structure de la phase cristalline majoritaire est donné en début de partie ainsi que l'état d'oxydation du chrome et son environnement dans cette phase. Les principaux résultats de diffraction des rayons X, spectroscopie UV-visible et spectroscopie d'absorption des rayons X sont ensuite reportés. Quelques pigments de chaque famille sont sélectionnés, afin d'étudier leur comportement dans un décor de porcelaine dans un second temps. La dernière partie synthétise les résultats.

## 2.1 Le pigment vert le plus simple : l'eskolaïte $\text{Cr}_2\text{O}_3$

### 2.1.1 Structure de l'eskolaïte

#### Description de la structure

L'eskolaïte est constitué d'un empilement compact d'atomes d'oxygène, les cations occupant les deux tiers des sites octaédriques. La structure peut ainsi être décrite par un empilement d'octaèdres, les cations étant au centre et les atomes d'oxygène aux sommets des octaèdres (figure 2.1). Les sites octaédriques des cations sont distordus et la description précise de la position des oxygènes par rapport au centre des octaèdres a été décrite par E. Gaudry [37].

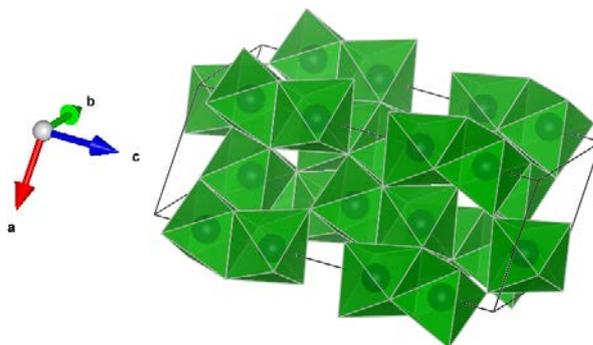


FIGURE 2.1 – Représentation de la structure de l'eskolaïte  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Les atomes d'oxygène (non-représentés) sont aux sommets des octaèdres et les cations sont au centre des octaèdres.

#### Structure cristallographique et environnement du chrome

L'eskolaïte cristallise dans un système rhomboédrique. La maille rhomboédrique primitive contient deux groupements formulaires  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . La représentation hexagonale peut également être utilisée, la maille hexagonale contenant six unités  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Le groupe d'espace de l'eskolaïte

est  $R\bar{3}c$ . En représentation hexagonale, les atomes de chrome occupent la position  $12c$  et les atomes d'oxygène la position  $18e$ . Le chrome a une symétrie ponctuelle 3 ou  $C_3$  en notation de Schönflies.

### 2.1.2 Son utilisation à la Manufacture de Sèvres

L'eskolaïte  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est le premier oxyde de chrome utilisé comme pigment à la Manufacture de Sèvres [11, 13]. La stabilité de cet oxyde dans les décors de porcelaine a permis de l'utiliser pour obtenir des décors verts de grand feu, c'est-à-dire cuits à  $1380^\circ\text{C}$ . En 1802, la Manufacture de Sèvres fut alors la première à utiliser l'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pour obtenir de tels décors [11].  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  peut être utilisé directement dans les couvertes afin d'obtenir des décors verts sombres. Au début du 19<sup>ème</sup> siècle,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est préparé à la manufacture de Sèvres de quatre façons différentes : (i) en chauffant du bichromate de potassium, (ii) en traitant du chromate de potassium par de l'acide chlorhydrique et en chauffant le trichlorure de chrome obtenu, (iii) en chauffant du chromate de potassium en présence de soufre ou (iv) en chauffant du chromate de mercure [11].

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  est ensuite utilisé dans la préparation de quatre pigments pour lesquels cette même phase est retrouvée comme porteur majoritaire du Cr. Afin de varier les teintes de verts possibles,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est dilué dans différentes matières utilisées pour la pâte de porcelaine ou les décors : quartz, kaolin, pegmatite de Marcognac\*, pâte D.A. crue ou CI-DA. Le mélange, porté à haute température, conduit à des pigments de vert foncé à vert clair. Quatre pigments sont produits à Sèvres suivant ce processus. Les quantités de réactifs en pourcentage massique sont reportées dans le tableau 2.1. Le pigment 10028 étant composé d'uranium, il n'a pas été étudié dans la suite et n'est d'ailleurs plus en service à la manufacture.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a été identifié comme phase majoritaire dans les trois autres pigments (10035, 10065 et 10100). La figure 2.2 présente les diagrammes DRX de ces trois pigments. La présence d'un fond diffus vers  $2\theta \simeq 26^\circ$  montre qu'un amorphe se forme au cours de la calcination du pigment. Cet amorphe vient de la vitrification partielle des matières dans lesquelles  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est dilué (quartz, kaolin, pegmatite de Marcognac\*, pâte D.A. crue ou CI-DA). Les pics caractéristiques de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  présentent une largeur à mi-hauteur plus importante que celle de références cristallines de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Ils sont de plus asymétriques. Cela peut être le résultat d'une distribution du paramètre de maille due à un taux de substitution variable du chrome par de l'aluminium. En effet, les matières dans lesquelles  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est dilué et porté à haute température sont riches en aluminium hormis le quartz. Cet aspect sera abordé plus en détail et discuté au chapitre 3.

TABLE 2.1 – Réactifs utilisés pour synthétiser les pigments 10028, 10035, 10065 et 10100 en pourcentage massique. D.A. : dure ancienne.

Référence pigment	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	SiO <sub>2</sub>	Kaolin	Pegmatite de Mar-cognac	CI-DA	Pâte D.A. crue	Uranate d'ammonium
10028	44.4	0	0	0	0	0	48.4	7.20
10035	13.3	0	20.0	16.7	50.0	0	0	0
10065	0	25.8	0	74.2	0	0	0	0
10100	14.3	0	0	0	0	85.7	0	0

Trois pigments (10029, 10030 et 10064) se distinguent par l'utilisation d'oxyde de béryllium ou de carbonate de béryllium comme précurseur. Ces composés étant hautement toxiques, les pigments qui en comportent ne sont plus utilisés à Sèvres. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub> font également partis des précurseurs. La quantité de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entrant dans la composition de ces pigments est en bien plus faible quantité que pour les quatre pigments précédents (tableau 2.2). Les pigments obtenus sont verts clairs. Les diagrammes DRX acquis sur ces échantillons montrent que la phase majoritairement présente après calcination est le quartz SiO<sub>2</sub>. Aucune phase composée de chrome n'a été détectée par diffraction des rayons X.

TABLE 2.2 – Réactifs utilisés pour synthétiser les pigments 10029, 10030 et 10064 en pourcentage massique.

Référence pigment	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	BeCO <sub>3</sub>	BeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>
10029	8.3	65.2	0	13.6	12.9	0
10030	4.3	51.0	25.9	0	18.8	0
10064	2.1	48.9	29.8	0	0	19.2

Les pigments 10030 et 10100 ont été caractérisés par spectroscopie XANES au seuil K du Cr. Leur spectre est comparé à une référence de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figure 2.3). Trois structures sont présentes sur les spectres, nommées *a*, *b*, et *c*. Leur position ne varie pas, mais l'intensité de la structure *a* par rapport à celle de *b* est différente sur le pigment 10030 par rapport aux deux autres. La région du pré-seuil se caractérise par deux pics ( $\alpha$  et  $\beta$ ). La structure  $\beta$  est décalée vers des énergies plus élevées pour le pigment 10030, alors que la structure  $\alpha$  est à la même énergie pour les trois échantillons. Ainsi, l'environnement local du chrome dans le pigment 10100 est très proche de celui du chrome dans Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De plus, le chrome dans le pigment 10030 n'a pas le même environnement local que les autres échantillons. Les trois pigments composés de béryllium n'ont pas été étudiés plus en détail. Enfin, un dernier pigment riche

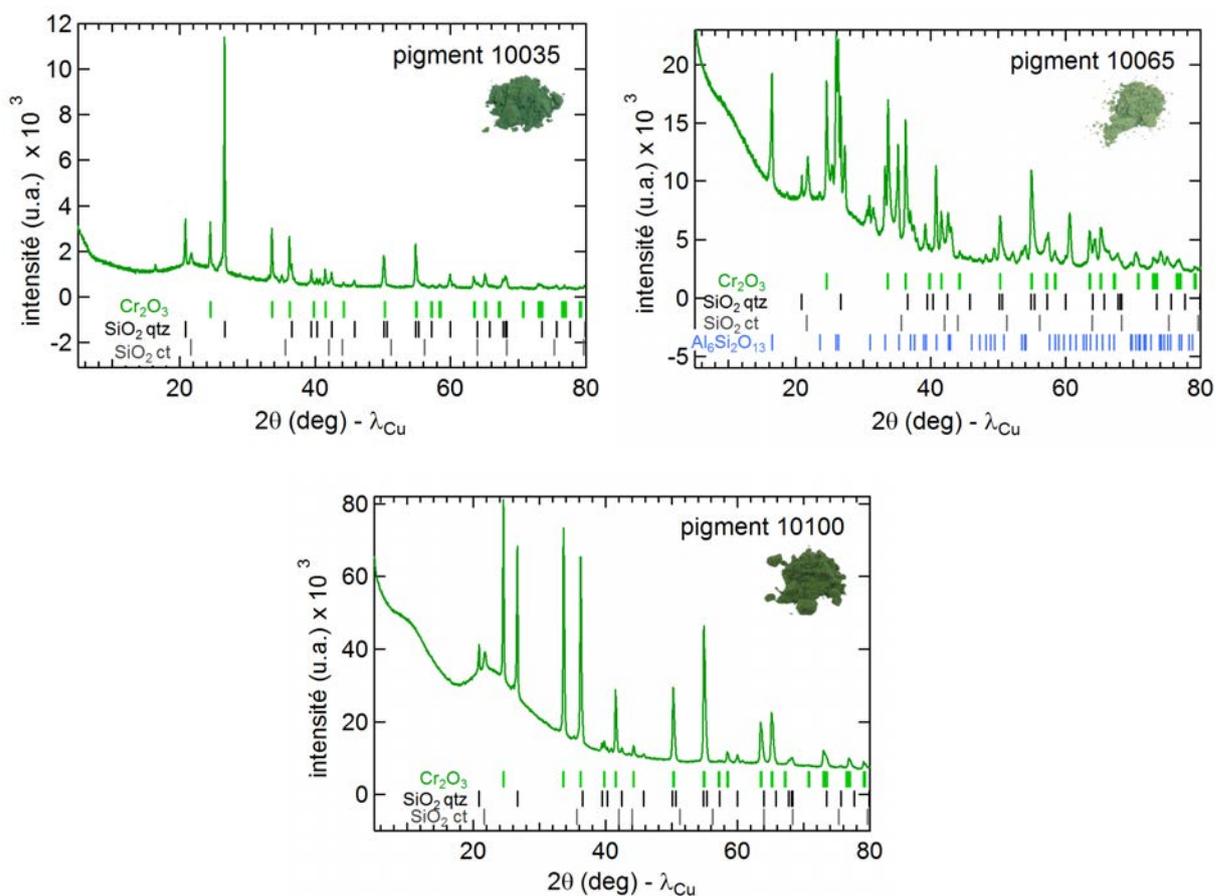


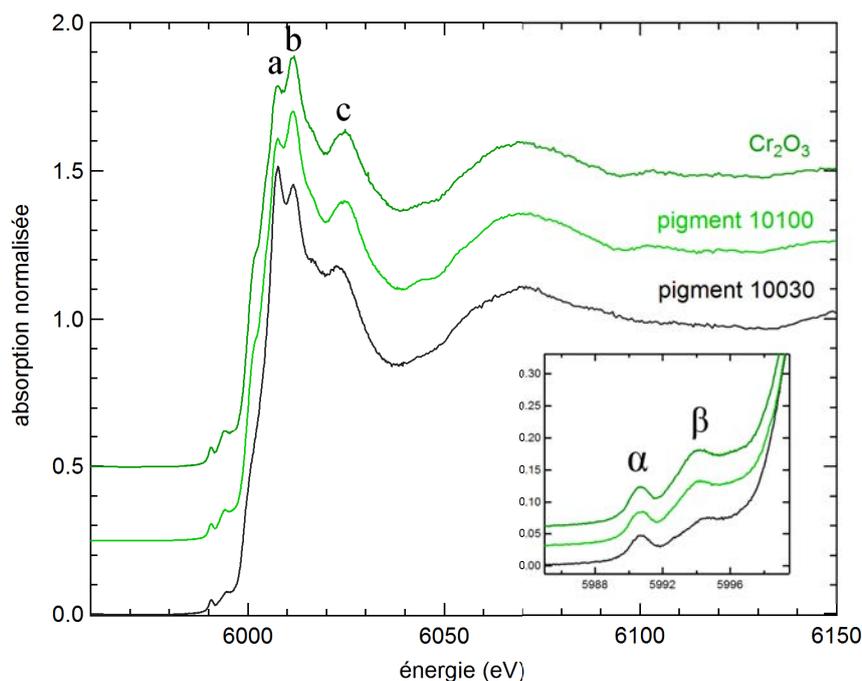
FIGURE 2.2 – Diagramme DRX des pigments 10035, 10065 et 10100, avec les positions de Bragg des minéraux identifiés : eskolaïte  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , quartz  $\text{SiO}_2$  (qtz), cristobalite  $\text{SiO}_2$  (ct), ou mullite  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .

en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (10085), qui se distinguent des autres pigments (tableau 2.3), n'a pas été étudié car il se caractérise par plusieurs phases qui n'ont pas pu être intégralement identifiées.

Par la suite, nous avons décidé de sélectionner le pigment 10100 dans cette famille pour étudier son comportement dans les décors de porcelaine, car l'environnement du chrome dans ce pigment est le plus proche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Il présente également des caractéristiques intéressantes à explorer : présence d'un amorphe et pics de diffraction élargis par rapport à des références cristallines de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Enfin, il est couramment utilisé à la manufacture de Sèvres.

TABLE 2.3 – Réactifs utilisés pour synthétiser le pigment 10085 en pourcentage massique.

Référence pigment	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	SnO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>
10085	49.0	16.3	2.0	32.7

FIGURE 2.3 – Spectres XANES au seuil K du Cr des pigments 10030 et 10100 et d'une référence de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'encart est un zoom sur la région du pré-seuil. Les spectres sont décalés en ordonnées pour plus de clarté.

## 2.2 Une autre façon d'obtenir du vert : l'uvarovite Ca<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

### 2.2.1 Structure de l'uvarovite

#### Description de la structure

L'uvarovite de formule Ca<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> appartient à la famille des grenats X<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>Z<sub>3</sub>O<sub>12</sub>. La structure grenat est constituée d'un réseau cubique à faces centrées formé par les anions O<sup>2-</sup>, définissant des sites dodécaédriques, octaédriques et tétraédriques occupés respectivement par les cations X, Y et Z. Les sites X et Y abritent respectivement des cations divalents et trivalents. Dans le cas de l'uvarovite, X est occupé par Ca<sup>2+</sup>, Y par Cr<sup>3+</sup> et Z par Si<sup>4+</sup>. La structure peut être décrite par un réseau tridimensionnel de tétraèdres SiO<sub>4</sub> et d'octaèdres CrO<sub>6</sub> connectés par leurs sommets. Les cavités ont la forme de cubes distordus XO<sub>8</sub> appelés

dodécaèdres. Chaque tétraèdre partage ses sommets avec quatre octaèdres différents. Chaque octaèdre est lié par ses sommets à six tétraèdres différents et par ses arêtes à six dodécaèdres. Chaque dodécaèdre partage des arêtes avec quatre autres dodécaèdres, quatre octaèdres et deux tétraèdres. Seules deux de ses arêtes ne sont pas partagées.

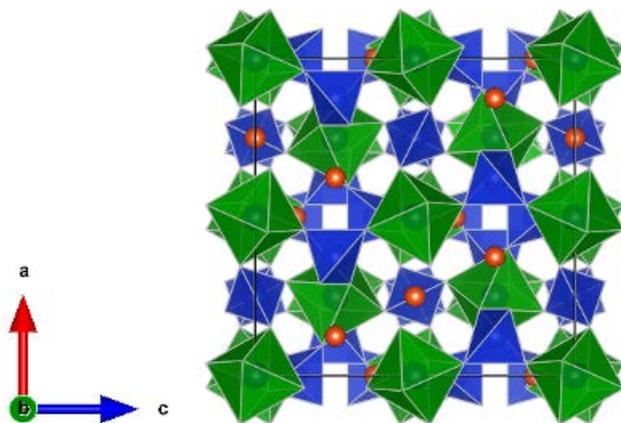


FIGURE 2.4 – Représentation de la structure de l'uvarovite  $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ . Les atomes d'oxygène sont aux sommets des octaèdres et des tétraèdres, les dodécaèdres ne sont pas représentés pour plus de clarté. Les atomes de calcium sont représentés en orange.

### Structure cristallographique et environnement du chrome

L'uvarovite cristallise dans un système cubique. La maille contient huit groupes formulaires  $\text{X}_3\text{Y}_2\text{Z}_3\text{O}_{12}$ . Le groupe d'espace des grenats est  $Ia\bar{3}d$ . Les cations en site X, Y, et Z occupent respectivement les positions  $24c$ ,  $16a$  et  $24d$ , et les anions sont situés aux positions  $96h$ . Le chrome (situé sur les sites Y) est donc au degré d'oxydation 3 et a une symétrie ponctuelle  $\bar{3}$  ou  $C_{3i}$  en notation de Schönflies.

#### 2.2.2 Son utilisation à La Manufacture de Sèvres

Une série de pigments est synthétisée à la manufacture afin d'obtenir des verts clairs. Ces pigments ont tous pour précurseurs du bichromate de potassium  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  et du quartz  $\text{SiO}_2$  (tableau 2.4). La phase majoritaire identifiée dans ces pigments est l'uvarovite.

La trace la plus ancienne de synthèse de ce pigment à la manufacture que nous avons retrouvée vient du cahier de laboratoire de l'année 1885. Les pigments de type uvarovite sont seulement utilisés sur la porcelaine dure nouvelle D.N. mise en service en 1882. Il est donc fort probable

que les premières synthèses d’uvarovite à la manufacture remontent à cette période-là.

TABLE 2.4 – Réactifs utilisés pour synthétiser les pigments 10097, 10098, 10120 en pourcentage massique.

Référence pigment	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	CaCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>
10097	36.0	20.0	20.0	12.0	12.0
10098	37.5	20.8	20.8	20.9	0
10120	40.0	18.0	18.0	12.0	12.0

La figure 2.5 compare les spectres des pigments 10100 (composé de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et 10098 (composé de Ca<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>). Les spectres sont caractérisés par la présence de deux bandes d’absorption principales  $\nu_1$  et  $\nu_2$  caractéristiques du Cr<sup>3+</sup> en environnement octaédrique (voir chapitre 1). Les deux fenêtres de transmission de ces pigments se situent dans le vert, ce qui explique leur couleur. La position des bandes n’est néanmoins pas la même pour les deux pigments :  $\nu_1$  et  $\nu_2$  sont situées à environ 16700 et 21800 cm<sup>-1</sup> pour le pigment 10100, alors qu’elles sont à 16200 et 22500 cm<sup>-1</sup> pour le pigment 10098. Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs trouvées dans la littérature pour des minéraux de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de Ca<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [30, 42, 20]. La fenêtre de transmission de l’uvarovite est donc plus large que celle de l’eskolaïte, ce qui explique la teinte différente des deux pigments. L’intensité globale du spectre du pigment 10098 est environ six fois inférieure à celle du spectre du pigment 10100, ce qui correspond à un pigment plus clair.

A partir des pigments 10097 et 10098, deux autres pigments sont obtenus en les diluant dans de le composant incolore de pâte dure nouvelle D.N. (CI-DN) et en les calcinant à 1280°C. La phase uvarovite est conservée après calcination. En plus de cette phase cristallisée, ces deux pigments sont caractérisés par la présence d’un amorphe, dû à la vitrification du composant incolore CI-DN au cours de la calcination. De la même manière que pour le pigment 10100, composé majoritairement de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la présence de cet amorphe permet d’obtenir des verts plus clairs.

TABLE 2.5 – Réactifs utilisés pour synthétiser les pigments 10096 et 10099 en pourcentage massique. P.N. est l’abréviation de pâte nouvelle.

Référence pigment	10096	10099	CI-DN
10096	16.7	0	83.3
10099	0	16.7	83.3

Le chrome est au degré d’oxydation +3 dans l’uvarovite, qui est la phase cristalline composée de chrome identifiée dans ces pigments. Il y a donc réduction du Cr<sup>6+</sup> en Cr<sup>3+</sup> au cours de la synthèse du pigment. Nous avons vérifié l’absence de Cr<sup>6+</sup> dans le pigment 10098 par spectroscopie XANES au seuil K du chrome. Cette technique est particulièrement adaptée

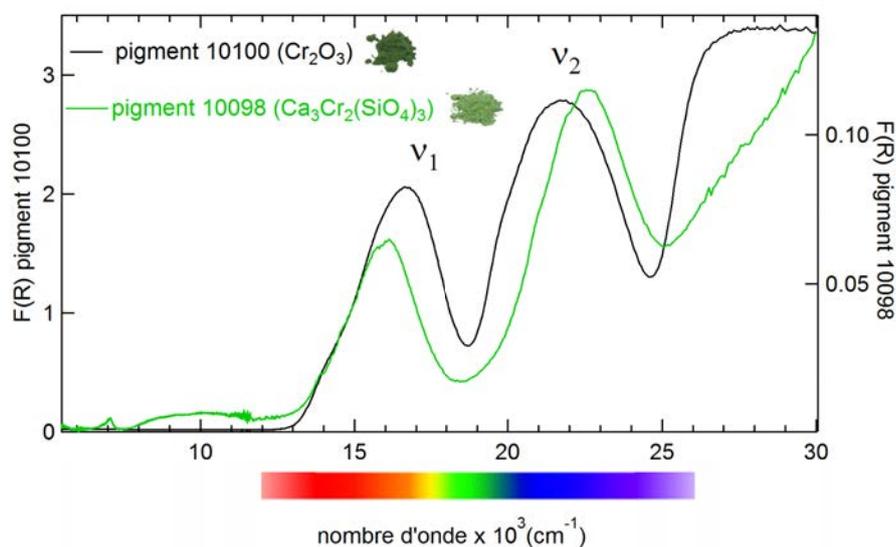


FIGURE 2.5 – Comparaison des fonctions de rémission calculées à partir des spectres en réflectance diffuse des pigments 10100 composé majoritairement de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (axe des ordonnées à gauche) et 10098 composé majoritairement de  $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$  (axe des ordonnées à droite).

pour détecter la présence de  $\text{Cr}^{6+}$  dans un échantillon [43, 24, 44]. En effet, l'absence de centre de symétrie dans le site tétraédrique du  $\text{Cr}^{6+}$  permet une forte absorption au niveau du pré-seuil et son seuil de détection est de l'ordre du ppm. Cela est illustré figure 2.6 par le spectre d'une référence de  $\text{Cr}^{6+}$ , le  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Elle permet également de quantifier la teneur en  $\text{Cr}^{6+}$  par rapport au  $\text{Cr}^{3+}$ , en bon accord avec la quantification par spectroscopie optique [24].

Ce pic intense caractéristique du  $\text{Cr}^{6+}$  ne se retrouve pas dans le pigment 10098. Deux structures sont présentes dans la région du pré-seuil du pigment 10098, caractéristiques du  $\text{Cr}^{3+}$  dans l'uvarovite [45].

Ainsi, d'après l'analyse DRX, ce type de pigment est majoritairement composé d'uvarovite  $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ . Cette phase majoritaire donne une couleur verte aux pigments. Le  $\text{Cr}^{6+}$  étant absent des pigments de type uvarovite, la couleur des pigments est uniquement due au  $\text{Cr}^{3+}$ . Une nouvelle synthèse de ce type de pigment en partant de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  comme précurseur a donc été mise au point. Le pigment 10098 issu de la synthèse historique et non de la nouvelle a été sélectionné pour être étudié dans un décor de porcelaine au chapitre suivant.

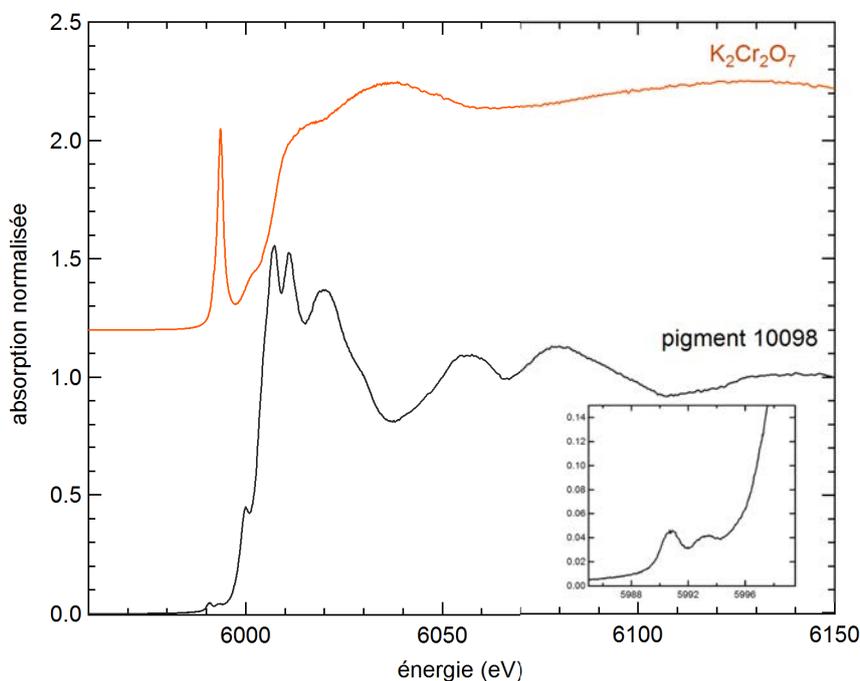


FIGURE 2.6 – Spectres XANES au seuil K du Cr du pigment 10098 et d’une référence de  $\text{Cr}^{6+}$  ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). L’encart est un zoom sur la région du pré-seuil du pigment 10098. Les spectres sont décalés en ordonnées pour plus de clarté.

## 2.3 Du vert au rose le long de la solution solide $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

### 2.3.1 Couleur des composés

La structure du corindon  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est la même que celle de l’eskolaïte  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  décrite dans la partie 2.1.1. Ces deux composés forment une solution solide complète,  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ , par substitution de l’aluminium par le chrome en site octaédrique. La solution solide change de couleur avec la concentration en chrome. L’introduction de quelques dizaines de ppm de chrome en substitution de l’aluminium produit une coloration rose caractéristique. La couleur s’intensifie avec l’augmentation de la concentration en chrome, et dès que cette dernière dépasse quelques %, les composés acquièrent une composante grise. Puis en augmentant encore la concentration en chrome les échantillons deviennent vert jusqu’à l’eskolaïte  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Le changement de couleur des composés est principalement dû à des modifications du paramètre de champ cristallin  $\Delta_0$ . Le lien entre couleur et environnement chimique a été étudié en détail par Gaudry et al. [46, 31].

### 2.3.2 Son utilisation à la Manufacture de Sèvres

Les premières synthèses de corindon dopé au chrome ont été menées par Ebelmen dans les fours de la manufacture et présentées à l'Académie en 1847 [15]. Dans son protocole, Ebelmen prépare un mélange d'alumine et de borax, auquel il ajoute 1% de la masse d'alumine d'oxyde de chrome, qu'il calcine sur une feuille de platine dans un des fours de porcelaine. Il obtient par ce processus un grand nombre de petits cristaux transparents d'un rouge rubis inclus dans une masse vitreuse. Il isole ces cristaux par ajout d'acide chlorhydrique à 70 ou 80°C. Ces travaux ont ensuite été repris par Salvétat afin d'utiliser ce processus pour colorer les décors de porcelaine. Les cristaux ainsi obtenus sont de petites tailles, observables seulement au microscope, ce qui convient tout à fait à l'emploi dans un décor de porcelaine. Dans les cahiers de laboratoire de la manufacture rédigés à partir de 1882, de nombreux essais de synthèses employant comme précurseurs de l'alumine et du bichromate de potassium sont reportés. La couleur rose des composés obtenus est appelée "rose Salvétat" ou "rose S.V.T".

Dans la palette des pigments actuelle, l'eskolaïte  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et le corindon  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entrent dans les précurseurs de douze pigments, en proportions variables. La phase majoritaire identifiée dans ces pigments appartient à la solution solide  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ . Pour les pigments 10003, 100123 et 10124, de l'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou du carbonate de cobalt  $\text{CoCO}_3$  sont également ajoutés. Une phase minoritaire de spinelle est détectée dans ces trois pigments. Ils ne seront pas plus étudiés car la présence de plusieurs éléments de transition complexifie l'interprétation de la couleur. Un autre pigment, le 10020, est obtenu en calcinant 83.3% massique de 10019 et 16.7% massique de dégourdi de porcelaine dure ancienne. Ce processus, semblable à celui utilisé pour obtenir les pigments 10096 et 10099 composés d'uvarovite, n'altère pas la phase majoritaire identifiée.

Pour les huit autres pigments, la teneur en chrome  $x_{\text{théorique}}$  de la phase  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  a été calculée à partir des teneurs initiales en précurseurs  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (tableau 2.6). Parmi ces huit pigments, cinq sont dilués en Cr et les autres sont riches en Cr. Afin de comparer cette teneur théorique avec la teneur effective après la calcination, des affinements Rietveld ont été effectués. Dans la solution solide  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ , les paramètres de maille  $a$  et  $c$  suivent la loi de Vegard, c'est à dire qu'ils varient linéairement avec la concentration en Cr. Les pics caractéristiques de  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  se décalent donc progressivement vers les plus faibles valeurs de  $2\theta$  avec la teneur en Cr. Deux équations liant  $a$ ,  $c$  et  $x$  peuvent être déduites des données de Rossi et al. [47] :

$$a(\text{Å}) = 0.1021x + 4.7617(\text{Å}) \quad (2.1)$$

$$c(\text{Å}) = 0.3000x + 12.997(\text{Å}) \quad (2.2)$$

$x$  peut donc être obtenu de deux manières : (i) directement par l'affinement Rietveld en affinant  $x$  et (ii) en déterminant  $a$  et  $c$  par l'affinement et en utilisant les équations 2.1 et 2.2. Les valeurs de  $x$  déterminées selon les deux méthodes sont en bon accord entre elles.

TABLE 2.6 – Réactifs utilisés pour synthétiser les différents pigments composés de  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  en pourcentage massique.

Référence pigment	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{NaNO}_3$	$\text{CaF}_2$
10018	0	4.1	0	90.5	5.4	0
10019	0	5.4	0	89.3	5.3	0
10059	0	15.1	77.3	0	7.6	0
10061	0	15.6	79.7	0	0	4.7
10134	0	7.0	93.0	0	0	0
10005	73.2	2.5	24.3	0	0	0
10027	60.0	0	0	40.0	0	0
10046	69.8	0	30.2	0	0	0

Les pigments peu riches en chrome (10018, 10019, 10059, 10061 et 10134) sont composés d'une seule phase majoritaire appartenant à la solution solide  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ . Un peu de quartz est également détecté. Il s'agit d'une contamination car  $\text{SiO}_2$  n'entre pas dans la composition de ce type de pigment. Le tableau 2.7 résume les valeurs de  $x$  qui devrait être théoriquement obtenues et celles calculées à partir des équations 2.1 et 2.2. Un bon accord est trouvé entre la composition théorique calculée d'après les teneurs initiales en réactifs et la valeur obtenue par affinement Rietveld. Les synthèses suivant le protocole de Sèvres permettent donc bien de substituer le chrome à l'aluminium dans la structure corindon à l'origine des pigments roses.

TABLE 2.7 – Paramètres de maille  $a$  et  $c$  calculés par affinement Rietveld pour les pigments peu riches en chrome.  $x_{theorique}$  est la teneur en chrome attendue d'après les quantités de matières des réactifs.  $x_1$  et  $x_2$  sont les teneurs calculées à partir des équations 2.1 et 2.2.

Référence pigment	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$x_{theorique}$	$x_1$	$x_2$
10018	4.764	13.003	0.047	0.019	0.021
10019	4.765	13.006	0.062	0.032	0.031
10059	4.772	13.023	0.127	0.100	0.087
10061	4.773	13.026	0.127	0.106	0.096
10134	4.765	13.006	0.051	0.030	0.029

Les pigments riches en chrome (10005, 10027 et 10046) sont également composés majoritairement d'une phase  $\alpha$  appartenant à la solution solide  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ , très proche du pôle pur  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Cependant une phase minoritaire  $\beta$  est également observée, appartenant au système  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ , caractérisée par des pics élargis, asymétriques et à  $2\theta$  plus élevés que la phase majoritaire (figure 2.7). Pour les pigments 10005 et 10027, une phase intermédiaire  $\gamma$  est détectée avec des pics encore plus élargis, appartenant elle aussi à la solution solide  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ . Une quantité très importante de quartz est également présente dans le pigment 10027, ainsi qu'un amorphe. Le tableau 2.8 résume les teneurs en chrome des phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  présentes dans les pigments 10005, 10027 et 10046. La phase  $\alpha$  majoritaire correspond à une phase riche en chrome ( $x \simeq 1.9$ ), alors que la phase détectée à  $2\theta$  plus élevés est très pauvre en Cr ( $x \simeq 0.01-0.02$ ). La phase  $\gamma$  correspond à une composition intermédiaire. La composition en chrome  $x_{theorique}$  qui devrait théoriquement être obtenue pour ces pigments est intermédiaire entre les deux pôles purs  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , c'est à dire comprise entre 1.00 et 1.35. L'existence de plusieurs phases de composition éloignée de  $x_{theorique}$  indique que la synthèse des pigments est incomplète et que les réactifs  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  n'ont pas complètement réagi pour former une phase unique appartenant à la solution solide  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ .

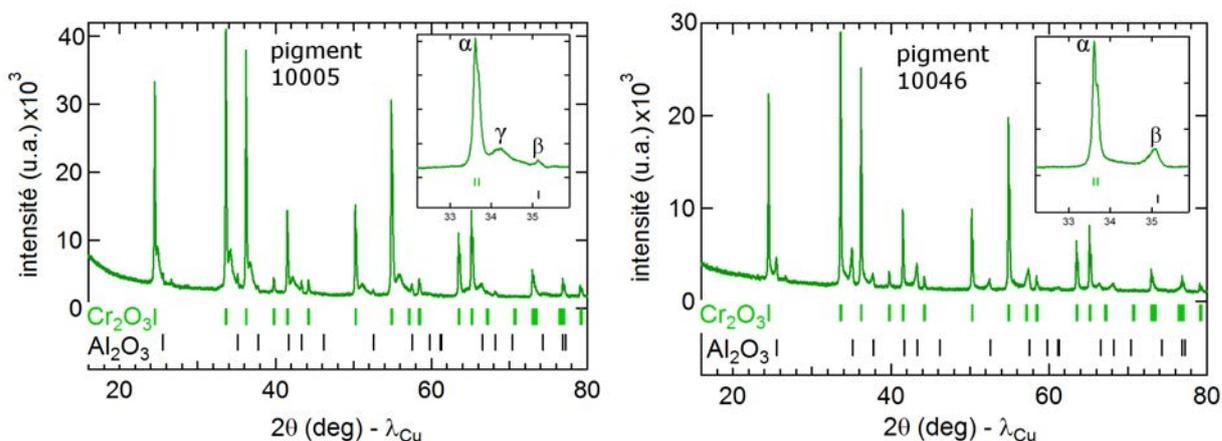


FIGURE 2.7 – Diagrammes DRX des pigments 10005 et 10046 avec les positions de Bragg de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les encarts sont des zooms entre  $32$  et  $36^\circ 2\theta$  où les différentes phases de la solution solide  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  sont visibles.

La figure 2.8 compare les spectres optiques des pigments 10046 (riche en Cr) et 10059 (pauvre en Cr). Ils sont caractérisés par la présence des bandes  $\nu_1$  et  $\nu_2$  caractéristiques du  $\text{Cr}^{3+}$  en symétrie octaédrique. Les pigments pauvres en chrome, dont le 10059, ont tous pour précurseur de chrome le bichromate de potassium  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Le chrome étant au degré d'oxydation  $+3$  dans la solution solide  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ , il est donc réduit au cours de la synthèse, ce qui est confirmé par l'absence de bande d'absorption vers  $26000 \text{ cm}^{-1}$ . Aucune trace de  $\text{Cr}^{6+}$  n'a été détectée par spectroscopie optique sur les autres pigments. Le pigment 10059, de même composition chimique que le rubis  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ , transmet les rayonnements bleu,

TABLE 2.8 – Paramètres de maille  $a$  et  $c$  calculés par affinement Rietveld pour les pigments riches en chrome.  $x_{theorique}$  est la teneur en chrome attendue d’après les quantités de matières en réactifs.  $x_1$  et  $x_2$  sont les teneurs calculées à partir des équations 2.1 et 2.2.

Référence pigment	$x_{theorique}$	phase	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$x_1$	$x_2$
10005	1.35	phase $\alpha$	4.957	13.585	1.91	1.96
		phase $\beta$	4.763	13.000	0.01	0.01
		phase $\gamma$	4.879	13.342	1.15	1.15
10027	1.00	phase $\alpha$	4.957	13.589	1.91	1.97
		phase $\beta$	4.763	13.000	0.01	0.01
		phase $\gamma$	4.854	13.267	0.90	0.90
10046	1.22	phase $\alpha$	4.957	13.588	1.91	1.97
		phase $\beta$	4.767	13.016	0.05	0.06

orange et rouge ce qui explique sa couleur. Les bandes d’absorption du  $\text{Cr}^{3+}$  dans le pigment 10046 sont décalés vers les plus faibles nombres d’onde, décalant la fenêtre de transmission dans le vert.

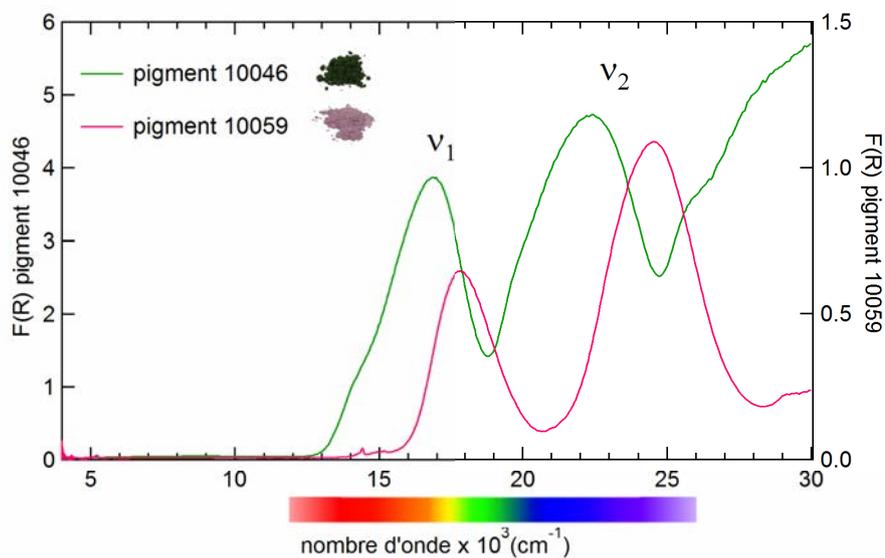


FIGURE 2.8 – Comparaison des fonctions de rémission calculées à partir des spectres en réflectance diffuse des pigments 10046 riche en Cr et 10059 pauvre en Cr.

Des mesures de spectroscopie XANES au seuil K du chrome ont permis de confirmer l'absence de  $\text{Cr}^{6+}$  dans le pigment 10059 après calcination (figure 2.9). Le spectre XANES du pigment 10046 est très proche de celui de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , confirmant que le chrome est principalement présent dans une phase très riche en chrome  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ . Les pigments 10046 et 10059 ont été choisis pour être étudiés dans un décor de porcelaine car ils présentent des teneurs en chrome très différentes.

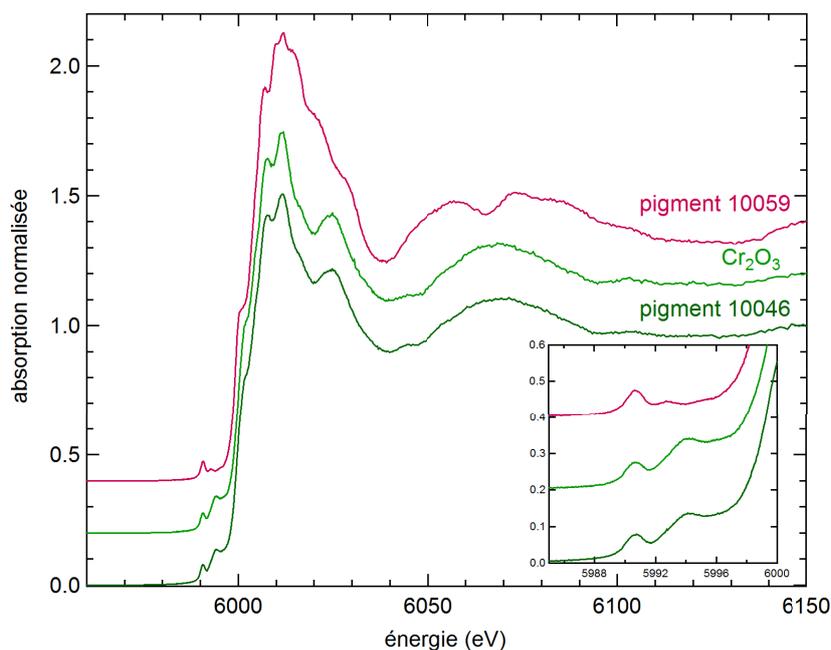


FIGURE 2.9 – Spectres XANES au seuil K du Cr des pigments 10046 et 10059 et d'une référence de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . L'encart est un zoom sur la région du pré-seuil. Les spectres sont décalés en ordonnées pour plus de clarté.

## 2.4 Les pigments roses composés d'étain

### 2.4.1 Structure de la malayaïte $\text{CaSnSiO}_5$

#### Description de la structure

La malayaïte appartient au groupe des nésosilicates comme les grenats. La malayaïte peut être décrite par un réseau formé d'octaèdres  $\text{SnO}_6$  relié par des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  [48]. Les octaèdres sont liés par un sommet entre eux et forment des chaînes parallèles à la direction [100] (figure 2.10) connectées par les tétraèdres. Ce réseau définit des polyèdres irréguliers  $\text{CaO}_7$ .

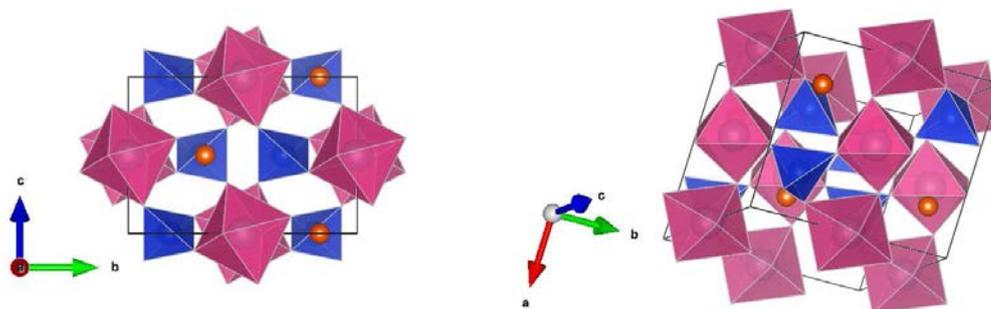


FIGURE 2.10 – Représentation de la structure de la malayaïte  $\text{CaSnSiO}_5$  selon deux directions différentes. Les atomes d'oxygène sont aux sommets des octaèdres et des tétraèdres. Les atomes de calcium sont représentés en orange.

### Structure cristallographique

La maille utilisée pour décrire la structure est monoclinique. La maille monoclinique contient quatre groupes formulaires  $\text{CaSnSiO}_5$ . Le groupe d'espace de la malayaïte est  $A2/a$ . Les cations  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Si}^{4+}$  occupent respectivement les positions 4e, 4b et 4e.

## 2.4.2 Structure de la cassitérite $\text{SnO}_2$

### Description de la structure

La cassitérite est constituée d'un réseau d'octaèdres  $\text{SnO}_6$ . Les octaèdres reliés par leurs arêtes forment des chaînes parallèles à la direction  $[001]$  (figure 2.11). Ces chaînes sont connectées par les sommets des octaèdres.

### Structure cristallographique

La cassitérite cristallise dans un système quadratique. La maille unitaire quadratique contient deux groupements formulaires  $\text{SnO}_2$ . Son groupe d'espace est  $P4_2/mnm$ . Les cations  $\text{Sn}^{4+}$  sont en position  $2a$ , alors que les anions  $\text{O}^{2-}$  sont en position  $4f$ .

## 2.4.3 Environnement du chrome et spéciation

La malayaïte  $\text{CaSnSiO}_5$  et la cassitérite  $\text{SnO}_2$  dopées au chrome permettent d'obtenir des pigments rose et rose-violet respectivement. La spéciation du chrome et sa position dans les deux structures est moins évidente que dans le corindon. Les auteurs s'accordent sur le fait

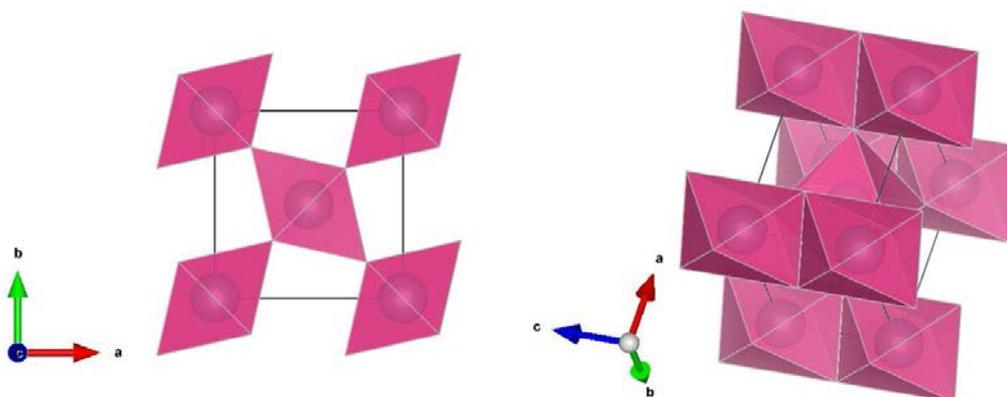


FIGURE 2.11 – Représentation de la structure de la cassitérite  $\text{SnO}_2$  selon deux directions différentes. Les atomes d'oxygène sont aux sommets des octaèdres, les atomes d'étain au centre.

que le chrome se substitue majoritairement à l'étain en position octaédrique dans les deux structures. Cependant, la spéciation du chrome en substitution de l'étain n'est toujours pas déterminée sans ambiguïté [49, 50, 51, 52]. Certains auteurs montrent que le chrome s'insère sous le degré d'oxydation +III, la charge étant compensée par une lacune d'oxygène, alors que des études plus récentes montrent également la présence de  $\text{Cr}^{4+}$ . Ren et al. [53] concluent grâce à des analyses de résonance paramagnétique électronique (RPE), de réflectance diffuse et des mesures de susceptibilité magnétique que la couleur violette de  $\text{SnO}_2:\text{Cr}$  provient de la présence de  $\text{Cr}^{3+}$  et de  $\text{Cr}^{4+}$ , le  $\text{Cr}^{3+}$  étant présent sous la forme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et le  $\text{Cr}^{4+}$  en substitution dans la structure cassitérite. Lopez-Navarrete et al. [49] parviennent à la même conclusion grâce à des analyses DRX, XANES et réflectance diffuse. En ce qui concerne la malayaïte dopée au chrome, Lopez-Navarrete et al. [49] et Cruciani et al. [50] montrent que la couleur rose particulière du matériau est le résultat de la présence de  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Cr}^{4+}$ . La majeure partie du  $\text{Cr}^{4+}$  est en substitution de l'étain en position octaédrique, bien qu'une faible quantité soit également en substitution du silicium en symétrie tétraédrique. Le  $\text{Cr}^{3+}$  se substitue à l'étain en position octaédrique avec formation d'une lacune d'oxygène pour accommoder la différence de charge. Une étude plus récente portant sur la voltamétrie de microparticules [51], technique sensible au degré d'oxydation du métal étudié, a mis en évidence la présence de  $\text{Cr}^{4+}$  ainsi que des traces de  $\text{Cr}^{5+}$  dans la malayaïte ainsi que dans la cassitérite dopées au chrome.

La dissolution du chrome dans la matrice cassitérite dépend de la température de calcination du pigment [54]. En effet, Harrison et al. [55] n'observent pas ce mécanisme pour des températures inférieures à  $1000^\circ\text{C}$ . La spéciation du chrome dans  $\text{SnO}_2:\text{Cr}$  selon Lopez-Navarrete et al. [49] a été établie pour une température de synthèse de  $1300^\circ\text{C}$ , et peut ainsi

varier suivant la température de calcination. Celle appliquée à Sèvres pour le pigment 10079 où la phase  $\text{SnO}_2$  a été identifiée par DRX est de  $1280^\circ\text{C}$ . Il est donc vraisemblable que la répartition du chrome dans ce pigment soit celle établie par Lopez-Navarrete et al. [49]. Les résultats des différentes publications montrent qu'il est difficile d'établir sans ambiguïté la localisation du chrome dans le pigment et son degré d'oxydation. La présence de plusieurs états d'oxydation du chrome rend les spectres d'absorption optique complexe et l'utilisation de techniques complémentaires de caractérisation est donc nécessaire. De plus, la spéciation du chrome semble dépendre des conditions de préparation du pigment, notamment de la température de calcination.

#### 2.4.4 Son utilisation à la Manufacture de Sèvres

##### Introduction et découverte de ces pigments à la Manufacture

Un pigment est utilisé pour obtenir des décors présentant une coloration rose très particulière appelée à Sèvres *Pink* ou parfois *Pinck*. Ce pigment référencé 10081 est composé de malayaïte dopée au chrome. L'appellation *Pink* a été conservée depuis son introduction à Sèvres par Malagutti à partir d'un échantillon de pigment anglais. Au début du 19<sup>ème</sup> siècle, l'industrie anglaise avait mis au point un pigment rose afin de colorer des faïences en sous-couvertes. La synthèse étant secrète, Brongniart demanda à Malagutti, chimiste à la manufacture en 1838<sup>1</sup>, de déterminer la composition de cette matière. Une fois la composition du pigment trouvé, Malagutti a distingué les composants indispensables à l'obtention de la couleur rose, des éléments accessoires ajoutés pour dérouter les imitateurs [56, 57, 58]. Il a identifié les rôles clés du calcium, de l'étain, du silicium et du chrome. Cela l'a conduit à mettre au point deux synthèses : une partant de chromate de potasse, source de  $\text{Cr}^{6+}$ , et une d'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Ses recherches l'ont également conduit à l'élaboration d'un nouveau pigment, de couleur lilas, en calcinant de l'acide stannique et de l'oxyde de chrome. Il s'agit de la cassitérite  $\text{SnO}_2$  dopée au Cr. Les recherches de Malagutti ont conduits à l'utilisation des pigments dits *Pink* pour obtenir des couvertes colorées roses [59].

##### Etude des pigments actuels

La malayaïte et la cassitérite ont donc été identifiées dans respectivement un et cinq pigments roses de la Manufacture. Les deux espèces sont utilisées principalement pour obtenir des décors de couvertes colorées de pâtes nouvelles. Hormis le pigment 10079, cette famille de pigments a pour précurseur une forme de  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ou  $\text{PbCrO}_4$  (tableau 2.9). Or d'après la littérature, la coloration rose ou rose-violette de ces pigments est seulement liée à la présence de  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Cr}^{4+}$ .

---

1. D'après la liste du personnel de la manufacture, Malagutti n'a travaillé qu'un an à la manufacture.

TABLE 2.9 – Réactifs en proportions massiques utilisés pour synthétiser les pigments composés de malayaïte ou de cassitérite.

Référence pigment	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	PbCrO <sub>4</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .10H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
10079	9.0	0	0	0	1.4	70.3	23.9	3.5	0	0
10081	0	3.0	0	0	0	50.0	25.0	18.0	4.0	0
10086	0	0	1.3	0.9	0	88.9	0	0	0	8.9
10087	0	0	1.3	0	0	89.7	0	0	0	9.0
10088	0	1.3	0	4.1	0	86.5	2.7	0	0	5.4
10095	0	4.4	0	0	0	55.6	40.0	0	0	0

La figure 2.12 présente les fonctions de rémission calculées à partir des spectres en réflectance diffuse des pigments 10081 (malayaïte) et 10079 et 10095 (cassitérite). Les pigments 10086, 10087 et 10088 ne sont pas représentés car ils sont composés de plomb et cobalt et cela complexifie l'attribution des bandes et donc la discussion. Le spectre du pigment 10081 est en accord avec celui de la malayaïte dopée au chrome trouvé dans la littérature [50, 49]. Il est le résultat de la superposition des bandes d'absorption du Cr<sup>3+</sup> et du Cr<sup>4+</sup> en environnement octaédrique (en substitution de l'étain), ainsi que d'une faible quantité de Cr<sup>4+</sup> en environnement tétraédrique (en substitution du silicium). Le détail de l'attribution des bandes d'absorption peut être trouvé dans [50]. Les spectres des pigments 10079 et 10095 se distinguent l'un de l'autre par la présence d'une bande d'absorption supplémentaire pour le pigment 10095, à 27500 cm<sup>-1</sup>. Cette bande est caractéristique de la présence de Cr<sup>6+</sup>. Elle n'est pas présente sur le pigment 10079 dont le précurseur de chrome est Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ni sur le pigment 10081 composé de malayaïte pour lequel le Cr<sup>6+</sup> précurseur s'est donc entièrement réduit en Cr<sup>3+</sup> et Cr<sup>4+</sup> au cours de la synthèse.

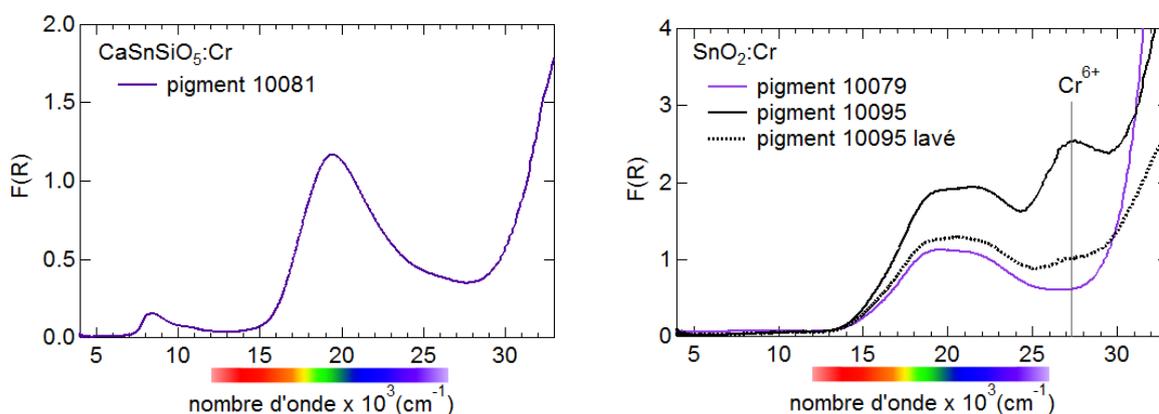


FIGURE 2.12 – Fonction de rémission calculée à partir des spectres en réflectance diffuse des pigments 10081, 10079 et 10095.

Les pigments 10081 et 10095 ont été caractérisés par XANES au seuil K du chrome afin de sonder la présence de  $\text{Cr}^{6+}$  dans ces pigments (figure 2.13). Le spectre XANES du pigment 10095 confirme la présence de  $\text{Cr}^{6+}$  par la présence d'une forte absorption au niveau du pré-seuil. Le pic majoritaire dû au  $\text{Cr}^{6+}$  masque la contribution des autres état d'oxydation du chrome dans la cassinérite. Les spectres sont plus bruités que ceux des pigments des parties précédentes car la teneur en chrome est beaucoup plus faible.

Le spectre du pigment 10081 montre quant à lui l'absence de  $\text{Cr}^{6+}$ . Deux pics principaux sont présents dans la région du pré-seuil, à des énergies différentes de celles d'une référence de  $\text{Cr}^{3+}$  en environnement octaédrique comme dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Ce spectre confirme donc que le chrome dans la malayaïte n'est pas présent sous un seul état d'oxydation, et qu'il s'agit probablement d'un mélange de  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Cr}^{4+}$ .

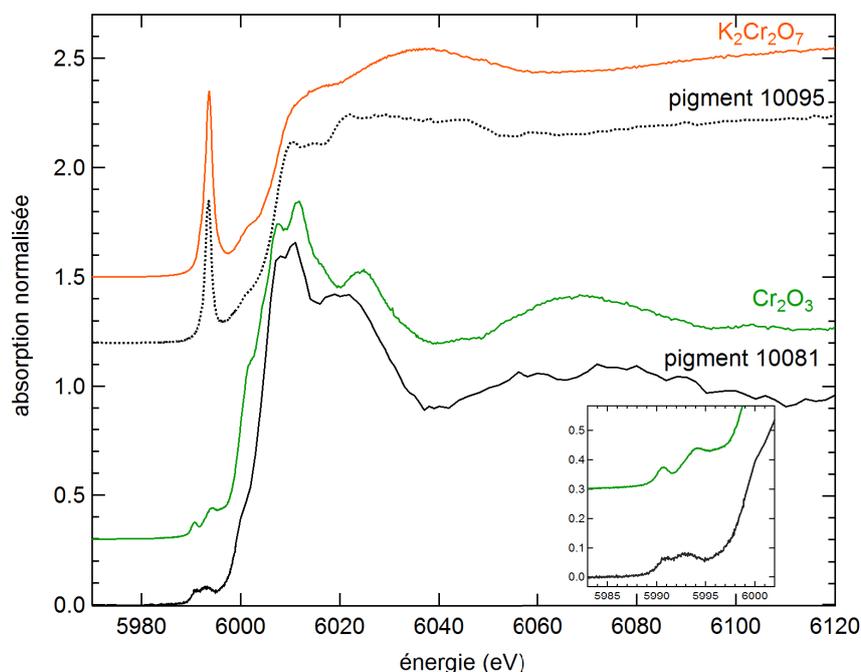


FIGURE 2.13 – Spectres XANES au seuil K du Cr du pigment 10081, du pigment 10095, d'une référence de  $\text{Cr}^{3+}$  en environnement octaédrique ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) et d'une référence de  $\text{Cr}^{6+}$  en environnement tétraédrique ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). L'encart est un zoom sur la région du pré-seuil du pigment 10081 et de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Les spectres sont décalés en ordonnées pour plus de clarté.

Les analyses de spectroscopie d'absorption optique et d'absorption des rayons X ont montré la présence de  $\text{Cr}^{6+}$  dans le pigment 10095. Au laboratoire de Sèvres, les pigments après calcination sont broyés à l'eau. Les pigments sont laissés à décanter et l'eau surnageante est retirée. Lorsque des synthèses utilisant du bichromate de potassium comme précurseur

était effectuées, l'eau retirée présentait souvent une coloration jaune. Cette couleur est associée au  $\text{Cr}^{6+}$  en solution [60]. Le  $\text{Cr}^{6+}$  semble donc pouvoir être retiré en lavant le pigment à l'eau. La même opération a donc été réalisée sur le pigment 10095. Ce dernier est tout d'abord dilué dans de l'eau distillée. Une fois décanté, l'eau surnageante est retirée à l'aide d'une pipette et l'eau résiduelle est évaporée dans une étuve. L'opération a été répétée trois fois jusqu'à obtenir une eau surnageante incolore. Le pigment 10095 "lavé" a été caractérisé par spectroscopie UV-visible (figure 2.12 droite, trait tireté). La bande d'absorption à environ  $27500 \text{ cm}^{-1}$  a disparu, ce qui traduit que le  $\text{Cr}^{6+}$  est passé en solution et a été retiré du pigment. Le  $\text{Cr}^{6+}$  détecté dans le pigment 10095 est donc sous forme soluble et peut être aisément retiré par lavage à l'eau. Cela rend particulièrement aléatoire la concentration en  $\text{Cr}^{6+}$  dans le pigment car celle-ci dépend de la quantité d'eau utilisée pour le lavage, de celle retirée par décantation et de celle évaporée. Ce type de synthèse pose également des problèmes environnementaux concernant le traitement de l'eau contaminée par le  $\text{Cr}^{6+}$ . Il s'agit vraisemblablement d'un sous-produit de la réaction dont la présence n'est pas souhaitable car seuls les états d'oxydation +III, +IV et éventuellement +V sont responsables de la coloration rose de  $\text{SnO}_2$  dopé au chrome. L'utilisation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  comme précurseur, comme pour le pigment 10079 (tableau 2.9), permet d'éviter la présence de  $\text{Cr}^{6+}$  résiduel. La synthèse du pigment 10081 a été adaptée, celle du pigment 10095 reste à faire.

Les pigments 10081 et 10095 avec le  $\text{Cr}^{6+}$  ont été sélectionnés dans cette famille, représentatifs respectivement des pigments composés de malayaïte et de cassitérite dopés au Cr.

## 2.5 Les spinelles

### 2.5.1 Structure des spinelles

#### Description de la structure

La structure spinelle est constituée d'un réseau cubique à faces centrées formé par les anions, définissant des sites tétraédriques (T) et octaédriques (M) occupés par les cations. La formule générale des spinelles est  $\text{AB}_2\text{X}_4$ . X peut être  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  ou  $\text{Se}^{2-}$ , et A et B des cations divalents ou trivalents occupant respectivement les sites T et M. Il existe également des spinelles où les cations A et B ont respectivement pour charges +4 et +2. L'agencement des tétraèdres et des octaèdres est très bien décrit par S. Brice-Profeta [61]. La structure des spinelles est illustrée figure 2.14. Elle montre des degrés variables de désordre dans la répartition des cations divalent et trivalent suivant les sites T et M. Ce degré de désordre peut être décrit par le paramètre d'inversion  $i$ , égal à la fraction de cation trivalent dans les sites T.  $i$  peut varier de 0, correspondant au spinelle normal, à 1 correspondant au spinelle inverse.

Les sites A sont en général trop petits par rapport au rayon ionique des cations divalents. Cela entraîne un déplacement des atomes d'oxygène le long des directions [111]. Le déplacement

est mesuré par le paramètre  $u$ .

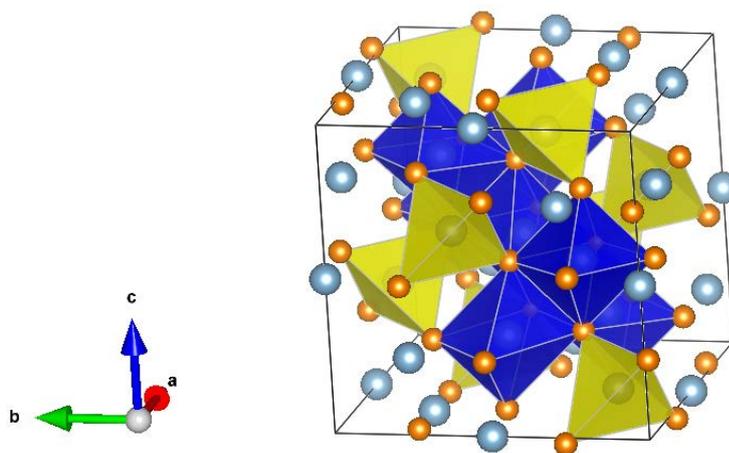


FIGURE 2.14 – Représentation de la structure spinelle  $AB_2X_4$ . Les atomes d'oxygène (en orange) sont aux sommets des octaèdres et des tétraèdres.

### Structure cristallographique

Pour décrire la structure, la maille cubique est en général utilisée, contenant 8 groupes formulaires  $AB_2X_4$  soit 56 atomes. Le groupe d'espace des spinelles est  $Fd\bar{3}m$ . Les cations en site T et M occupent respectivement des positions  $8a$  et  $16d$ , et les anions sont situés aux positions  $32e$ .

Un très grand nombre de spinelles peuvent être obtenues, suivant la nature des cations divalent et trivalent, conduisant à des variations du paramètre de maille  $a$  et du paramètre  $u$ .

### Nature des cations divalent et trivalent et environnement du chrome

La nature des cations divalents et trivalents rencontrés dans les spinelles est très variée. Les cations divalents le plus souvent trouvés dans les spinelles d'oxydes sont  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Ge^{2+}$ . Les cations trivalents peuvent être  $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  et  $V^{3+}$  [62]. Le chrome dans la structure spinelle est à l'état d'oxydation  $Cr^{3+}$  et en environnement octaédrique. Les spinelles à l'état naturel sont rarement composés d'un seul type de cation divalent ou trivalent. Elles forment aisément des solutions solides, dont la composition donne des indications sur leurs conditions de formation.

### 2.5.2 L'utilisation des spinelles à la manufacture de Sèvres

Les spinelles ont été synthétisés par Ebelmen vers le milieu du 19<sup>ème</sup> (voir chapitre 1). Il reporte notamment dans son Mémoire de 1847 la synthèse du spinelle rouge  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  dopé au chrome, mais également de spinelles de type  $(\text{Mg,Al,Fe})(\text{Al,Cr,Fe})_2\text{O}_4$ , de la chromite  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  et de la magnésiochromite  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  [15] dans les fours à porcelaine de Sèvres. Trois ans plus tard, grâce aux fours de l'industriel Bapterosses, il réussit à obtenir de la gahnite incolore  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  et de la gahnite dopée au chrome. Dans les cahiers de laboratoire de Sèvres disponibles à partir de 1882, les synthèses permettant d'obtenir des spinelles sont fréquentes, représentant plus de 50% des essais de pigments et décors entre 1882 et 1904.

L'addition de divers chromophores (principalement des métaux de transitions) comme le chrome ou le cobalt dans la structure spinelle permet d'obtenir une large gamme de couleurs. C'est sans doute la raison pour laquelle la structure spinelle est la phase identifiée dans une majorité de pigments à Sèvres. En effet, parmi les 76 pigments au chrome de la palette actuelle de pigments, nous avons mis en évidence que 45 sont composés de spinelles. Les éléments de transition utilisés à Sèvres avec le chrome sont le cobalt, le fer et le manganèse. Différents types de spinelles ont été identifiés dans les pigments de Sèvres : la gahnite  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  et le spinelle *stricto-sensu*  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  dopé au chrome, mais également différentes compositions le long de la solution solide  $\text{CoAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ . Les autres spinelles rencontrés ne sont pas purs mais présentent des teneurs variées dans les différents oxydes. Les pigments étant trop nombreux, les compositions en réactifs ne sont pas reportées ici contrairement aux autres pigments mais peuvent être trouvées dans le livre de D'Albis [6].

#### La gahnite $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ et le spinelle $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ dopés au chrome

Deux compositions de spinelles sont utilisées à Sèvres pour obtenir des pigments roses : la gahnite  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  et le spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  dopés au chrome. Chacun de ces deux composés forme avec le pôle concentré en chrome correspondant, la zincochromite  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  et la magnésiochromite  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ , une solution solide continue. Le chrome occupe un site de symétrie  $D_{3d}$  dans ces solutions solides. Les composés de type  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  sont considérés comme des spinelles normaux, c'est à dire que les ions trivalents sont tous en position octaédrique ( $i=0$ ). En ce qui concerne la solution solide  $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ , le pôle sans chrome  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  présente en général un paramètre d'inversion  $i$  de 0.25 [19, 63]. Celui-ci décroît avec l'augmentation de la teneur  $x$  en Cr jusqu'à  $i=0$  pour  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  [16]. Les paramètres d'inversion des spinelles dépendent de leur condition de synthèse et peuvent donc varier par rapport aux grandeurs données ici.

La couleur des composés varie avec la concentration en chrome. L'origine de la couleur et le lien avec l'environnement du chrome le long de la solution solide  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  seront discutés dans le chapitre 4.

Les pourcentages molaires des réactifs  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  ou  $\text{MgO}$  introduits avant calcination sont reportés dans un diagramme ternaire (figure 2.15). La ligne orange correspond aux compositions de la solution solide  $\text{XAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  lorsque les réactifs sont introduits en proportion stœchiométrique. Seule une partie des solutions solides  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  et  $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  est utilisée à Sèvres, c'est-à-dire pour des teneurs  $x$  en chrome variant de 0.2 à 0.4. En effet, au-delà de 0.4, les couleurs des composés obtenus sont moins attrayantes pour les artistes céramistes. On constate également que les réactifs ne sont pas introduits en proportions stœchiométriques. Par exemple, l'oxyde de zinc est ajouté en excès dans le pigment 10045. Les pigments 10024 et 10045 ont été sélectionnés pour être étudiés dans un décor de porcelaine.

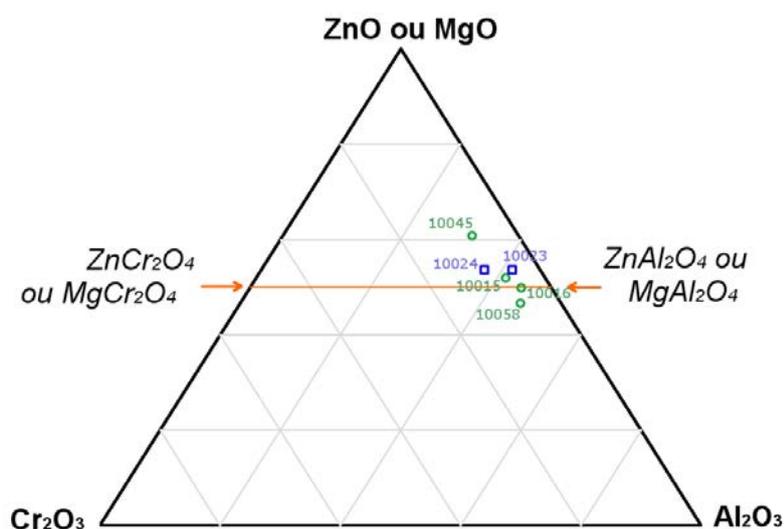


FIGURE 2.15 – Diagramme ternaire ( $\text{ZnO}$  ou  $\text{MgO}$ ),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les pourcentages molaires en réactifs introduits pour synthétiser les pigments de type gahnite et spinelles correspondent respectivement aux points verts et bleus. La droite orange correspond aux compositions de la solution solide  $\text{XAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  où  $X$  est  $\text{Zn}$  ou  $\text{Mg}$ .

### La solution solide $\text{CoAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$

Huit pigments composés de  $\text{CoAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ont été identifiés. La solution solide  $\text{CoAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  permet d'obtenir des couleurs variant du bleu roi ( $x=0$ ) au bleu-vert ( $x=2$ ). Les pourcentages molaires en réactifs  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{CoO}$  introduits avant calcination sont reportés dans un diagramme ternaire (figure 2.16). La ligne orange correspond aux compositions de la solution solide  $\text{XAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  lorsque les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques. Par

rapport aux solutions solides  $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$  et  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ , un plus grand intervalle de teneur en chrome est exploité dans ce système. Cependant, les réactifs ne sont pas introduits en proportions stœchiométriques : les pigments présentent un défaut de CoO, sauf le pigment 10071 qui présente un excès de CoO.

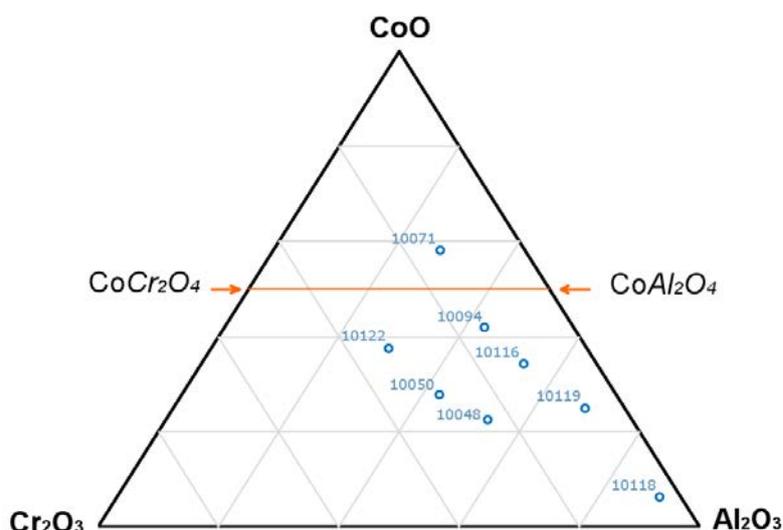


FIGURE 2.16 – Diagramme ternaire CoO,  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ . Les points bleus correspondent aux pourcentages molaires en réactifs introduits pour synthétiser ces pigments. La droite orange correspond aux compositions de la solution solide  $CoAl_{2-x}Cr_xO_4$ .

### Les autres spinelles synthétisées à Sèvres

Onze autres pigments qui ne seront pas détaillés présentent des teneurs variées en zinc, cobalt, aluminium, magnésium et chrome.<sup>2</sup> La phase spinelle obtenue est donc du type  $(Mg,Co,Zn,Al)(Co,Al,Cr)_2O_4$  et permet d'obtenir des teintes roses, bleu-vert ou bleues suivant la nature et la teneur des cations. Un pigment a été choisi pour être étudié dans un décor de porcelaine, le 10014, afin de voir l'influence du cobalt sur le comportement de ce type de pigment dans un décor de porcelaine. Des quantités variables d'oxyde de fer et de manganèse peuvent également être ajoutées aux précurseurs, conduisant à des pigments de rose-brun à noirs<sup>3</sup>. Aucun pigment n'a été sélectionné parmi ce dernier type car plusieurs

2. pigments 10009, 10010, 10014, 10022, 10041, 10049, 10051, 10067, 10121, 10130, 10135

3. pigments 10004, 10008, 10025, 10026, 10039, 10040, 10043, 10044, 10052, 10054, 10074, 10075, 10077, 10078, 10084, 10091, 10101, 10132

phases spinelles sont souvent présentes, dont les compositions sont complexes. Deux pigments, les 10007 et 10012, se distinguent par la formation de willemite  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  en phase majoritaire et de spinelle en phase secondaire. Cependant leur spectre XANES (non montrés) au seuil K du Cr sont caractéristiques de  $\text{Cr}^{3+}$  dans les spinelles et confirment donc que le chrome est dans la phase spinelle.

### Conditions de synthèse des pigments

La figure 2.17 présente le diagramme DRX du pigment 10016 en rouge. Le pigment 10016 est composé de deux phases :  $\text{ZnAl}_{1.82}\text{Cr}_{0.18}\text{O}_4$  et  $\text{ZnO}$  minoritaire. La composition exacte du spinelle  $\text{ZnAl}_{1.82}\text{Cr}_{0.18}\text{O}_4$  a été déterminée par affinement Rietveld. La phase spinelle est caractérisée par des pics élargis, avec une largeur à mi-hauteur plus importante que celle des références cristallines. Le pigment 10016 a été recuit à  $1400^\circ\text{C}$  (température de synthèse de certains spinelles à Sèvres) mais avec un plateau de 20h. Un amincissement des pics est observé sur le diagramme DRX du pigment recuit (en noir sur la figure 2.17). Le recuit a donc permis d'améliorer la synthèse du pigment, qui était incomplète dans le pigment non recuit. L'élargissement des pics dans le pigment non recuit correspond donc à une distribution des paramètres de maille. La même observation peut être faite sur les recuits des pigments 10015, 10045 et 10058.

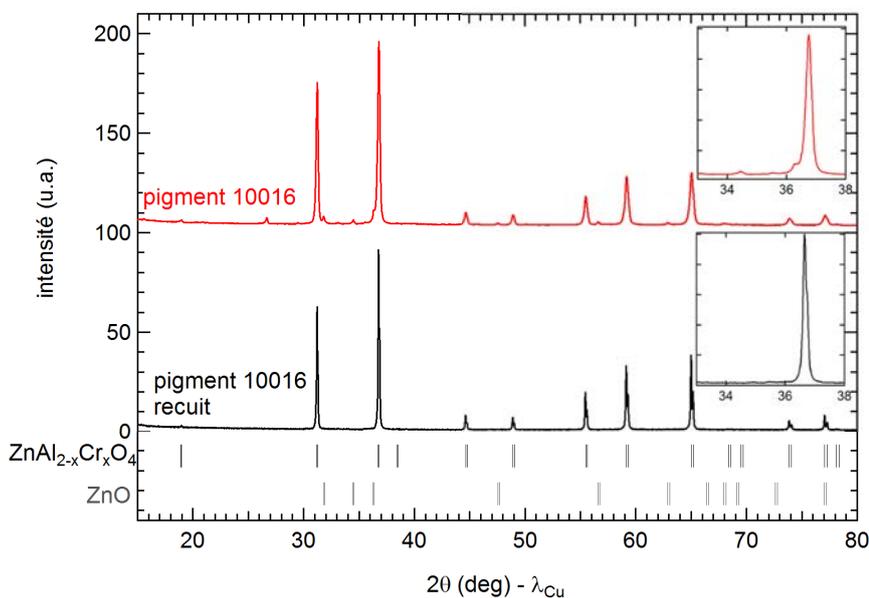


FIGURE 2.17 – Diagramme DRX du pigment 10016 avant recuit (rouge) et après recuit (noir).

La même observation peut être faite sur le pigment 10075 (figure 2.18). Ce pigment est synthétisé à partir de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  et  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Il est composé de plusieurs phases

spinelles, caractérisées par des pics plus ou moins élargis (diagramme du haut). Un recuit à 1400°C pendant 20h a été effectué sur ce pigment. Une seule phase spinelle est alors obtenue. Le recuit a permis de compléter la synthèse du pigment, en permettant la formation d'une phase unique et la substitution de tous les éléments en une seule phase, du type  $(Al,Fe,Zn)(Al,Cr,Fe)_2O_4$ .

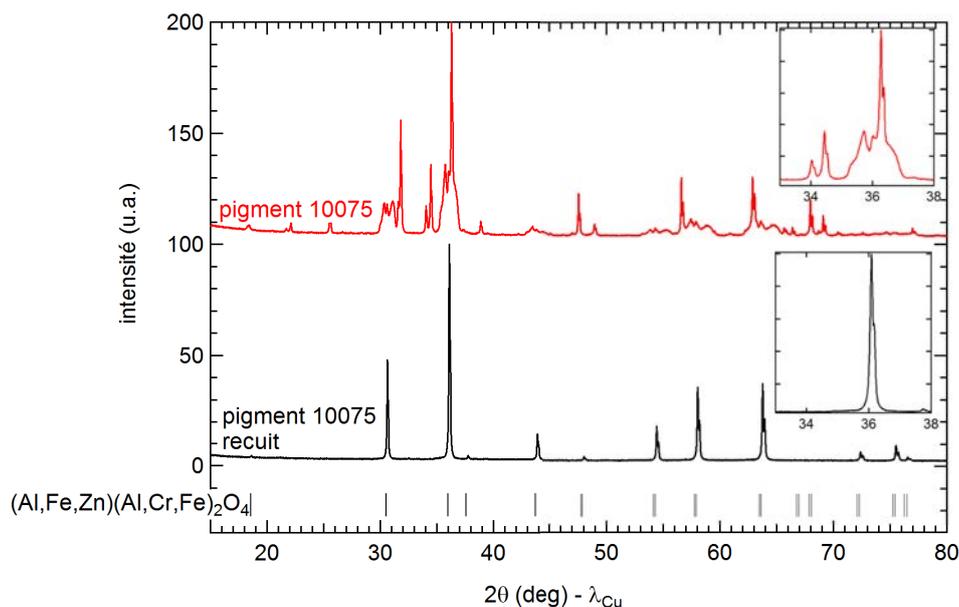


FIGURE 2.18 – Diagramme DRX du pigment 10075 avant recuit (rouge) et après recuit (noir).

## 2.6 Bilan sur l'utilisation des oxydes de chrome dans les pigments de la Manufacture de Sèvres

### 2.6.1 Le chrome se trouve dans une large gamme de couleurs

Les pigments composés de chrome synthétisés à la Manufacture de Sèvres couvrent une large gamme de couleurs. La colorimétrie a été utilisée afin de représenter les couleurs de ces pigments (voir annexe A). Il s'agit d'un outil permettant de quantifier la couleur selon un observateur et des illuminants standards définis par la Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) dans différents espaces :  $L^*a^*b^*$ ,  $xyY$ , RGB par exemple. Les coordonnées  $x,y$  se placent dans un diagramme de chromaticité tracé pour une valeur de  $Y$  constante (c'est à dire une luminosité donnée). La figure 2.19 présente la répartition des pigments sur le diagramme de chromaticité suivant les cinq familles identifiées. Les pigments riches en eskolaïte  $Cr_2O_3$  et en uvarovite  $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$  permettent d'obtenir des verts plus ou moins clairs. Lorsque le chrome est à l'état de dopant, en substitution de l'aluminium dans  $Al_2O_3$ ,

$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  ou  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ou de l'étain dans  $\text{SnO}_2$  ou  $\text{CaSnSiO}_5$ , des teintes roses sont obtenues. Le chrome, utilisé comme seul élément de transition, permet donc d'obtenir des couleurs roses et vertes. Utilisé avec d'autres éléments de transitions, d'autres couleurs peuvent être obtenues. L'ajout de cobalt notamment dans les spinelles permet d'explorer les couleurs bleu-vert. L'utilisation de fer et de manganèse avec le chrome dans les spinelles permet d'obtenir des marron.

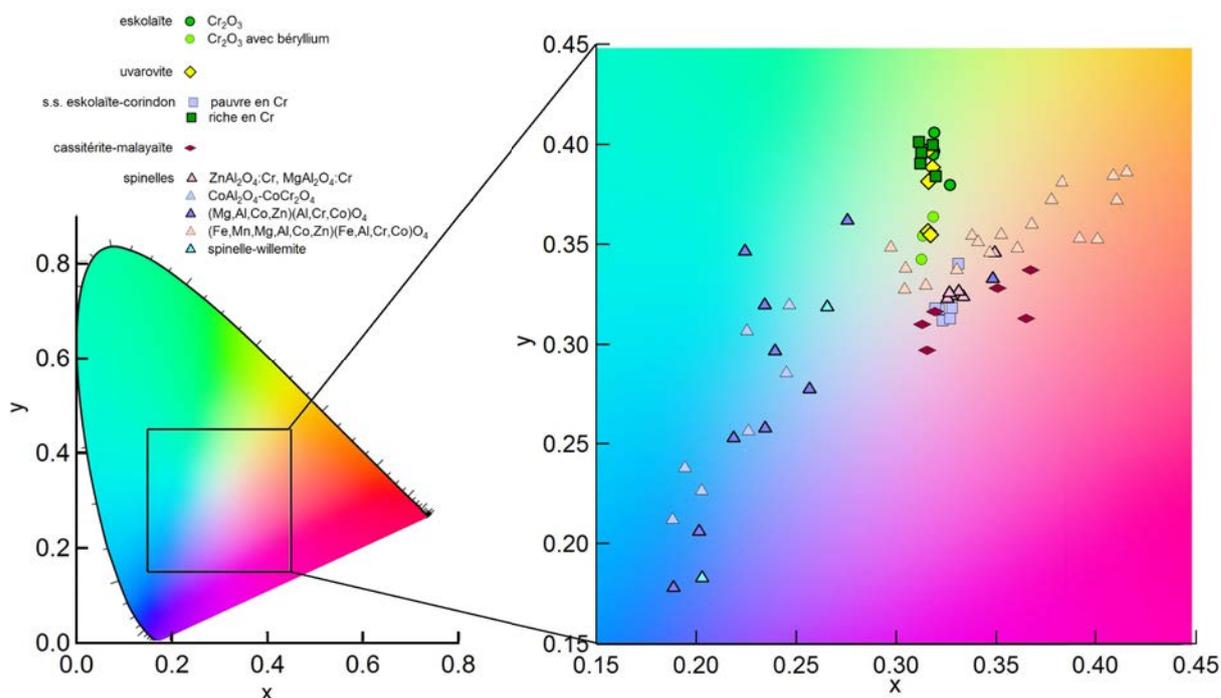


FIGURE 2.19 – Diagramme de chromaticité y en fonction de x. Les coordonnées des pigments calculées à partir de leur spectre de réflectance diffuse sont positionnées suivant les cinq familles identifiées.

## 2.6.2 Environnement et spéciation du chrome dans les pigments synthétisés à la Manufacture

Les mesures de spectroscopie d'absorption optique et de diffraction des rayons X ont mis en évidence que le chrome se trouvait majoritairement au degré d'oxydation +3 et en environnement octaédrique dans les pigments de la Manufacture. Du chrome au degré d'oxydation +4 a seulement été trouvé dans les pigments composés de malayaïte ou de cassitérite. Du  $\text{Cr}^{6+}$  a été détecté dans un seul pigment (le 10095) majoritairement composé de  $\text{CaSnO}_3$  et de  $\text{SnO}_2$ . Or le chrome en insertion dans  $\text{SnO}_2$  donnant une coloration rose-violette au pigment est au degré d'oxydation +III et +IV et il s'agit de la couleur voulue lors de la synthèse de

ce type de pigment. Le  $\text{Cr}^{6+}$  présent dans le pigment est donc résiduel et n'est pas désiré. De nombreuses synthèses utilisent du bichromate de potassium comme précurseur de chrome, donc une source de  $\text{Cr}^{6+}$ . Le chrome se réduisant au cours de la synthèse pour ne donner que des phases composées de  $\text{Cr}^{3+}$  ou plus rarement de  $\text{Cr}^{4+}$ , chaque synthèse peut donc être adaptée à partir d'un précurseur de chrome  $\text{Cr}^{3+}$  comme l'eskolaïte par exemple. Cette étude a donc permis de réactualiser la synthèse du pigment 10098 composé d'uvarovite, afin de répondre aux normes dues à la toxicité de  $\text{Cr}^{6+}$ . Ce pigment est en effet utilisé dans une couverte colorée de pâte dure nouvelle, décor utilisé actuellement par l'artiste Johan Creten pour réaliser certaines de ses sculptures [64].

### 2.6.3 Vers une palette simplifiée de pigments

#### Lien entre la signature DRX des pigments et leurs conditions de synthèse

Le recuit des pigments 10016 composés de  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  et 10075 composés de  $(\text{Al,Fe,Zn})(\text{Al,Cr,Fe})_2\text{O}_4$  permet d'aboutir à la synthèse d'une phase unique, et donc d'une composition homogène. Le traitement thermique traditionnellement opéré à Sèvres ne permet pas cette synthèse complète. Les pigments sont synthétisés à  $1280^\circ\text{C}$  ou  $1400^\circ\text{C}$  et aucun plateau n'est appliqué. Au 19<sup>ème</sup> siècle, les porcelaines étaient cuites en même temps que les pigments dans des fours à bois<sup>4</sup> (figure 2.20). Il était alors facile d'augmenter la température d'un four, mais très difficile de maintenir sa température constante. C'est pourquoi les porcelaines sont cuites avec une montée en température lente permettant leur cuisson complète, et, une fois la température désirée atteinte, le four n'est plus alimenté et refroidit naturellement. Ce procédé appliqué aux pigments ne permet cependant pas une synthèse complète et conduit à la formation de pigments composés de plusieurs phases appartenant à la même solution solide. De plus la proportion des différentes phases dépend fortement des conditions de broyage, et de la quantité de pigment que l'on souhaite réaliser. Appliquer un plateau de température jusqu'à obtenir une phase unique permettrait de rendre plus reproductible la synthèse des pigments. Les fours modernes utilisés maintenant à Sèvres permettent d'effectuer un plateau de température.

#### Utilisation de solutions solides

Cette étude a mis en évidence l'utilisation à Sèvres de diverses solutions solides telles que  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  et  $\text{XAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ( $\text{X}=\text{Zn, Mg ou Co}$ ). Les solutions solides ne sont pas complètement exploitées à la manufacture, c'est à dire qu'il n'existe pas de pigments qui balaient toutes les compositions, de  $x=0$  à  $x=2$ . Même si certaines couleurs sont moins attrayantes que d'autres le long des solutions solides, il serait intéressant de proposer une série

---

4. La manufacture possède encore six fours à bois en état de fonctionnement. Des cuissons exceptionnelles sont parfois réalisées pour perpétuer le savoir-faire sur l'utilisation de tels fours.

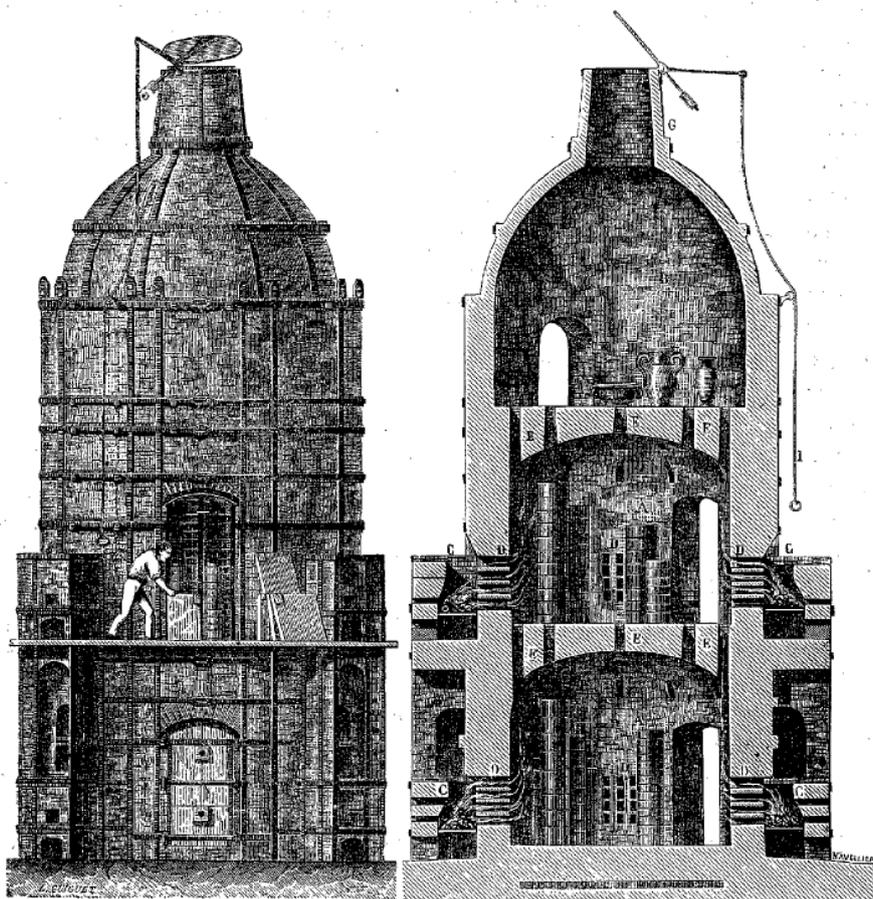


Fig. 273. — Four à porcelaine de la manufacture de Sèvres.

FIGURE 2.20 – Gravure tirée de livre de L. Figuiier [65], représentant un des fours à bois de la manufacture de Sèvres.

de pigment pour toutes les compositions. De plus, les réactifs ne sont jamais introduits en quantités stoechiométriques. Il serait donc également intéressant d'adapter les quantités de réactifs introduits afin d'obtenir des phases pures.

### Atténuation de la couleur

Les pigments synthétisés à la Manufacture de Sèvres sont rarement composés d'une seule phase cristalline. Du quartz  $\text{SiO}_2$  est dans la plupart des cas présent dans les pigments, alors qu'il n'est pas forcément introduit dans les précurseurs. Il s'agit d'une contamination, dont

l'impact est limité car les pigments sont destinés à être mélangés à des composants incolores généralement eux-même composés de quartz. De plus, les réactifs n'étant en général pas introduits en proportions stœchiométriques, un des réactifs se retrouvent en excès dans le pigment final. Mais il faut comprendre que l'objectif principal de la synthèse des pigments de Sèvres est d'obtenir les plus belles couleurs, avec des teintes variées. L'ajout en excès d'un réactif permet donc de modifier la teinte d'un pigment, en atténuant la saturation de la couleur par exemple. Loin d'être un défaut, le caractère multi-phasé des pigments de Sèvres est donc une caractéristique de la production de la manufacture, et permet de développer une richesse de teintes. Il serait cependant intéressant de partir des composés stœchiométriques, et de diluer progressivement le pigment dans des composés que l'on retrouve en excès dans les pigments (tels que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$ ) afin d'obtenir une série de pigment de plus en plus clairs.

Afin d'obtenir une palette à la fois simplifiée et plus complète de pigments, il conviendrait donc de suivre les étapes suivantes :

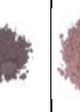
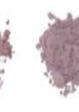
- synthèse d'une phase pure ;
- variation de la teneur en Cr dans les solutions solides pour couvrir toutes les compositions ;
- dilution de chaque phase obtenue dans différentes quantités de matières communément utilisées pour la production de porcelaine, telles que du quartz, kaolin, pegmatite,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 2.7 Conclusion

Cette étude a mis en évidence une très riche diversité de pigments composés de chrome à la manufacture de Sèvres. Cet élément, introduit par Brongniart en 1802 peu de temps après sa découverte, a tout de suite été exploité pour obtenir des couleurs vertes, rose et, combiné à d'autres éléments de transition, bleu-vert, marron et noires. Chaque pigment synthétisé au laboratoire est différent, mais cependant des caractéristiques communes peuvent être identifiées, notamment par la présence d'une phase cristalline majoritaire commune : l'eskolaïte  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , l'uvarovite  $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ , la solution solide  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ , la cassitérite  $\text{SnO}_2$  ou la malayaïte  $\text{CaSnSiO}_5$  dopée au chrome, ou enfin les spinelles. Les pigments au chrome sont le résultat des travaux initiés par Ebelmen sur la reproduction des espèces minérales par synthèse en voie solide par des flux. Les pigments peuvent ainsi être répartis simplement en cinq familles suivant leur phase cristalline majoritaire. Ce chapitre a donc permis de rationaliser le lien entre les phases cristallines identifiées, le degré d'oxydation du chrome et la couleur sur un ensemble très riche de pigments. Nous avons également montré l'absence de  $\text{Cr}^{6+}$  dans les phases cristallines identifiées. Cette absence permet d'ouvrir de nouvelles voies de synthèse des pigments en s'affranchissant de précurseurs de  $\text{Cr}^{6+}$ . L'étude présentée a entre autre permis d'éviter la suppression pure et simple de ces pigments, ce qui aurait induit une perte importante dans les possibilités de décors de porcelaine et aurait eu un impact sur l'activité patrimoniale de la manufacture.

Un ou deux échantillons caractéristiques de chaque famille de pigment ont été choisis afin d'étudier leur devenir dans un décor de porcelaine. Ils ont été sélectionnés car ils sont utilisés couramment à la manufacture. Le tableau 2.10 synthétise les différents degrés d'oxydation et environnements du chrome rencontrés dans les pigments de la manufacture, ainsi que les pigments sélectionnés pour être étudiés dans un décor de porcelaine. Ce chapitre constitue un point de départ essentiel pour comprendre l'origine des couleurs dans les œuvres produites à la manufacture, et plus spécifiquement le rôle du chrome dans la couleur des décors de porcelaine.

TABLE 2.10 – Résumé des différents types de pigments composés de chrome et synthétisés à la Manufacture de Sèvres. Les cas particuliers des pigments 10028, 10029, 10030, 10064, 10085 (partie 2.1), 10003, 100123, 10124 (partie 2.3) ne sont pas pris en compte.

Type de pigment	Phase majoritaire	Spéciation du chrome	Symétrie du site	Couleur	Nombre de pigments	Pigment(s) sélectionné(s)	Images
Eskolaïte	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}^{3+}$	$C_3$	vert	3	10100	
Uvarovite	$\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$	$\text{Cr}^{3+}$	$C_{3i}$	vert clair	5	10098	
<i>s.s</i> eskolaïte-corundum	$\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$	$\text{Cr}^{3+}$	$C_3$	vert	3	10046	
	$\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$	$\text{Cr}^{3+}$	$C_3$	rose	6	10059	
Cr-Sn	$\text{CaSnSiO}_5$	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$		rose	1	10081	
	$\text{SnO}_2, \text{CaSnO}_3$	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$		rose-violet	5	10095	
Spinelle	$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$	$\text{Cr}^{3+}$	$D_{3d}$	rose	4	10045	
	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	$\text{Cr}^{3+}$	$D_{3d}$	rose	2	10024	
	$\text{CoAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$	$\text{Cr}^{3+}$		bleu-vert à bleu	8	/	/
	$(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Co}, \text{Zn})(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Co})_2\text{O}_4$	$\text{Cr}^{3+}$		rose, bleu, bleu-vert	11	10014	
	$(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn})(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Fe})_2\text{O}_4$	$\text{Cr}^{3+}$		vert foncé, marron, noir	20	/	/



## Chapitre 3

# Du pigment au décor de porcelaine

Après avoir mis en évidence cinq familles de pigments au chapitre précédent, nous allons désormais étudier comment ils réagissent dans les décors de porcelaine (dégradation du pigment, interaction avec le composant incolore et/ou la porcelaine) dans le but de comprendre la formation de l'émail et de mieux identifier l'origine de sa coloration. C'est la première fois qu'une telle étude utilisant des techniques de caractérisation de pointe est menée à la manufacture.

Cinq décors différents classiquement utilisés à Sèvres ont été décrits au chapitre 1 : quatre de grand feu\* (pâtes colorées, couvertes colorées, sous-couvertes et sur-couvertes) et un de petit feu\* (peintures). Pour chaque pâte (dure nouvelle ou dure ancienne), une palette de couleur\* de grand feu\* existe à part pour les sur-couvertes. Les pigments au chrome entrent dans la composition des huit palettes, conduisant à plus de 200 couleurs pour porcelaine composées de chrome. Nous avons décidé de restreindre l'étude des pigments au chrome dans les décors de porcelaine à une palette de couleurs\*. Il n'existe cependant pas de palette commune aux neufs pigments au chrome sélectionnés au chapitre 2 (tableau 3.1). Les couvertes colorées de pâte dure nouvelle (CCPN) ont été choisies car elles correspondent à la palette la plus représentée à la manufacture et utilisant une grande variété de pigments.

Le protocole de préparation particulier des échantillons est tout d'abord détaillé. Des CCPN ont été réalisées avec chaque pigment sélectionné au chapitre 2. La couleur des pigments et de la couverture résultante varie selon la nature des phases présentes dans le pigment. Nous allons uniquement nous intéresser à des cas simples, pour lesquels la couleur du pigment de départ est conservée au cours de la cuisson du décor. L'étude de ces premiers cas permet de distinguer des caractéristiques communes aux CCPN.

TABLE 3.1 – Utilisation des pigments sélectionnés au chapitre 2 dans les décors de porcelaine de la Manufacture de Sèvres. Lorsque rien n'est indiqué, cela signifie que le pigment n'est pas utilisé dans le décor considéré. D.A. : pâte dure ancienne, D.N. : pâte dure nouvelle.

	10100	10098	10046	10059	10081	10095	10024	10045	10014
D.A.	Couverte colorée	-	-	-	-	-	-	Rose n°7	Bleu turquoise n°24, Bleu n°25, Bleu paon n°26
	Sous-couverte	-	-	Rose mauve n°6bis	-	-	-	-	-
	Sur-couverte	-	Vert n°12	-	-	-	-	Rose saumon n°2 et 5	-
	Pâte colorée	-	-	-	-	-	Brun rose n°23	-	-
D.N.	Couverte colorée	Vert n°20	Vert jaune n°19bis	-	Rouge pink n°3 et 4	Rouge pink n°5	-	-	-
	Sous-couverte	-	-	Rose n°6bis	-	-	-	Rose saumon n°4	-
	Pâte colorée	-	-	-	-	-	-	Rose n°202	-

## 3.1 Protocole de préparation des échantillons

### 3.1.1 Préparation du support en porcelaine

#### Mise en forme

Les échantillons de décors ont été réalisés à la manufacture de Sèvres, selon les savoir-faire qui la constituent. Cependant, leur forme a été pensée pour s'adapter aux techniques de caractérisation mises en œuvre en laboratoire. Ainsi, nous avons réalisé des échantillons représentatifs des œuvres de porcelaine. Néanmoins, puisqu'il s'agit d'échantillons modernes, ils peuvent être analysés par des techniques destructives.

Nous avons donc opté pour des supports ronds de diamètre 20 mm avant cuisson avec un rebord de profondeur 0.7 mm (figure 3.1). La présence du rebord permet de contrôler la quantité d'émail déposée et la forme du support permet d'effectuer des analyses directement en laboratoire (DRX, spectroscopie optique, MEB).

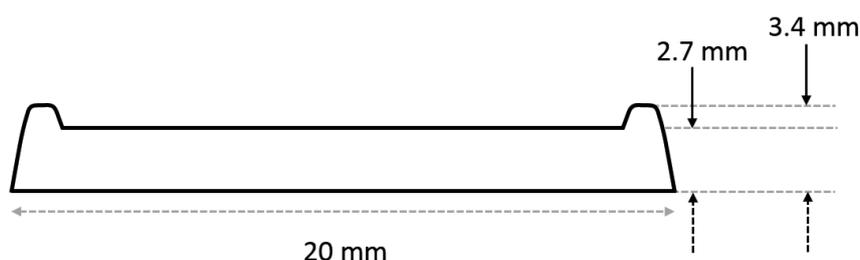


FIGURE 3.1 – Schéma du support en porcelaine.

Un objet en porcelaine peut être façonné à l'aide d'un moule en plâtre. Il existe deux techniques de mise en forme de la porcelaine à l'aide d'un moule. La première consiste à couler une barbotine de porcelaine, c'est-à-dire une pâte de porcelaine liquide, dans le moule en plâtre. Le moule va alors absorber une partie de l'eau contenue dans la barbotine et celle-ci va se raffermir au contact du plâtre. La deuxième utilise une pâte de porcelaine ferme, qui est estampée, c'est à dire appliquée à la main dans le moule en appuyant. Dans les deux cas, après quelques minutes de séchage, l'objet peut être retiré du moule. En réalisant plusieurs essais avec les deux méthodes, la deuxième s'est avérée la plus efficace et facile à mettre en œuvre comme tenu de la forme des supports. Les moules ont été fabriqués par Fabien Peronnet et Pascal Grange de l'atelier du plâtre de la manufacture (images figure 3.2).

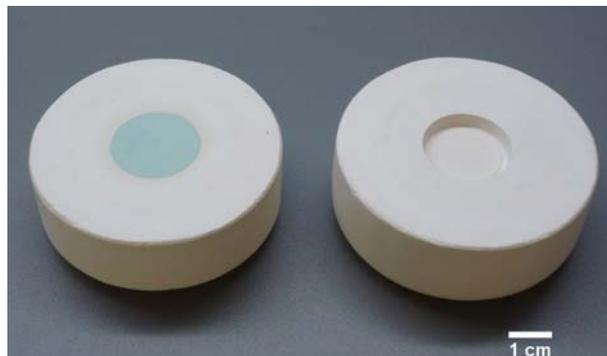


FIGURE 3.2 – Photographie des moules utilisés pour réaliser les supports en porcelaine. A droite : moule vide. A gauche : moule rempli de pâte de porcelaine. La couleur verte de la pâte est due à un colorant organique qui permet de la différencier d'autres pâtes de porcelaine. Il brûle à la cuisson.

### Cuisson de dégourdi

Les objets obtenus après estampage sont dits en porcelaine crue\*. Avant d'appliquer l'émail, une première cuisson à 980°C avec une rampe de 100°C par heure, appelée cuisson de dégourdi\*, est effectuée. Cette étape confère une solidité à la pâte, tout en conservant une porosité nécessaire à l'application d'un émail. L'eau présente dans la porcelaine crue (dont l'eau constitutive des feuillets de kaolin) est éliminée au cours de la cuisson de dégourdi. L'émail ou la couverte peut ensuite être appliqué sur l'objet en porcelaine dégourdi\*. La figure 3.3 compare les supports en porcelaine crue\* (gauche) et porcelaine dégourdie\* (milieu). L'objet après la cuisson de dégourdi\* est de plus petite taille car la porcelaine prend du retrait lorsque l'eau est éliminée. La dernière photo à droite correspond à l'objet recouvert d'émail après la cuisson finale de la porcelaine. La dernière étape de cuisson de l'émail est détaillée dans la suite du texte.

### 3.1.2 Préparation des couvertes colorées de pâte dure nouvelle (CCPN)

Les couvertes colorées de pâte dure nouvelle sont simplement préparées par broyage d'un composant incolore, dont la composition chimique est spécifique de la pâte dure nouvelle, et d'un ou plusieurs pigments. Le temps de broyage dépend du décor et a été optimisé suivant la couleur désirée. Le composant incolore avant cuisson, appelée CI-DN, est composée d'un mélange de feldspath, quartz, craie et kaolin. Sa composition chimique est donnée dans le tableau 3.2. A la manufacture, le composant incolore est appelé couverte incolore. Or le terme couverte est employé pour désigner à la fois le produit avant cuisson et le produit après



FIGURE 3.3 – Les différentes étapes de cuisson de la porcelaine : (de gauche à droite) porcelaine crue, porcelaine dégourdie et porcelaine cuite à maturation et émaillée.

cuisson. Pour éviter toute confusion, nous préférons donc utiliser le terme de composant incolore pour désigner le produit avant cuisson, et de couverte incolore pour désigner le produit après cuisson.

Les pigments 10100, 10098, 10081 et 10095, entrent déjà dans la composition de CCPN préparées au laboratoire de Sèvres et celles-ci ont donc été utilisées directement. Pour les autres pigments, des couvertes colorées ont été préparées en mélangeant 0.5 g de pigment avec 4.5 g de couverte incolore. 5 mL d'eau sont ajoutés au mélange, qui est ensuite broyé dans un broyeur planétaire en agate pendant 10 min à 300 tours par minute. L'eau est évaporée dans une étuve à 70°C et une poudre est obtenue. La CCPN est alors prête à l'emploi ou peut être stockée pour une utilisation future dans les ateliers. Le nom des différentes couvertes utilisées ou réalisées est donné dans le tableau 3.3.

TABLE 3.2 – Composition chimique en pourcentage molaire du composant incolore de pâte dure nouvelle de Sèvres ou CI-DN, déterminée à partir des cahiers d'analyses chimiques des matières premières utilisées à la manufacture.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CI-DN	74.36	8.53	12.04	2.46	2.36	0.07	0.09	0.09

### 3.1.3 Application des CCPN sur les supports et caractérisations

Afin d'appliquer une CCPN sur les supports en porcelaine, de l'eau est ajoutée à la poudre de CCPN en quantité suffisante pour obtenir une pâte liquide. La préparation est mélangée sur une plaque de verre à l'aide d'un instrument appelé molette, auquel est appliqué un mouvement circulaire. Cette étape permet également de broyer les couleurs et s'appelle le broyage sur glace. Lorsque les broyeurs automatiques n'existaient pas, c'est de cette façon que les couleurs étaient broyées [12]. Dans notre cas, afin d'assurer un broyage reproductible entre les différentes poses des émaux, nous utilisons la molette uniquement pour homogénéiser

TABLE 3.3 – Noms des différentes couvertes. Les couvertes dont les noms commencent par CCPN sont utilisées à Sèvres et ont donc un nom commun.

Référence pigment	10100	10098	10046	10059	10081	10095	10045	10024	10014
Type de pigment	eskolaïte	uvarovite	eskolaïte-corindon	eskolaïte-corindon	Cr-Sn	Cr-Sn	spinelle	spinelle	spinelle
Référence CCPN	CCPN20	CCPN19b	V1	R3	CCPN4	CCPN5	R2	R1	B2
Nom commun à Sèvres	CCPN Vert n°20	CCPN Vert lumineux n°19bis	-	-	CCPN Rouge pink foncé n°4	CCPN Rouge pink n°5	-	-	-

le mélange poudre-eau sans modifier la granulométrie de la CCPN. Les CCPN peuvent être déposées au pinceau ou par pulvérisation sur la porcelaine. Compte-tenu de la petite taille des objets, il est recommandé d'appliquer les CCPN au pinceau. De la gomme adragante est ajoutée au mélange eau-poudre afin de ralentir l'absorption de l'eau dans le dégorgeur. Cela facilite le passage du pinceau sur la porcelaine. La préparation peut alors être appliquée sur la porcelaine au pinceau. Entre chaque coup de pinceau il faut veiller à ce que la couche d'émail qui vient d'être appliquée soit suffisamment sèche. Les supports sont ainsi entièrement remplis d'émail. Afin d'obtenir une surface la plus plane possible et d'épaisseur d'émail comparable entre les échantillons, l'excédent d'émail est retiré en frottant l'échantillon avec un chiffon.

Les supports recouverts d'émail sont ensuite cuits. Il existe plusieurs courbes de cuisson des CCPN. L'objectif est d'effectuer une montée en température suffisamment lente pour ne pas imposer de contraintes à la porcelaine, et permettre sa cuisson totale. Les courbes de cuisson se composent de deux régimes : une première montée en température jusqu'à 1000°C, atteint en 10h soit une rampe de 100°C par heure, puis une seconde jusqu'à 1280°C atteint en 5h30 soit environ une rampe de 50.9°C par heure (figure 3.4). La lente montée en température permet aussi d'assurer l'homogénéité en température du four, paramètre particulièrement important lorsque les fours de grand volume sont utilisés. Une fois la température de 1280°C atteinte, le four est éteint. Il refroidit naturellement, ce qui permet d'assurer un refroidissement lent pour ne pas imposer de contrainte à la porcelaine et son émail. L'atmosphère des fours n'est pas contrôlée pendant la cuisson des CCPN, il s'agit donc de l'air ambiant, oxydant. L'atmosphère des fours est contrôlée à la manufacture lorsque des objets en pâte dure ancienne sans couverture colorée sont cuits pour assurer la blancheur de l'émail incolore. En effet, à la température de cuisson de la pâte dure (entre 1360 et 1400°C), le fer (en concentration très faible  $\simeq 100$  ppm) présent dans la pâte ou l'émail s'oxyde en  $Fe^{3+}$  apportant une nuance jaune à la pâte de porcelaine. Une atmosphère réductrice permet de garder le fer au

degré d'oxydation +II [5].

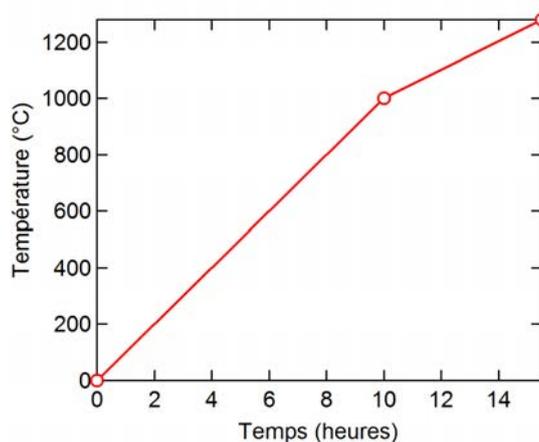


FIGURE 3.4 – Traitement thermique appliqué pour la cuisson des couvertes colorées de pâtes nouvelles CCPN.

Après cuisson, l'émail forme une couche décorative partiellement vitrifiée à la surface de la porcelaine. La préparation de ces supports ronds permet de faciliter les analyses de DRX et spectroscopie optique directement sur l'émail, sans préparation supplémentaire. Elle permet également l'acquisition de diffractogrammes *in – situ* en température car la forme des supports est adaptée au four Anton-Paar monté sur le diffractomètre. Le four disponible ne montant qu'à 1175°C, l'étude complète le long de la courbe de cuisson d'une CCPN n'a pas été possible.

Nous avons également fait des analyses DRX de l'émail sous forme de poudre dans certains cas. Pour cela, l'émail est appliqué en sur-épaisseur sur la porcelaine, afin de former une goutte d'émail d'épaisseur supérieure à 3 mm. Cela permet de scier l'émail pour le séparer du support et ensuite de le réduire en poudre dans un mortier en agate.

Pour observer les échantillons au microscope électronique à balayage (MEB), les échantillons sont inclus dans une résine, coupés dans l'épaisseur et polis. Les observations effectuées au MEB permettent de repérer des zones afin de les caractériser par spectroscopie XANES au seuil K du chrome. Les zones sélectionnées sont retrouvées en effectuant des cartographies XRF de l'émail, puis des spectres XANES sont acquis en certains points. Dans ce chapitre, les mesures ont été effectuées sur la ligne LUCIA au synchrotron Soleil et les détails de l'expérience peuvent être trouvés en annexe A. La figure 3.5 résume les différentes étapes de préparation de l'émail sur le support de porcelaine.

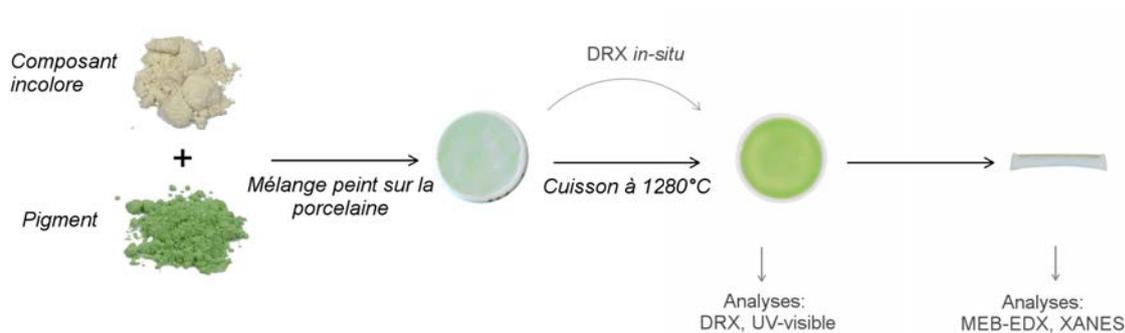


FIGURE 3.5 – Schéma résumant le protocole de préparation des échantillons d'émaux modernes.

### 3.2 Couleurs des couvertes composées des différents pigments

Le tableau 3.4 présente les différentes couvertes obtenues à partir des pigments sélectionnés au chapitre 2. Pour certains types de pigments, aucune modification de couleur n'est observée à l'œil nu entre le pigment et la couverte, reflétant une réactivité sans doute limitée au cours de la cuisson de la couverte. Il s'agit d'ailleurs des pigments entrant dans la composition de la palette des CCPN utilisée à Sèvres, à part pour le pigment 10046. En effet, pour les pigments verts 10100 et 10098, les couvertes correspondantes restent vertes. La couleur rose des pigments 10081 et 10095 est de même conservée dans les couvertes. Cependant, la couleur des pigments 10024, 10045, 10059 et 10014 est différente de celle des couvertes correspondantes. Les couvertes élaborées à partir des pigments composés de spinelles dopés au chrome rose 10024 et 10045 deviennent marron après cuisson, tandis que la couverte élaborée à partir du pigment composé d'alumine dopée au chrome rose 10059 devient verte. La couverte composée du pigment 10014 prend quant à elle une composante verte dans la couverte après cuisson. Ces pigments n'entrent pas dans la palette des CCPN, sans doute en raison du changement de couleur qu'ils subissent durant la cuisson du décor.

Dans ce chapitre, nous allons donc tout d'abord nous intéresser aux cas des couvertes qui ne subissent pas de changement de couleur, et qui rentrent dans la composition de la palette des CCPN utilisée à la manufacture : les CCPN20, CCPN19b, CCPN4 et CCPN5 (tableau 3.3). Cette première étude permet de distinguer des caractéristiques communes aux CCPN, et d'établir un protocole d'étude qui sera appliqué dans un second temps aux échantillons plus complexes présentant des changements de couleurs.

TABLE 3.4 – Pigments et couvertes colorées correspondantes pour chaque famille de pigment au chrome.

Eskolaïte	Uvarovite	Eskolaïte-corindon		Cr-Sn		Spinnelle		
10100 $\text{Cr}_2\text{O}_3$	10098 $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$	10046 $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{Al}^{3+}$	10059 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$	10081 $\text{CaSnSiO}_5:\text{Cr}$	10095 $\text{SnO}_2:\text{Cr}$	10045 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$	10024 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$	10014 (Mg,Co) $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$

### 3.3 Étude des cas sans changement de couleur

#### 3.3.1 Les couvertes composées de pigments riche en uvarovite $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ .

Les pigments composés de  $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$  permettent d'obtenir des décors de couleur verte qui se distinguent de ceux obtenus avec les pigments composés de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  par leur clarté. La figure 3.6 montre le diagramme DRX du pigment 10098 (gauche) et de la couverture CCPN19b composée de ce pigment (droite).

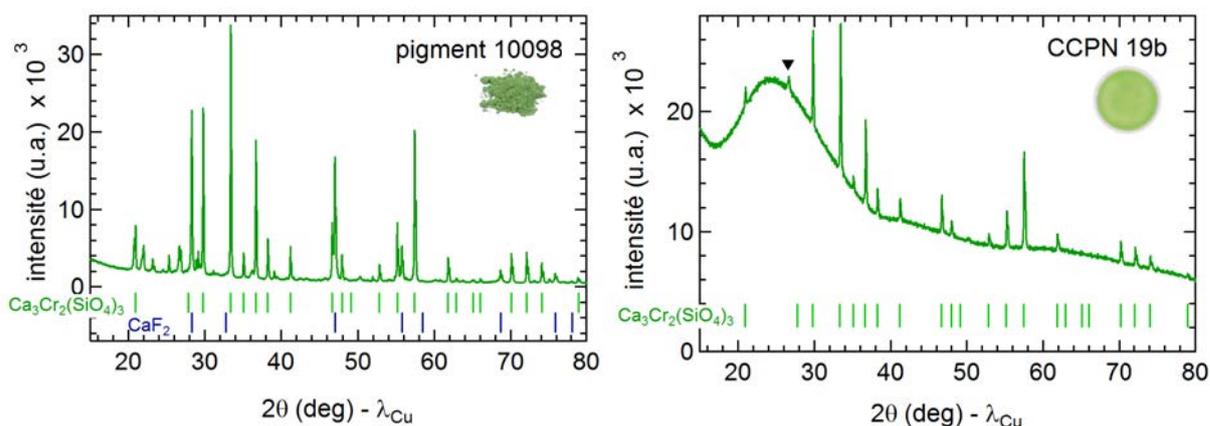


FIGURE 3.6 – Diagrammes DRX de poudre du pigment 10098 et de la CCPN correspondante, avec les positions de Bragg des minéraux identifiés. Le pic indexé par un triangle correspond au quartz.

L'uvarovite présente dans le pigment de départ se retrouve dans l'émail après le traitement thermique. L'intensité des pics de Bragg est plus faible dans la CCPN car le pigment

est dilué dans le composant incolore. Nous pouvons aussi observer la formation d'un amorphe au cours de la cuisson de l'émail. La présence de cet amorphe se traduit sur le diagramme DRX par le fond diffus à environ  $2\theta \simeq 26^\circ$ . La présence de quartz peut également être notée. Ces observations attestent d'une vitrification du composant incolore au cours de la cuisson, avec des cristaux de quartz infondus. La DRX apporte donc une double information, sur le devenir des phases cristallines après cuisson de l'émail, et sur la vitrification du composant incolore.

La figure 3.7(B) montre une image MEB caractéristique de la couverte CCPN19b obtenue après cuisson. Les électrons rétrodiffusés sont analysés pour obtenir cette image. Le contraste correspond donc à un contraste de densité électronique.

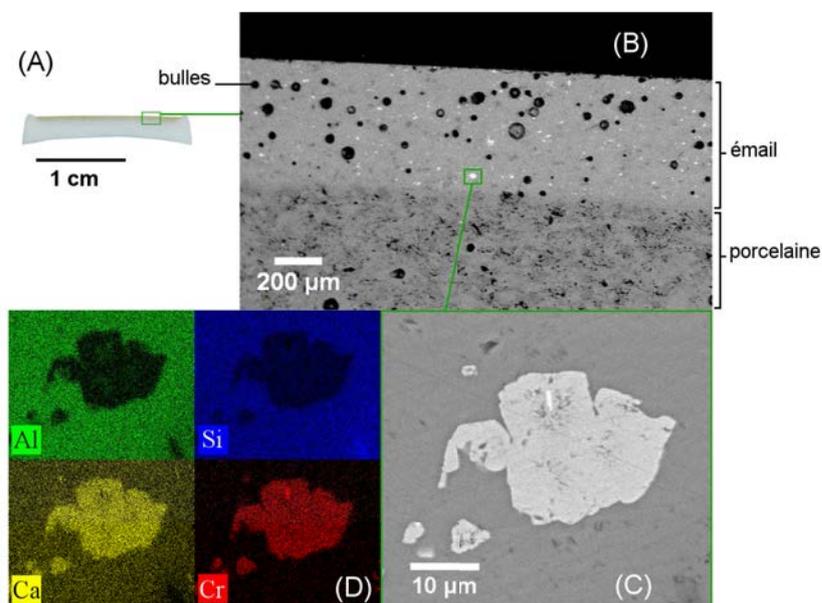


FIGURE 3.7 – (A) Photographie d'une section d'un échantillon de couverte CCPN19b ; la partie colorée supérieure correspond à la couverte (ou émail) et la partie blanche à la porcelaine ; (B) image MEB de la section analysée par électrons rétrodiffusés ; (C) zoom sur un grain de pigment inclus dans la matrice vitreuse ; (D) cartographie EDX des éléments chimiques principaux composants la couverte : Al (vert), Si (bleu), Cr (rouge) and Ca (jaune).

Le support en porcelaine (en bas) se distingue de la couche de couverte colorée au-dessus. La couverte est hétérogène, composée de bulles (zones noires), et de grains (zones grises et grises claires) inclus dans une matrice amorphe résultant de la vitrification du composant incolore. La figure 3.7(C) montre un grain spécifique, représentatif des autres grains. Sa composition est homogène en Ca, Si et Cr (figure 3.7(D)), selon des proportions correspondant à l'uvarovite. Les grains apparaissant en gris clair dans la couverte correspondent donc à

des cristaux du pigment initial 10098. Une petite zone apparaît contrastée sur le pigment ; compte tenu de sa composition chimique, il s'agit de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Cette phase n'ayant pas été observée ailleurs dans la couverte colorée, il s'agit probablement d'une impureté formée au cours la synthèse du pigment. D'autres grains apparaissent d'un gris plus foncé dans la couverte. D'après leur composition chimique, il s'agit d'une des formes cristallines de la silice  $\text{SiO}_2$ . Il s'agit de quartz en accord avec la DRX de la CCPN19b. La présence de ces grains résulte de la vitrification incomplète du composant incolore. Un exemple de ce type de grain est visible en bas à droite de l'image (C) et de la cartographie du silicium.

Le chrome n'apparaît que dans les grains cristallisés d'uvarovite, et n'a pas été détecté dans la matrice vitreuse par EDX. Par conséquent, le couleur de l'émail correspond bien à celle du pigment de départ.

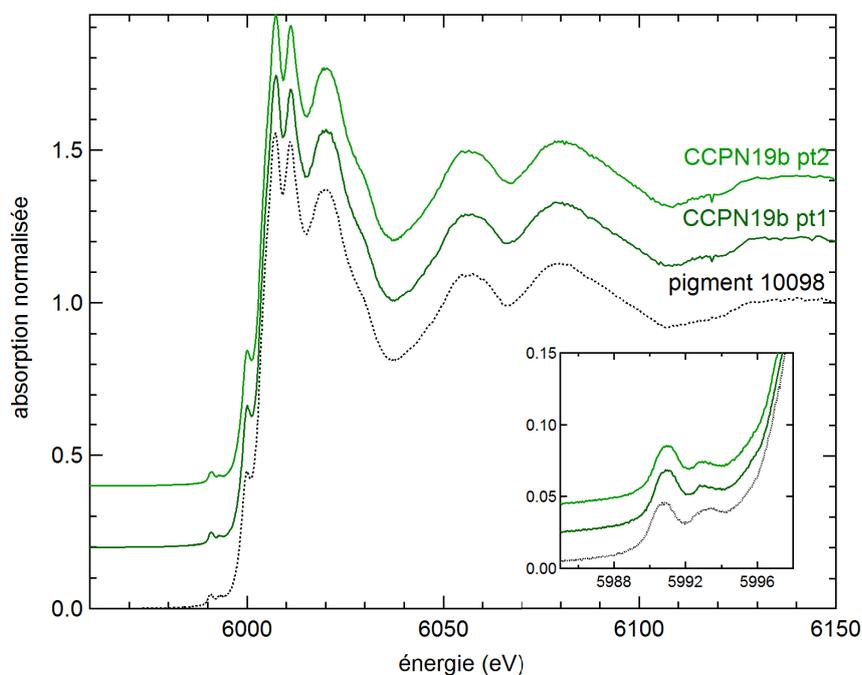


FIGURE 3.8 – Spectres XANES au seuil K du Cr du pigment 10098 et de deux points différents (notés pt1 et pt2) d'un grain de pigment inclus dans la couverte correspondante, la CCPN19b. L'encart est un zoom sur la région du pré-seuil. Les spectres sont décalés en ordonnées pour plus de clarté.

La couverte a également été caractérisée par spectroscopie XANES au seuil K du chrome, notamment sur la zone précédemment décrite au MEB (figure 3.7(C)). La figure 3.8 compare le spectre XANES du pigment de départ, le 10098, et de deux points différents du grain. Chaque structure caractéristique de l'uvarovite présente dans le pigment se retrouve dans la couverte. D'après ces mesures, il n'y a donc pas de modification de l'environnement du

chrome entre le pigment et la couverte.

Les pigments composés d'uvarovite sont donc stables dans les CCPN après cuisson à 1280°C, et ceci explique la persistance de la couleur verte du pigment dans la couverte.

### 3.3.2 Les couvertes composées de pigments riche en eskolaïte $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

#### Aucun changement de phase observé en DRX

Le diffractogramme présenté figure 3.9 indique que le pigment 10100 est composé d'une phase cristalline majoritaire, l'eskolaïte, caractérisée par des pics asymétriques (encart). Il est également composé de quartz et d'un amorphe. Après cuisson de la CCPN,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  sont toujours détectés. Une contribution plus marquée de l'amorphe est à noter, ce qui confirme la vitrification du composant incolore déjà observée pour la CCPN19b.

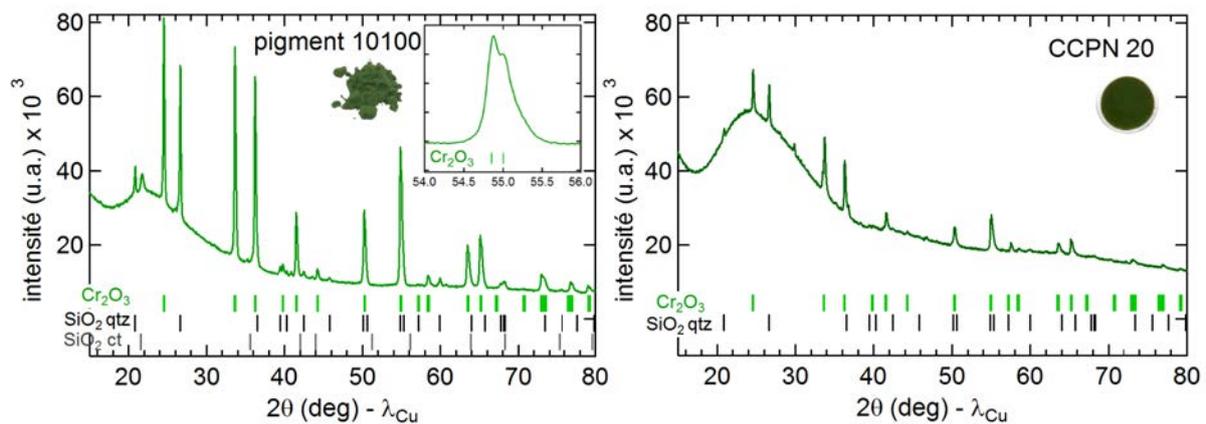


FIGURE 3.9 – Diagrammes DRX de poudre du pigment 10100, et de la CCPN correspondante, avec les positions de Bragg des minéraux identifiés : eskolaïte  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , quartz  $\text{SiO}_2$ , et cristobalite  $\text{SiO}_2$ .

#### Lien entre la teneur en Al et l'environnement du Cr

L'aspect général de la couverte CCPN20 observé au MEB à faible grandissement est le même que celui de la couverte CCPN19b : présence de bulles, de cristaux de  $\text{SiO}_2$ , et de grains cristallins riches en chrome inclus dans une matrice amorphe. A grandissement plus élevée, la partie amorphe est moins homogène en morphologie et en composition que la matrice amorphe de la CCPN19b (figure 3.10 (A)). En ce qui concerne les grains cristallisés composés de Cr, ils se répartissent en deux populations. La population 1 est composée de grains de taille inférieure à  $1\mu\text{m}$ , de composition chimique proche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . La population

2 est composée de grains plus grands, de l'ordre de grandeur de  $10\mu\text{m}$ , et inhomogènes en morphologie et en composition (figure 3.10). En effet, le cœur est riche en aluminium (figure 3.10, en vert), alors que la périphérie présente une composition appauvrie en Al. La teneur en chrome (figure 3.10, en rouge) est quant à elle homogène dans le grain de pigment. De plus, comme pour la CCPN19b, le chrome n'a pas été détecté par EDX en dehors de ces deux populations de cristaux.

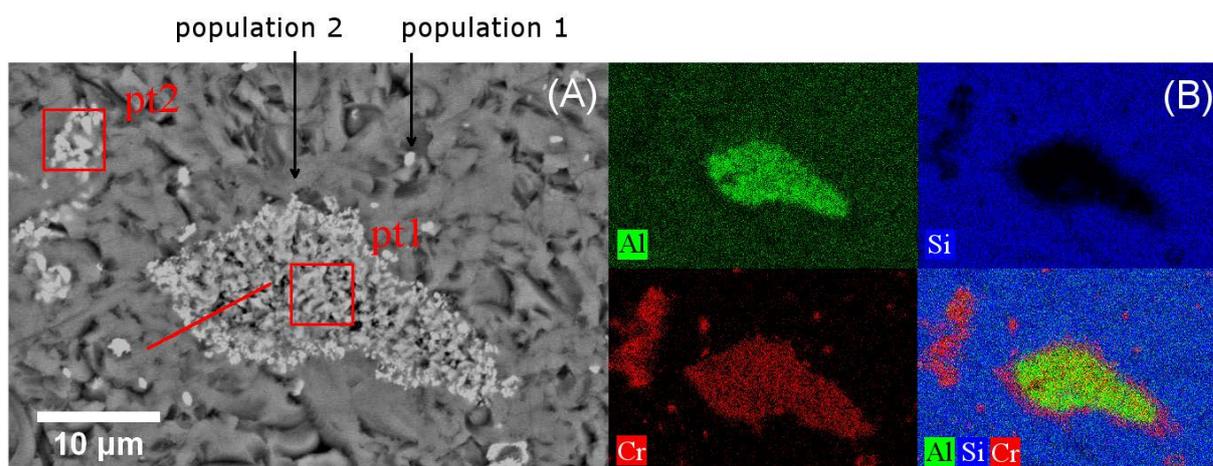


FIGURE 3.10 – (A) Image MEB analysée par électrons rétrodiffusés d'un grain de pigment inclus dans la CCPN20. Les points 1 et 2 correspondent aux zones analysées par XANES, le trait correspond à la position de la lame FIB découpée et analysée dans le paragraphe suivant. (B) Cartographie EDX des éléments majeurs composant la CCPN : Al (vert), Si (bleu) et Cr (rouge).

Afin de sonder si l'environnement du chrome diffère entre les zones riches en Al et pauvres en Al sur les grains de la population 2, des spectres XANES ont été acquis en deux points différents : au centre du grain (point 1) et en périphérie (point 2). Leur position est reportée sur l'image MEB de la figure 3.10, la taille des carrés correspondant à la résolution spatiale ( $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ ). La taille du faisceau étant supérieure à l'épaisseur de la périphérie des grains, la zone à gauche du grain principal et de même composition que la périphérie a été sélectionnée pour sonder l'environnement du chrome dans une zone appauvrie en Al (point 2). Ils sont comparés aux spectres XANES du pigment 10100 et d'une référence de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , acquis avec un faisceau défocalisé. Le spectre XANES du point 2 est très proche de celui du pigment de départ, le 10100, ainsi que d'une référence de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (figure 3.11). Les régions du pré-seuil sont également similaires, avec la présence de deux structures  $\alpha$  et  $\beta$  caractéristiques du  $\text{Cr}^{3+}$  dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Le spectre du point 1 diffère de celui du point 2 au niveau du seuil (structures moins définies) et également dans la région du pré-seuil. Celle-ci est également caractérisée par la présence des structures  $\alpha$  et  $\beta$ , avec  $\beta$  décalée à plus haute énergie, et d'une troisième structure  $\beta'$ . En comparant ce spectre avec celui du pigment 10059 composé d'alumine dopée

au Cr,  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ , on peut constater que la structure  $\beta'$  est à la même énergie que celle dans  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ . Le spectre XANES du centre des grains de pigment correspond donc soit à une moyenne entre deux compositions extrêmes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ , soit à une composition intermédiaire le long de la solution solide  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ .

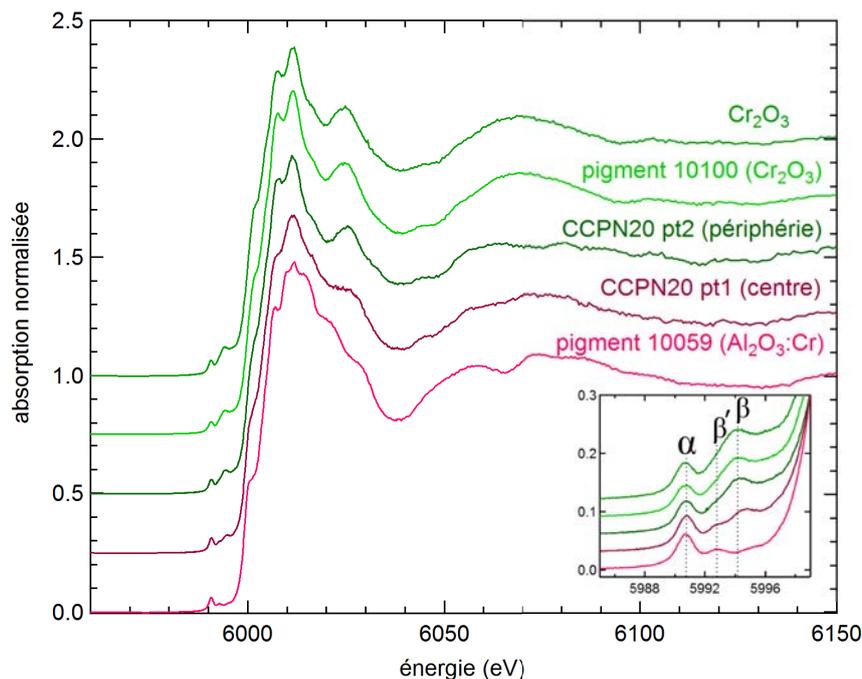


FIGURE 3.11 – Spectres XANES au seuil K du Cr des pigments 10059 et 10100 et d’une référence de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Ces spectres sont comparés à ceux de deux points différents de la CCPN : point 1 au centre d’un grain de pigment et point 2 en périphérie. L’encart est un zoom sur la région du pré-seuil. Les spectres sont décalés en ordonnées pour plus de clarté.

### Pigment composé d’une microstructure complexe

Dans la CCPN20, le chrome est ainsi dans deux environnements différents entre le centre des grains et la périphérie. Afin de sonder encore plus précisément la composition du centre des grains, une lame FIB (découpe par faisceau d’ions focalisés) a été effectuée aux interfaces entre le composant incolore vitrifié, la périphérie et le cœur du grain selon le trait rouge sur l’image MEB de la figure 3.10 puis observée au microscope électronique en transmission (MET). Elle a été réalisée par David Troadec à l’Institut d’électronique, de microélectronique et de nanotechnologie de Lille. Le principe de découpe de lame FIB peut être trouvé en annexe A.

La figure 3.12 résume les différentes analyses effectuées sur la lame FIB. L’image et les carto-

graphies EDX ont été acquises en mode balayage (STEM). Seuls les composants majeurs sont représentés : Al, Si, Ca et Cr. Les analyses de la lame FIB révèlent une microstructure dont la complexité n'apparaissait pas au MEB. Plusieurs zones peuvent être distinguées, numérotées de 1 à 4 et schématisées figure 3.12 (G).

La première zone correspond à un amorphe (d'après la diffraction électronique réalisée sur cette zone), composé majoritairement de silicium, d'aluminium et de calcium. La zone 2 est constituée de monocristaux, dont la composition chimique est proche de celle de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , inclus dans l'amorphe. Les diffractions électroniques effectuées sur plusieurs grains montrent qu'il s'agit d'eskolaïte  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , en accord avec les résultats de DRX et XANES. Les clichés a et b de la figure 3.13 correspondent à deux monocristaux différents de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , orientés selon les axes  $[2\ 1\ 0]$  et  $[1\ \bar{4}\ \bar{1}]$  respectivement. Une troisième zone intermédiaire est également constituée de monocristaux de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , mais inclus dans une matrice de composition différente de celle de l'amorphe (tableau 3.5). Cette matrice est cristallisée, de composition proche de l'anorthite  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Ces deux dernières zones correspondent probablement à la périphérie pauvre en Al observée au MEB.

Enfin, une dernière zone (zone 4) peut être distinguée, correspondant au cœur du grain de pigment observé au MEB. La présence de trous dans la lame FIB (zones noires) traduit l'existence d'une porosité dans le centre du grain. Il est de composition hétérogène, avec des zones plus ou moins riches en Al et Cr. Les clichés de diffraction électronique montrent qu'il s'agit de phases de type  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ . Deux cristaux juxtaposés de composition en Cr différente, tels que les cristaux c et d, sont orientés dans la même direction (clichés c et d de la figure 3.13). La faible différence de paramètre de maille entre  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ne permet pas de les distinguer de façon certaine à partir des clichés de diffraction électronique. En accord avec la composition chimique des différentes zones, la zone 4 est donc composée de grains de  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ , avec des teneurs en chrome variées. On peut également constater que les parties riches en Al sont plutôt situées au centre, entourées de parties plus riches en Cr.

TABLE 3.5 – Compositions chimiques (mol. %) déterminées par EDX de la zone 1 amorphe et de la matrice de la zone 3 dans laquelle sont inclus des grains de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

		$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$
zone 1	amorphe	69.4	12.9	12.3	4.7	0.7
zone 3	matrice	50.7	23.4	25.9	/	/

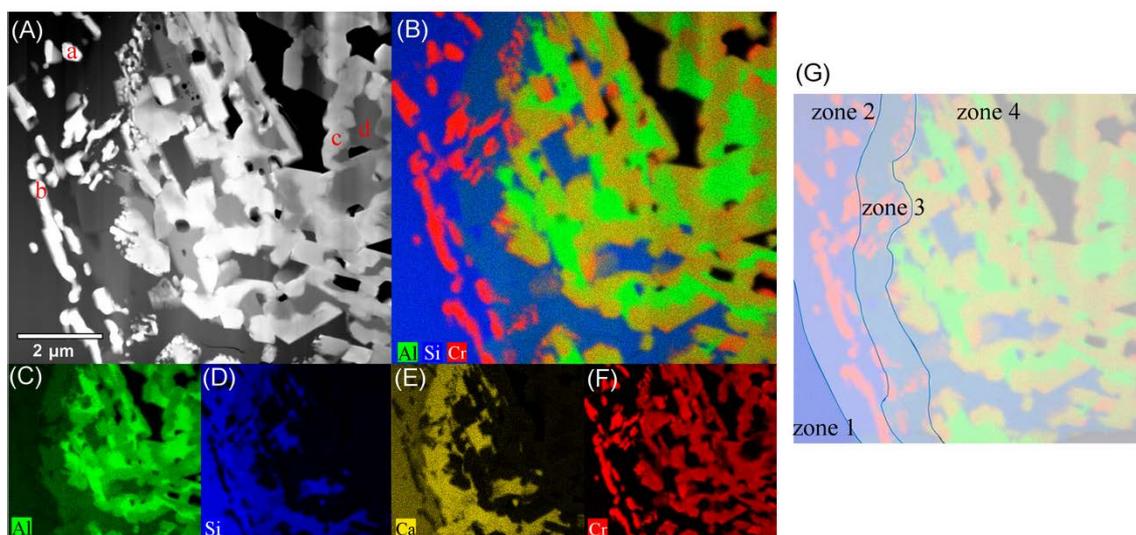


FIGURE 3.12 – (A) Image STEM d’une partie de la lame FIB ; a, b, c et d désignent les cristaux dont les diffractions électroniques sont figure 3.13. (B à F) Cartographie EDX STEM, avec les principaux éléments chimiques détectés. (G) Représentation des zones 1 à 4.

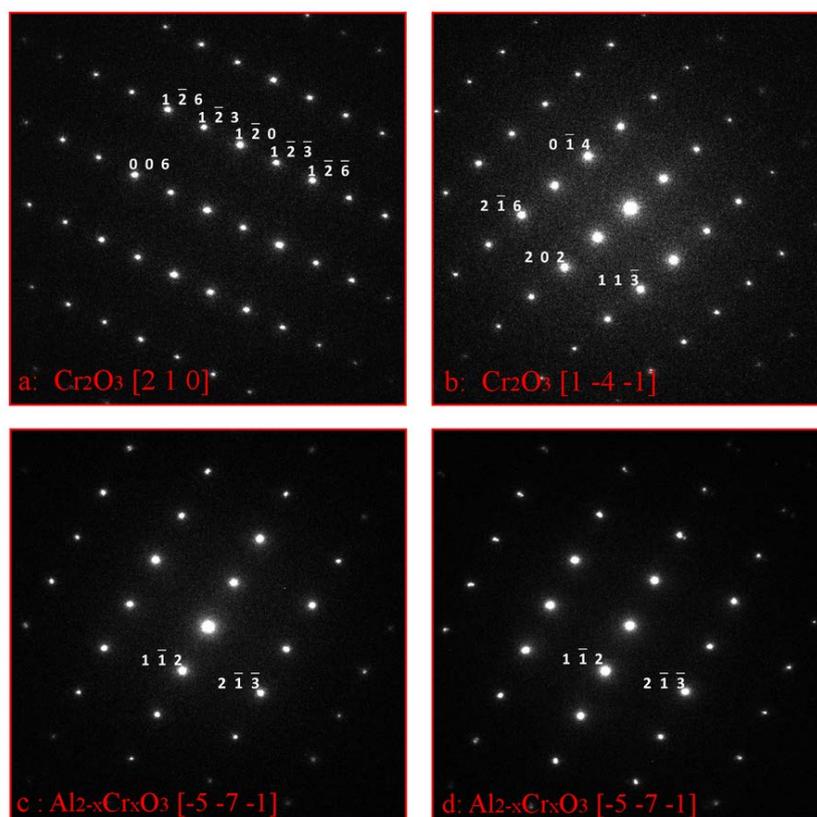


FIGURE 3.13 – Clichés de diffraction électronique des cristaux a, b, c et d (repérés figure 3.12).

### Formation de la microstructure

L'observation de la lame FIB a ainsi mis en évidence une microstructure complexe, à la fois à l'interface entre le pigment et le composant incolore vitrifié (zones 2 et 3), et au sein même du grain de pigment (zone 4). Afin de suivre l'éventuelle évolution de ces zones de structures et compositions différentes, le traitement thermique appliqué à la CCPN a été modifié. Une fois la température de 1280°C atteinte, un palier de 15h a été effectué.

La première population de grains de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  précédemment identifiée au MEB est toujours présente après le palier de température. En ce qui concerne la deuxième population, les grains apparaissent homogènes, entièrement composés de petits cristaux de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (figure 3.14). Le palier de température conduit donc à une évolution des grains vers  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , menant à la disparition progressive des zones 3 et 4 au profit de la zone 2. La zone 4 riche en Al disparaissant, ce mécanisme traduit une migration de l'aluminium du grain initial vers la matrice amorphe. Il semble donc que la zone 4 est présente dans le pigment de départ, et que la zone 2 se forme suite à une réaction entre les grains cristallisés composés de chrome, et le composant incolore se vitrifiant.

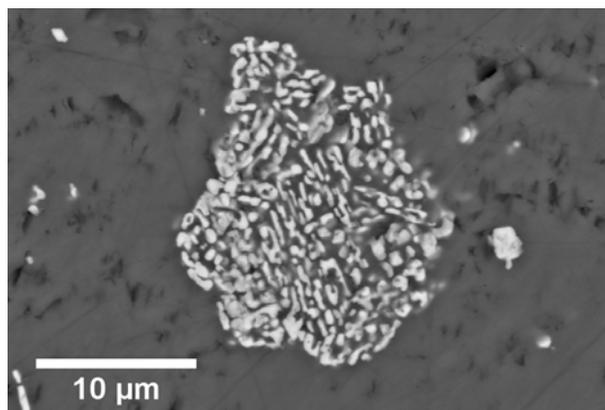


FIGURE 3.14 – Image MEB analysée par électrons rétrodiffusés d'un grain de pigment inclus dans la CCPN20 cuite à 1280°C pendant 15h.

Le pigment de départ serait donc composé de cristaux de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (population 1) et de grains de composition variées le long de la solution solide  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  (population 2). Tandis que la première est stable dans le composant incolore, la deuxième réagit conduisant à la formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . La diminution de la teneur en Cr dans  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  se traduit sur le diffractogramme par un décalage des pics caractéristiques de  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  vers les angles plus élevés. La présence des grains  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  explique donc l'asymétrie des pics caractéristiques de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dans le pigment 10100 du côté des angles plus élevés. Néanmoins, la composition extrême  $\text{Al}_2\text{O}_3$  visible au TEM dans la zone 4 n'est pas détectée par DRX. La deuxième population de grains est donc minoritaire.

Le pigment 10100 est obtenu par calcination de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  avec le composant incolore CI-DA. L'étude de la microstructure de la CCPN20 obtenue à partir du pigment 10100 met donc en évidence la formation de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  avec des teneurs variées en chrome au cours de la synthèse du pigment. L'étude de la couverte permet finalement d'apporter des informations sur le pigment lui-même. Elle met de plus en évidence la réactivité des grains de pigment composé de  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  qui évolue vers le pôle pur en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

### Lien avec la couleur

Les spectres optiques du pigment 10100, de la CCPN20 cuite sans palier et avec palier sont comparés sur la figure 3.15. Les spectres obtenus sont caractéristiques de  $\text{Cr}^{3+}$  dans l'eskolaïte  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Ce résultat concorde avec les analyses DRX : le chrome est majoritairement présent sous forme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dans les trois échantillons. Les positions des bandes ne changent pas suivant le traitement thermique appliqué ; la présence de la zone 4 de microstructure complexe et sa progressive disparition ont donc un impact mineur sur la couleur. L'épaisseur de la zone 2 variant entre 2 et 10  $\mu\text{m}$ , la spectroscopie UV-visible sera donc sensible uniquement à la périphérie riche en Cr mis en évidence au MEB. Une étude plus complète serait nécessaire afin de comprendre l'influence sur la couleur de la microstructure complexe de pigment 10100 par rapport à  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  seul.

L'intensité des bandes est plus importante sur le spectre de l'échantillon cuit pendant 15h (CCPN20 15h) que sur celui de l'échantillon cuit sans palier (CCPN20). Bien que les spectres aient été transformés par la relation de Kubelka-Munk, qui permet d'obtenir des spectres d'absorption approchés, il convient de discuter de l'intensité relative des bandes d'absorption avec précaution. En effet, l'allure des spectres en réflectance diffuse dépendent non seulement de la structure électronique du matériau mais également de paramètres extrinsèques liés à la morphologie et la taille des particules composant l'échantillon, à l'état de surface de l'échantillon et dans notre cas à l'épaisseur d'émail ou couverte déposée sur le support. Selon les spectres optiques, la couleur de l'échantillon cuit avec palier est plus foncée que celle de l'échantillon cuit sans palier. Cette observation se confirme d'après l'aspect des échantillons à l'œil nu (images sur la figure 3.15).

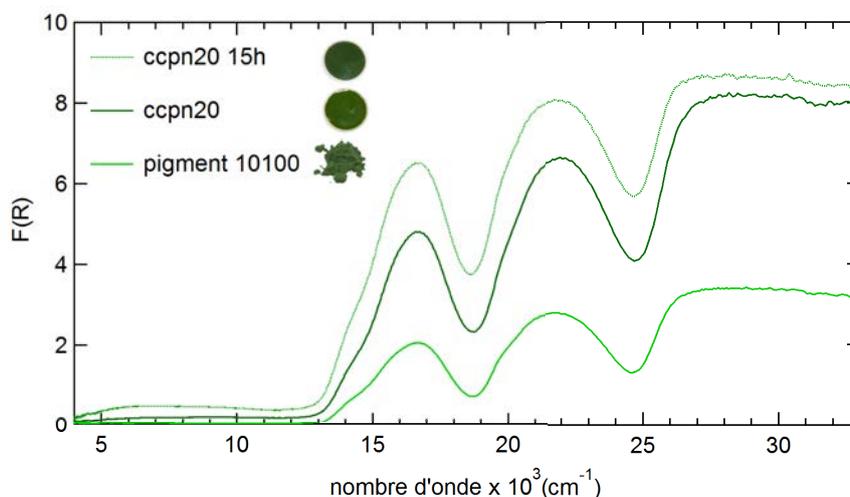


FIGURE 3.15 – Fonction de rémission calculée à partir des spectres en réflectance diffuse du pigment 10100 et des CCPN20 cuites selon le traitement thermique classique (CCPN20), et avec un palier de 15h (CCPN20 15h).

Les mêmes analyses ont été effectuées sur le pigment 10059 composé de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ , cuit dans le composant incolore CI-DN. D'après le tableau 3.4, la couleur rose du pigment 10059 se dégrade au cours de la cuisson de l'émail, qui devient verte. Ce changement de couleur s'explique par le même phénomène que celui mis en évidence sur les grains de la population 2 de la CCPN20. La migration progressive de l'aluminium à partir des cristaux de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  rose, conduit à la formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  vert. La figure 3.16 montre la lame FIB analysée en STEM, ainsi que les principaux éléments chimiques détectés. Le grain de pigment initial correspond à la phase majoritaire riche en Al,  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ , d'après la diffraction électronique b (figure 3.17). La diffusion de Al à partir du grain de pigment dans le composant incolore conduit à la formation de cristaux de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  d'environ 50 nm (a). La phase correspondant au pigment de départ non altéré est majoritaire, mais le coefficient d'absorption molaire de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  étant supérieur à celui de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ , la couverte apparaît verte.

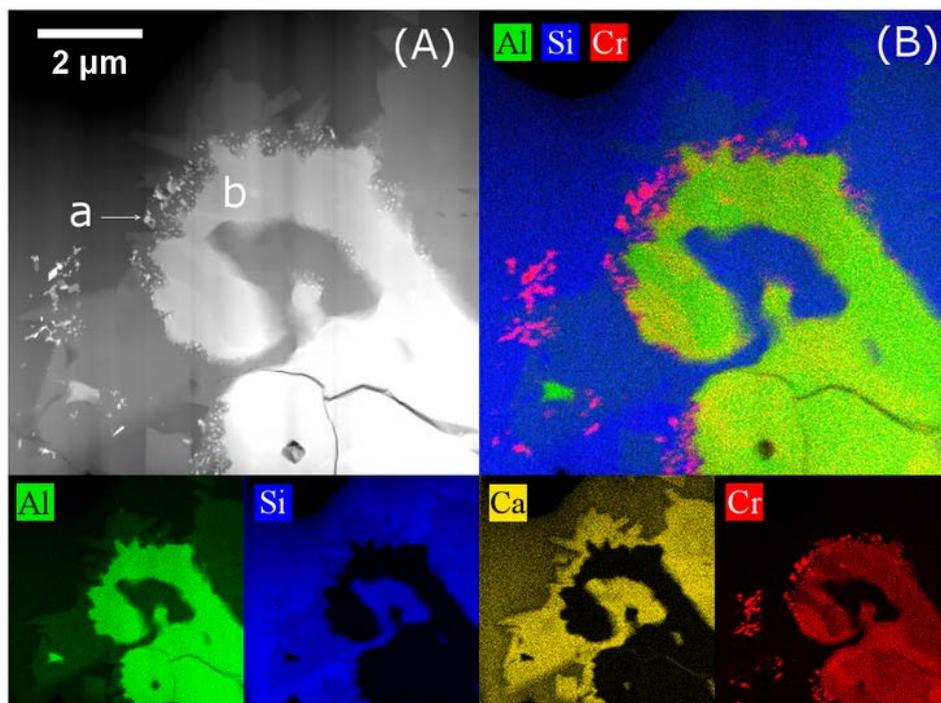


FIGURE 3.16 – (A) Image STEM d'une partie d'une lame FIB effectuée sur la CCPN composés du pigment 10059; (B) Cartographie EDX STEM, avec les principaux éléments chimiques détectés.

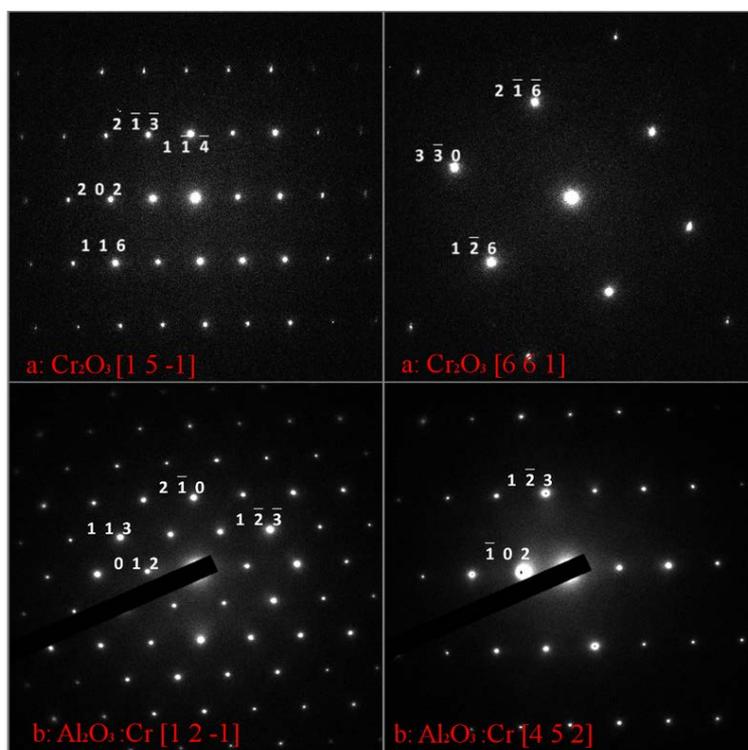


FIGURE 3.17 – Clichés de diffraction électronique des cristaux a, b (repérés figure 3.16) selon deux axes de zone différents.

### 3.3.3 Les couvertes composées de pigments riches en cassitérite et malayaïte.

L'aspect général de ces CCPN étant semblable à la CCPN19b au MEB, les clichés effectués sont placés en annexe B.

#### Cas du pigment 10081 composé de malayaïte

Le pigment 10081 entre dans la composition d'une CCPN réalisée à Sèvres, la CCPN4 appelée *Pink*. La figure 3.18 montre les diagrammes DRX de poudre du pigment 10081 et de la couverte CCPN4 correspondante. Le pigment 10081 est majoritairement composé de malayaïte  $\text{CaSnSiO}_5$  et cette phase se retrouve dans la couverte après cuisson. Du quartz et de la cassitérite sont également présents dans le pigment 10081. Le quartz présent dans la CCPN4 provient donc du pigment de départ et du composant incolore partiellement vitrifiée.

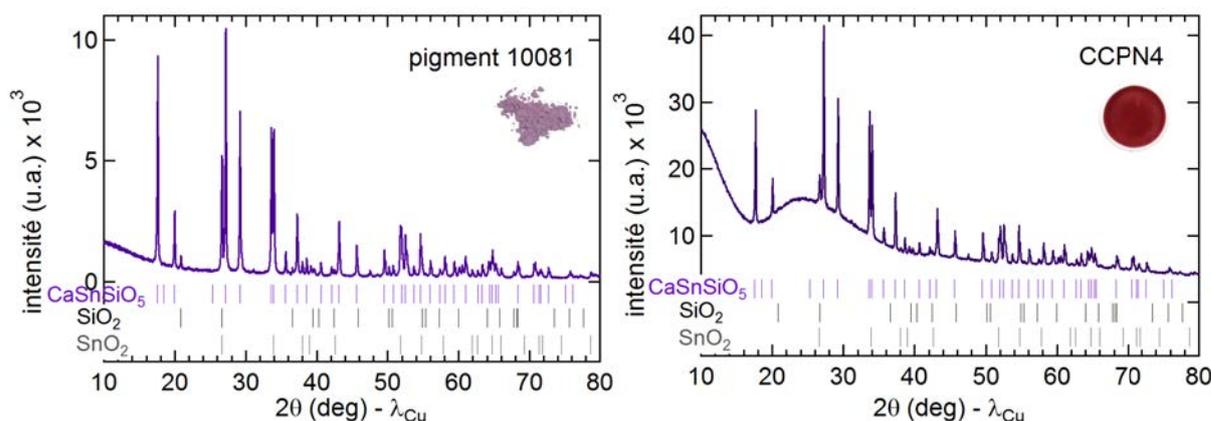


FIGURE 3.18 – Diagrammes DRX de poudre du pigment 10081, et de la CCPN4, avec les positions de Bragg des minéraux identifiés : malayaïte  $\text{CaSnSiO}_5$ , quartz  $\text{SiO}_2$ , et cassitérite  $\text{SnO}_2$ .

Les observations au MEB couplées à des analyses EDX montrent que le chrome est majoritairement présent dans des phases cristallisées, de même composition chimique que la malayaïte. Ces phases cristallisées ont une taille moyenne de  $2 \mu\text{m}$ ; un certain nombre sont dispersées de façon homogène dans l'émail, et d'autres se regroupent selon des agrégats d'environ  $30 \mu\text{m}$ . Aucune modification des bandes d'absorption du chrome n'est détectée par spectroscopie UV-visible entre le pigment 10081 et la CCPN4. D'après les mesures effectuées, ce pigment semble stable dans la couverte incolore de pâte dure nouvelle.

### Cas du pigment 10095 composé de cassitérite

La CCPN5 composée du pigment 10095 est également appelée *Pink* à la manufacture. Comme cela a été vu au chapitre 2, la présence de  $\text{Cr}^{6+}$  a été caractérisée dans ce pigment. Le  $\text{Cr}^{6+}$  a été séparé par plusieurs lavages successifs, le pigment résultant de ce processus étant appelé 10095 *lavé*. La figure 3.19 permet de comparer les spectres UV-visible des pigments 10095 et 10095 *lavé*, aux spectres des CCPN élaborées avec les deux types de pigments, appelées CCPN5 et CCPN5*lavé* respectivement. Tout d'abord, la bande caractéristique du  $\text{Cr}^{6+}$  à  $27500 \text{ cm}^{-1}$  dans le pigment 10095 est absente du spectre de la CCPN5. Le  $\text{Cr}^{6+}$  s'est donc réduit au cours de la cuisson de la couverte. De plus, les spectres d'absorption du chrome dans les deux types de CCPN sont proches. En les comparant aux spectres des pigments de départ, nous pouvons constater que les bandes d'absorption du chrome sont profondément modifiées, attestant d'une modification de l'environnement local du chrome.

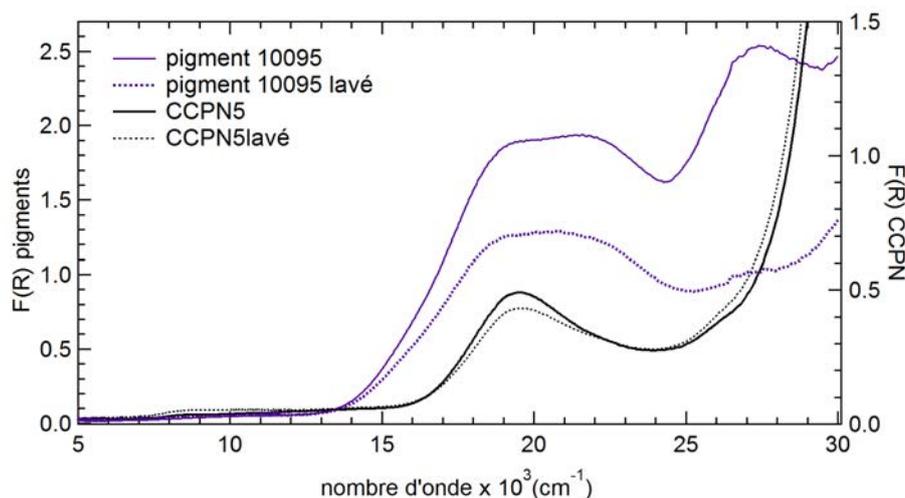


FIGURE 3.19 – Fonction de rémission calculée à partir des spectres en réflectance diffuse des pigments 10095 et 10095 lavé et des CCPN5 et CCPN5lavé.

La figure 3.20 compare le diagramme DRX du pigment 10095 avec celui de la CCPN5 composée de ce pigment. La cassitérite  $\text{SnO}_2$  est présente dans les deux échantillons, cependant la phase  $\text{CaSnO}_3$  présente dans le pigment 10095 disparaît au profit de la phase  $\text{CaSnSiO}_5$  après cuisson de l'émail. Des observations au MEB couplées à des analyses EDX montrent que le chrome reste dans les phases cristallisées présentes dans la couverte. Le chrome pouvant s'insérer dans la malaïtaïte, ces modifications de phases expliquent les modifications d'environnement du chrome mis en évidence par spectroscopie UV-visible et l'allure des spectres. Le mécanisme de modification de phase n'a pas été étudié plus amplement car la couleur du pigment de départ n'est cependant pas profondément modifiée dans la couverte après cuisson.

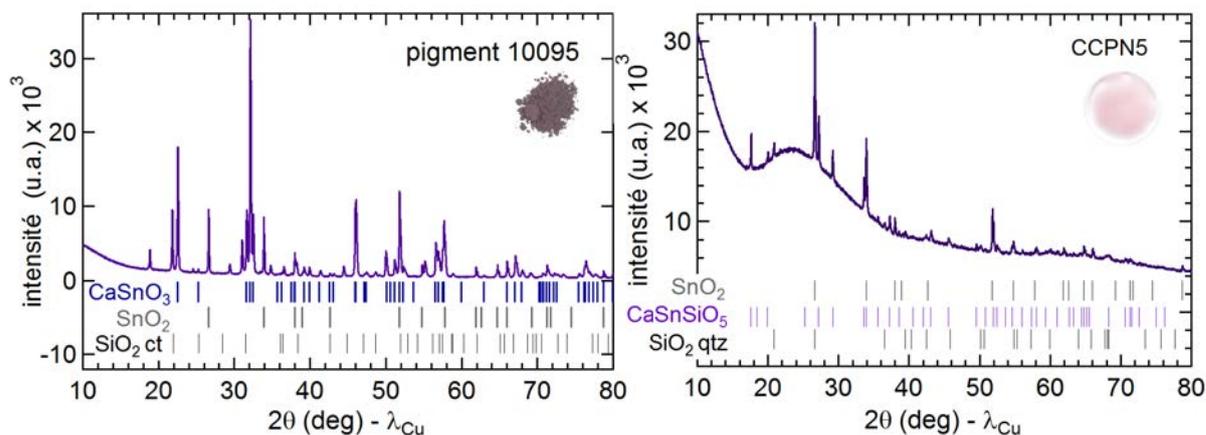


FIGURE 3.20 – Diagrammes DRX de poudre du pigment 10095 et de la CCPN5, avec les positions de Bragg des minéraux identifiés :  $\text{CaSnO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CaSnSiO}_5$ ,  $\text{SiO}_2$  quartz et  $\text{SiO}_2$  cristobalite.

### 3.4 Bilan : Caractéristiques communes des couvertes colorées

L'étude de ces premiers cas permet de distinguer quelques caractéristiques communes des couvertes colorées de pâte nouvelle.

#### 3.4.1 Vitrification du composant incolore

Le composant incolore (CI-DN) se vitrifie au cours du traitement thermique appliqué aux CCPN. Cela se traduit à l'échelle macroscopique par des décors brillants et permet de fixer le décor sur la porcelaine. Le composant incolore sans pigment a été étudiée par DRX *in situ*. L'échantillon a été préparé en peignant simplement CI-DN sur le support en porcelaine, sans aucun pigment. La montée en température appliquée est la même que celle d'une cuisson classique de CCPN. Néanmoins, le four Anton-Paar monté sur la DRX ne montant qu'à  $1175^\circ\text{C}$ , le traitement thermique a été arrêté à cette température et nous avons appliqué un plateau de 1h30. Les diffractogrammes ont été acquis à température ambiante, puis de  $600^\circ\text{C}$  à  $900^\circ\text{C}$  tous les  $50^\circ\text{C}$ , puis tous les  $25^\circ\text{C}$  jusqu'à  $1175^\circ\text{C}$ . Une dernière mesure a été effectuée après retour à température ambiante. Au cours de la cuisson (figure 3.21 (A)), les pics caractéristiques du feldspath, du quartz, de la craie et du kaolin diminuent progressivement en intensité, traduisant la vitrification de CI-DN. Le fond diffus apparaît sur les encarts B à E correspondant aux quatre derniers diffractogrammes acquis. Le fond diffus dû à la formation de l'amorphe apparaît nettement à partir de  $1150^\circ\text{C}$ . A la fin de la cuisson, seul un peu de quartz résiduel persiste. Deux phases intermédiaires sont détectées :  $\text{CaO}$  correspondant à la décarbonatation de la craie  $\text{CaCO}_3$  à partir de  $700^\circ\text{C}$ , et une autre phase qui correspond à de la wollastonite  $\text{CaSiO}_3$ .

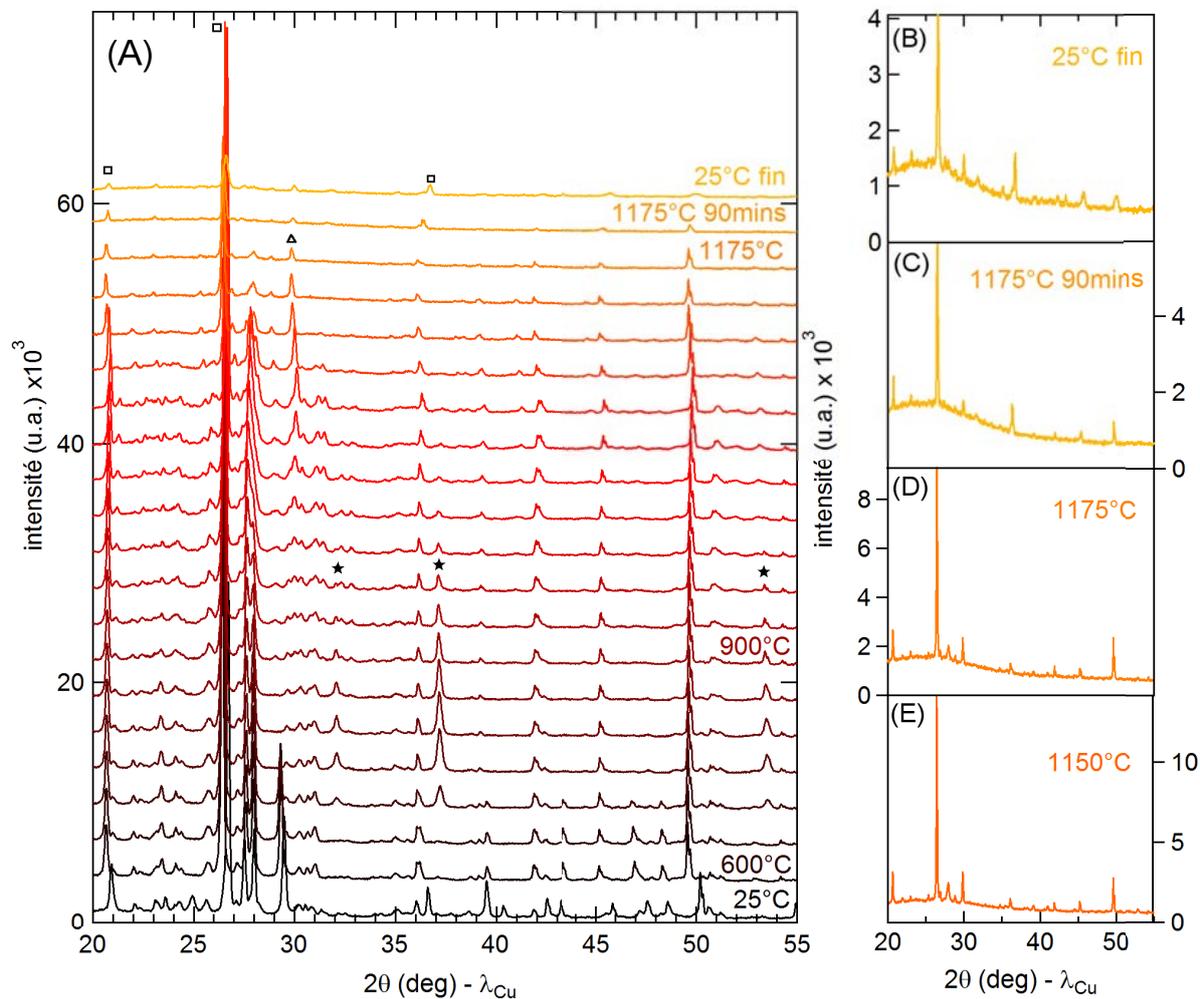


FIGURE 3.21 – Mesures DRX *in-situ* sur le composant incolore à 25°C, puis de 600°C à 900°C tous les 50°C et tous les 25°C jusqu'à 1175°C. Les étoiles, triangles et carrés correspondent respectivement aux pics de CaO, CaSiO<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub> (quartz).

La couverte incolore (après cuisson) a été analysée par micro-sonde électronique afin de déterminer sa composition chimique. Le mode de préparation de l'échantillon est le même que pour les observations au MEB. La couverte incolore étant hétérogène, ce qui est dû à la présence de grains de quartz, 90 mesures ont été réalisées afin de moyenner la composition. Le tableau 3.6 donne les compositions obtenues en pourcentage molaire pour l'intégralité de la couverte d'une part, et pour seulement la partie amorphe d'autre part. Le verre formé est majoritairement composé d'oxydes de silicium, d'aluminium et de calcium. Le verre peut donc être assimilé à un aluminosilicate de calcium. La composition se situe d'ailleurs bien

dans le domaine de vitrification du ternaire  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  [66, 67].

TABLE 3.6 – Compositions chimiques moyennes en pourcentage molaire obtenues par micro-sonde électronique de la couverte incolore après cuisson et de la partie amorphe. Les écarts types sont également donnés.

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{FeO}$
couverte incolore totale	75.5	9.04	10.82	3.11	1.24	0.14	0.12
écart-type	6.87	5.06	3.60	1.00	0.27	0.03	0.07
partie amorphe	74.6	9.05	11.59	3.24	1.30	0.14	0.12
écart-type	3.44	2.99	2.80	0.65	0.14	0.03	0.07

Un paramètre important pour ce type de verre est la compensation de charge des tétraèdres  $\text{AlO}_4$  par les alcalins (A) et les alcalino-terreux (AT). La peraluminosité d'un échantillon est défini selon le rapport suivant :

$$p.a = \frac{n_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{n_{\text{Na}_2\text{O}+\text{MgO}+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}}} \quad (3.1)$$

où  $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  et  $n_{\text{Na}_2\text{O}+\text{MgO}+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}}$  sont les quantités (en mole) respectivement d'alumine et d'oxyde d'alcalins (A) et alcalino-terreux (AT) dans l'échantillon. Si  $p.a$  est en dessous de 1, le verre a un excès de A et AT par rapport à  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et est dit peralcalin. Si  $p.a$  est au-dessus de 1, le verre présente un excès d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  par rapport à A et AT et est dit peralumineux. D'après les données de micro-sonde, la peraluminosité de la partie amorphe de la couverte incolore est de 0.56 est le verre est donc peralcalin. Avant cuisson sur porcelaine, la per-aluminosité de la couverte incolore est de 0.50 (calculée à partir du tableau 3.2). La per-aluminosité de la couverte incolore augmente donc légèrement au cours de la cuisson sur porcelaine. Ceci est interprété par un échange d'ions entre le tesson de porcelaine et le composant incolore au cours de la cuisson. L'importance de ce paramètre sera discutée plus amplement dans le chapitre 5.

Lors de la cuisson de l'émail, l'amorphe apparaissant à partir de  $1150^\circ\text{C}$  peut donc être considéré comme un silicate fondu. Les interactions entre les minéraux chromifères et les silicates fondus intéressent de nombreux domaines. En géologie, l'étude de ces interactions permet de comprendre la formation de minéraux dans les magmas basaltiques [68, 69, 70]. La réactivité des minéraux composés de chrome dans les milieux verres fondus est également d'un intérêt majeur pour répondre à des problématiques industrielles [71, 72, 73] : en effet, une grande partie des pièces au contact du verre fondu, lors de sa mise en forme, sont composées d'alliages pouvant contenir jusqu'à 30% de chrome. Une couche protectrice d'eskolaïte  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se formant à l'interface alliage/verre fondu, la durabilité des alliages est donc liée à la durabilité chimique de cette couche. De nombreux modèles ont été proposés pour rendre compte des réactions chimiques, en terme d'acido-basicité et redox, ayant lieu dans le verre fondu au contact de minéraux chromifères [74, 75, 71]. Les études s'attachent à déterminer

la spéciation du chrome dissous dans le verre. Celle-ci dépend notamment de la fugacité de l'oxygène, de la composition du silicate et de la température. Cependant, toutes les études montrent que la solubilité du chrome dans les verres est relativement faible. Par exemple, dans des verres de type  $\text{Na}_2\text{O-CaO-}x\text{SiO}_2$  ( $x$  entre 3 et 7), la solubilité de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est inférieure à 0.3 at.% [76]. Dans le cas des CCPN, compte-tenu de la teneur élevée en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dans les pigments (entre 2 et 100 at.%) et la concentration en pigment dans le verre (entre 10 et 60 mas.%), la quantité de chrome dissous dans le silicate fondu doit vraisemblablement rester faible et jouer un rôle mineur sur la couleur de l'échantillon. En effet, la présence de chrome dans le silicate n'a été détectée ni par analyses EDX au MEB et au MET, ni par  $\mu$ -XANES. Dans les exemples de CCPN décrits ici, le chrome à l'origine de la couleur n'est pas dilué dans le verre, mais reste majoritairement sous forme cristalline. Le chrome est d'ailleurs un agent favorisant la nucléation dans les verres [77].

### 3.4.2 Présence de phases cristallisées incluses dans le verre

Dans la matrice vitreuse incolore, des grains cristallins sont présents. Certains correspondent à du quartz  $\text{SiO}_2$  qui n'a pas fondu au cours de la vitrification du composant incolore. En ce qui concerne les autres grains majoritaires, ils correspondent à des phases composées de chrome. Des analyses DRX *in-situ* ont montré que ces grains proviennent des grains de pigments initiaux, intacts ou partiellement altérés, et non d'une recristallisation au cours du refroidissement de l'émail.

La composition chimique des grains cristallisés dans les CCPN4 et CCPN19b est la même que la phase majoritaire identifiée dans le pigment de départ. Dans le cas de la CCPN20 composé du pigment 10100 riche en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , le traitement thermique appliqué à l'émail conduit à la formation d'une interface composée de grains de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  inclus dans la matrice vitreuse. Cette interface est le résultat de la migration de l'aluminium à partir du grain de pigment dans le composant amorphe. Ainsi, bien que le chrome reste majoritairement dans les phases cristallisées, des réactions peuvent avoir lieu entre les grains de pigment et le silicate fondu, sans impact majeur sur la couleur dans le cas des CCPN20 et CCPN5. La couleur provient donc essentiellement de ces grains cristallisés issus du pigment de départ (intacts ou partiellement altérés).

La couleur de l'émail dépend de la distribution en taille des cristaux composés de chrome [78]. La taille des cristaux observés au MEB dans les différentes couvertes varie fortement, entre moins de 1  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$ . Elle résulte de trois étapes : (i) de la synthèse du pigment par la méthode des flux, (ii) de l'étape de broyage et (iii) d'éventuelles réactions avec le silicate fondu. Le broyage des pigments au laboratoire de la manufacture est optimisé pour obtenir un émail avec la couleur désirée, soit pour se conformer à une ancienne masse de pigment, soit pour mettre au point une nouvelle couleur. Des nuances de la saturation de la couleur peuvent être observées suivant le broyage. Il s'agit essentiellement d'une méthode

empirique et les échantillons sont comparés à l'œil nu ou au microscope optique. Dans la littérature, il n'existe que très peu d'études systématiques de l'influence de la distribution en taille des grains de pigments sur la couleur de l'émail résultant [78, 79, 80]; elles s'attachent à prédire la couleur d'un émail à partir de la quantité de pigments introduit et la taille des particules afin de simplifier la formulation des émaux. Cette problématique est complexe car la réflectance, donc la couleur des émaux, ne dépend pas seulement de la taille des grains de pigments, mais également de l'indice de réflexion du pigment et de la matrice vitreuse. Des études ont également été réalisées sur la synthèse de pigments de tailles inférieures à 50 nm afin d'améliorer la performance colorante de pigments usuellement synthétisés avec des grains de tailles micrométrique [81, 82, 83]. Dans le cadre de cette étude, il convient donc de préparer les émaux selon le même mode opératoire (temps de broyage), afin de travailler avec des émaux composés de grains de pigment de taille comparable.

### 3.5 Conclusion et choix d'un système à étudier

Une palette de couleur\* a été choisie dans ce chapitre, les couvertes colorées de pâte dure nouvelle ou CCPN, afin d'étudier le comportement des pigments sélectionnés au chapitre 2 dans ce type de décor. L'étude de quatre cas a permis de déterminer la micro-structure des couvertes et de définir les caractéristiques communes aux CCPN : apparition d'un amorphe provenant essentiellement de la vitrification du composant incolore, présence de phases cristallisées, et localisation du chrome majoritairement dans les phases cristallisées. Pour les cas des CCPN19b, 20, 4 et 5, bien que certaines réactions entre les grains de pigment et le composant incolore ont été mises en évidence, la couleur entre le pigment de départ et la couverture résultante est faiblement modifiée. Ceci est dû à la persistance des phases cristallisées au Cr. Cette étude a également permis de mettre en place une méthodologie d'analyse des émaux à plusieurs échelles, afin de sonder la micro-structure des échantillons (MEB et MET) et l'environnement local du Cr (spectroscopies optique, XANES résolu spatialement).

Dans le cas des pigments composés de spinelles, la couleur du pigment de départ n'est pas préservée dans la couverture après cuisson. Par exemple, pour les pigments roses riches en gahnite dopée au Cr ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ ), la couverture devient marron après cuisson. Ce cas est particulièrement intéressant car l'altération de la couleur rose du pigment n'apparaît pas dans certaines couvertes : en effet, ce type de pigment est utilisé pour obtenir des couleurs roses dans les couvertes colorées de pâte dure ancienne par exemple (tableau 3.1), pourtant cuites à plus haute température. Les spinelles entrant dans la composition de plus de la moitié des pigments de Sèvres, nous nous sommes par la suite intéressés plus en détail à cette famille, afin de suivre l'environnement du Cr du pigment de départ (chapitre 4) à l'émail après cuisson (chapitre 5).



## Chapitre 4

# Le chrome dans les solutions solides de spinelles

Avant d'étudier le changement de couleur apparaissant lors de la cuisson des CCPN élaborées à partir d'un pigment riche en  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ , l'étude complète de la solution solide apparaît nécessaire. L'objectif est de faire un lien entre l'environnement structural du chrome et la couleur des échantillons.

La première partie du chapitre est consacrée à l'étude de la solution solide gahnite-zincochromite  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ - $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . Elle fait l'objet d'un article, publié dans *Physics and Chemistry of Minerals* [84] et disponible en annexe C. La deuxième partie présente la méthodologie appliquée dans la suite du manuscrit pour calculer la teneur en chrome dans un échantillon complexe composé d'une solution solide de spinelle. La troisième partie se consacre à l'étude plus approfondie des quatre pigments de la manufacture composés de  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ , par comparaison avec les références précédemment étudiées.

### 4.1 Propriétés spectroscopiques du $\text{Cr}^{3+}$ dans la solution solide $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$

#### 4.1.1 Introduction : choix du système étudié

Les spinelles naturels sont trouvés dans différents types de roches, du manteau supérieur terrestre à la croûte [85, 86, 87], et sont considérés comme d'importants indicateurs pétrogénétiques. Un nombre considérable de spinelles composés de chrome existe et joue un rôle important lors de la cristallisation fractionnée d'un magma. Par exemple, la présence de Cr augmente la stabilité de la phase spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [88, 89].

De plus, grâce à leurs propriétés mécaniques, optiques et magnétiques, les spinelles ont une importance technologique majeure en tant que matériaux catalytiques, réfractaires, ou encore

colorants [90]. Parmi ces propriétés, la grande variété de couleur des spinelles a été largement étudiée par l'addition de divers chromophores (principalement des éléments de transitions). C'est pourquoi la structure spinelle est commune à une grande partie des pigments utilisés dans le domaine des céramiques [91, 90].

Récemment, plusieurs études se sont focalisées sur la solution solide gahnite-zincochromite  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ , en raison de son changement de couleur de rose à vert selon la teneur en Cr [16, 90, 92]. Afin de comprendre l'évolution de la couleur le long de la solution solide, il est nécessaire de connaître l'environnement local du cation chromophore.

Dans les spinelles composés de chrome, des variations de couleurs apparaissent alors que le chrome est au degré d'oxydation +III et en environnement octaédrique. La modification de couleur est liée à la substitution de  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Cr}^{3+}$ . Le rayon ionique de  $\text{Cr}^{3+}$  (0.615 Å) étant plus grand que celui d' $\text{Al}^{3+}$  (0.535 Å), la substitution d'un élément par l'autre implique des modifications de structure. L'objet de cette partie est d'une part d'explorer les modifications sur les spectres UV-visible et XANES de l'augmentation de la teneur en Cr dans la solution solide  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ . Il s'agit d'autre part d'interpréter les structures dans les spectres XANES en utilisant des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour *Density Functionnal Theory*).

#### 4.1.2 Méthodes expérimentales et outils théoriques

##### Échantillons et caractérisations

Onze échantillons ont été synthétisés le long de la solution solide  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  avec  $x$  pris de 0 à 2 par pas de 0.2. Pour cela, les deux pôles purs ont tout d'abord été synthétisés, i.e.  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ .  $\text{ZnO}$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ont été pesés selon les proportions stœchiométriques, mélangés, broyés dans un mortier en agate et calcinés dans un creuset en platine à 1400°C pendant 20h. Ensuite, en utilisant la même procédure, neuf composés dans la solution solide  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  avec  $x$  de 0.2 à 1.8 ont été synthétisés à partir des deux pôles purs.

Les poudres synthétisées  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ont été caractérisées par diffraction des rayons X, spectroscopie d'absorption optique, et spectroscopie XANES au seuil K du Cr. Les mesures XANES ont été effectuées sur la ligne ID21 à l'ESRF. Les détails expérimentaux peuvent être trouvés en annexe A.

##### Principe du calcul DFT et des spectres XANES au seuil K du Cr

Afin de comprendre les spectres expérimentaux XANES au seuil K du Cr obtenus sur poudre, nous nous sommes concentrés sur deux composés et nous avons calculé leur spectre XANES respectif. Le premier calcul a été réalisé sur un composé dilué en Cr, de composition

$\text{ZnAl}_{1.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_4$ , qui est utilisé pour interpréter l'origine des transitions dans l'échantillon le plus dilué,  $\text{ZnAl}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ . Le deuxième calcul a été réalisé pour le terme pur en Cr,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . Dans un premier temps, la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée pour obtenir un modèle structural des deux composés à partir de calculs de minimisation d'énergie. Les calculs ont été effectués avec le code PWscf [93]. Dans un second temps, les calculs de spectres XANES au seuil K du Cr ont été menés avec le code XSpectra [94, 95]. Les deux codes sont inclus dans la série de codes QUANTUM ESPRESSO. Les calculs ont été effectués par Emese Rozsályi au cours d'un échange entre le Wigner Research Centre for Physics (Budapest, Hongrie) et l'IMPMC.

La DFT est communément utilisée en physique de la matière condensée et en chimie quantique pour déterminer les propriétés électroniques des solides en calculant leur état fondamental. Afin de déterminer ces propriétés, l'équation de Schrödinger  $H\psi = E\psi$  doit être résolue,  $H$  étant l'Hamiltonien du système et  $\psi(r_1, \dots, r_N)$  la fonction d'onde multiélectronique.  $H$  est la somme de l'énergie cinétique, d'un potentiel externe comprenant l'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux et d'un potentiel d'interaction entre les électrons. La résolution de l'équation de Schrödinger n'est pas possible de façon exacte car elle est trop complexe. La DFT consiste à reformuler le problème en résolvant l'équation avec la densité électronique  $n(r)$  plutôt que les fonctions d'onde individuelles. L'énergie totale du système est minimisée, ce qui donne la densité électronique de l'état fondamental. Il s'agit d'une méthode *ab-initio* car elle ne repose pas sur des paramètres ajustables. Le grand avantage est qu'au lieu de résoudre l'équation de Schrödinger avec  $\psi(r_1, \dots, r_N)$  dépendant de  $3N$  variables, il est maintenant possible de la résoudre avec  $n(r)$  qui ne dépend que de trois variables spatiales. Les structures de départ sont  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , obtenues par un calcul de minimisation d'énergie : les paramètres de maille ont été fixés à leurs valeurs expérimentales déterminées par affinement Rietveld, alors que les positions atomiques peuvent varier afin de minimiser l'énergie totale du système et les forces interatomiques. La maille cubique contient 56 atomes : 8 Zn, 32 O et respectivement 16 Al ou 16 Cr. Pour le composé dilué, une impureté de chrome est ensuite ajoutée à la structure  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  en remplaçant un atome d'Al par un atome de Cr. La composition avec l'impureté est donc  $\text{ZnAl}_{1.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_4$ . L'ensemble des positions atomiques est de nouveau relaxé. Après relaxation, le site du Cr présente toujours une symétrie  $D_{3d}$ .

Les spectres XANES au seuil K du Cr sont ensuite calculés. La section efficace d'absorption des rayons X selon une approche DFT s'exprime par la "règle d'or" :

$$\sigma(\hbar\omega) = 4\pi^2\alpha\hbar\omega \sum_{i,f} | \langle \psi_f | \hat{O} | \psi_i \rangle |^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (4.1)$$

où  $\hbar\omega$  est l'énergie des photons incidents,  $\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0\hbar.c$  est la constante de structure fine,  $\hat{O}$  l'opérateur de transition entre les états initiaux  $|\psi_i\rangle$  (d'énergie  $E_i$ ) et  $|\psi_f\rangle$  (d'énergie  $E_f$ ) et  $\delta$  assure la conservation de l'énergie.  $\hat{O}$  peut être considéré comme la somme d'un terme dipole électrique (noté E1) et d'un terme quadrupole électrique (noté E2), respectivement  $\hat{O}_{dip} = \hat{e}.\vec{r}$

et  $\hat{O}_{quad} = \frac{i}{2}(\hat{\epsilon} \cdot \vec{r})(\vec{k} \cdot \vec{r})$  avec  $\hat{\epsilon}$  le vecteur polarisation et  $\vec{k}$  le vecteur d'onde du photon incident. Si les échantillons sont non magnétiques et si la polarisation du rayonnement incident est linéaire, la section efficace totale est la somme des sections efficaces d'absorption dipolaire et quadrupolaire, en l'absence de couplage entre les termes dipole électrique et quadrupole électrique. La densité de charge est tout d'abord calculée de façon autocohérente sur les deux systèmes, avec un trou de coeur  $1s$  sur l'atome de Cr en impureté dans  $\text{ZnAl}_{1.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_4$  et un trou de coeur  $1s$  sur un des atomes de Cr parmi les 16 dans  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . La section efficace d'absorption est ensuite calculée pour un opérateur de transition dipolaire (E1) ou quadrupolaire (E2) électrique. Les sections efficaces d'absorption quadrupolaires dépendent de l'orientation du cristal. Afin de reproduire un spectre isotrope d'échantillon sous forme de poudre, j'ai combiné les sections efficaces d'absorption quadrupolaires selon trois contributions déterminées par Juhin et al. [96]. Afin de prendre en compte la durée de vie du trou de coeur  $1s$ , les spectres obtenus sont convolués par une fonction dépendant de l'énergie donnée par Bordage et al. [97]. Enfin, les densités d'états locales et partielles  $p$  et  $d$  (LPDOS pour *Local and Partial Density Of States*) projetées sur différents atomes (Cr absorbeur, Cr 1er voisin, O 1er voisin) sont calculées sur le système ayant le trou de cœur. J'ai tracé les différentes LPDOS afin d'interpréter l'origine des transitions au niveau du pré-seuil.

### 4.1.3 Caractérisation par diffraction des rayons X

Les diagrammes DRX des différents échantillons montrent qu'ils sont composés d'une seule phase spinelle. Les résultats des affinements Rietveld sont résumés dans le tableau 4.1. La figure 4.1 montre un exemple d'affinement de structure obtenu sur l'échantillon  $\text{ZnAl}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_4$ . Nous avons tracé le paramètre de maille  $a$  en fonction de la teneur en Cr  $x$  pour la série d'échantillons (figure 4.2). Une augmentation graduelle du paramètre de maille est observée lorsque Cr se substitue à Al. Une régression linéaire montre que la solution solide obéit à la loi de Vegard selon l'équation suivante :

$$a(\text{\AA}) = 0.1215x + 8.086(\text{\AA}) \quad (4.2)$$

Cela est un bon accord avec la littérature [90, 92], mais sur un plus large domaine de compositions. Cette variation du paramètre de maille est corrélée à la distance moyenne (Cr,Al)-O, même si la distance Zn-O varie également [92, 98]. Cela provient de la différence de rayon ionique entre  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$ . La distance  $\langle \text{M} - \text{O} \rangle$  du tableau 4.1 correspond à la valeur moyenne des distances Al-O et Cr-O. La figure 4.2 peut être considérée comme une droite de référence, qui peut être utilisée pour déterminer la concentration en chrome dans un composé de type  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  grâce à la valeur de son paramètre de maille. Cette droite de référence sera d'ailleurs utilisée tout au long du chapitre suivant.

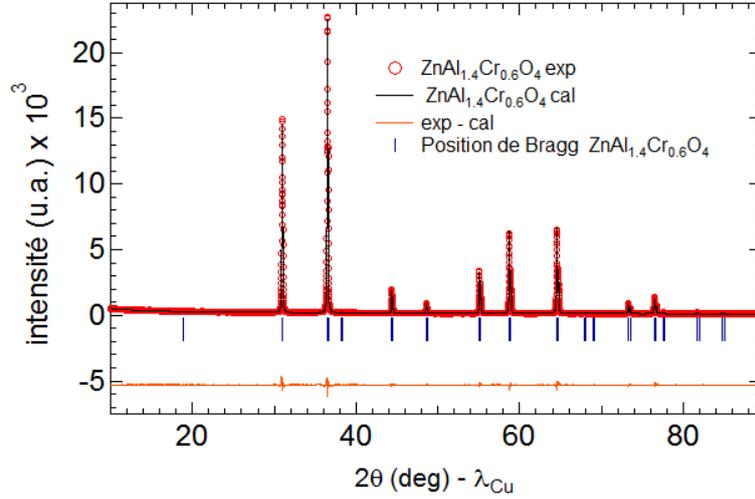


FIGURE 4.1 – Affinement Rietveld de l'échantillon  $\text{ZnAl}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_4$ . Les points rouges sont les intensités observées, le trait noir est l'intensité calculée. Les marqueurs bleus verticaux sont les positions de Bragg dans le groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  et la courbe orange est la différence entre les intensités calculées et observées.  $R_{Bragg}=2.17\%$  et  $\chi^2=3.414$  pour cet échantillon.

TABLE 4.1 – Données cristallographiques obtenues par affinement Rietveld. Le groupe d'espace de tous les échantillons est  $Fd\bar{3}m$ .  $\langle M - O \rangle$  est la moyenne des distances Al-O ou Cr-O,  $u$  est la position des oxygènes, et  $a$  le paramètre de maille. L'écart type sur le dernier chiffre est entre parenthèses.

Échantillon	$\langle M - O \rangle$ (Å)	$u$	$a$ (Å)
$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$	1.9092(9)	0.26472(11)	8.08301(3)
$\text{ZnAl}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$	1.9202(11)	0.26406(13)	8.10997(3)
$\text{ZnAl}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$	1.9296(15)	0.26364(18)	8.13658(3)
$\text{ZnAl}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_4$	1.9333(13)	0.26392(16)	8.16072(3)
$\text{ZnAl}_{1.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_4$	1.9420(16)	0.2635(2)	8.18459(3)
$\text{ZnAl}_{1.0}\text{Cr}_{1.0}\text{O}_4$	1.9506(16)	0.2631(2)	8.20896(3)
$\text{ZnAl}_{0.8}\text{Cr}_{1.2}\text{O}_4$	1.9577(16)	0.26292(19)	8.23317(3)
$\text{ZnAl}_{0.6}\text{Cr}_{1.4}\text{O}_4$	1.9590(17)	0.2635(2)	8.25644(4)
$\text{ZnAl}_{0.4}\text{Cr}_{1.6}\text{O}_4$	1.9706(17)	0.2627(2)	8.28056(4)
$\text{ZnAl}_{0.2}\text{Cr}_{1.8}\text{O}_4$	1.9746(16)	0.26297(19)	8.30589(3)
$\text{ZnCr}_2\text{O}_4$	1.9923(13)	0.26126(16)	8.32661(1)

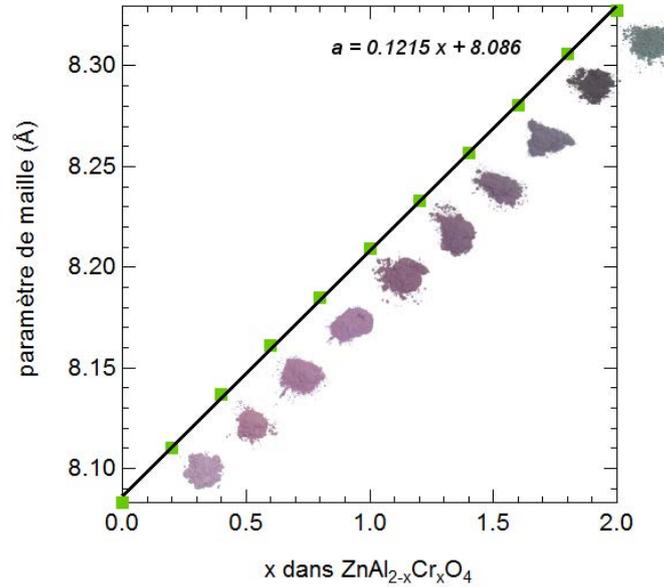


FIGURE 4.2 – En vert, variation du paramètre de maille cubique  $a$  de  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  calculé par affinement Rietveld en fonction de  $x$  ; en noir la régression linéaire ; pour chaque composition, une photographie de la poudre se trouve sur la droite, sauf pour  $x=0$  ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) qui est incolore.

#### 4.1.4 Spectroscopie optique

La couleur des échantillons varie avec le teneur  $x$  en chrome (figure 4.2). L'introduction de quelques ppm de chrome dans la gahnite incolore ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) donne une coloration rose au matériau. Cette couleur s'intensifie avec  $x$ . A partir de  $x=1.0$ , une nuance marron apparaît, qui s'intensifie jusqu'à  $x=1.6$ . La poudre à  $x=1.8$  est marron-vert et la zincochromite ( $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ) est verte. Ce changement de couleur de rose à vert a également été observé sur les solutions solides  $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  [32],  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  [46] et  $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Si}_3\text{O}_{12}$  [33].

La figure 4.3 montre les fonctions de rémission  $F(\rho_\infty)$  calculées à partir des spectres de réflectance diffuse des dix échantillons appartenant à  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ . L'intensité générale des deux échantillons les plus concentrés ( $x=1.8$  and  $x=2$ ) est plus faible que celle des autres échantillons. Bien que le mode de préparation des échantillons soit le même, ces deux poudres ont en moyenne une taille de particules plus faible que les autres échantillons. Les mesures en réflectance diffuse dépendant fortement de la granulométrie de la poudre, cette différence de taille se répercute sur l'intensité globale des spectres. Les spectres sont caractérisés par deux bandes principales d'absorption, typiques du chrome trivalent  $\text{Cr}^{3+}$  en symétrie octaédrique. Leur position varie avec la teneur en chrome, de  $18600$  à  $17500 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ) et de  $25200$  à  $24000 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) environ. Le décalage en énergie est lié à la diminution du paramètre de champ cristallin le long de la solution solide. En considérant, en première approximation,

que le groupe ponctuel du site du chrome est  $O_h$ , les deux pics principaux correspondent aux transitions  $d-d$  permises de spin entre le niveau  ${}^4A_{2g}$  et les niveaux  ${}^4T_{2g}$  ( $\nu_1$ ) et  ${}^4T_{1g}$  ( $\nu_2$ ) respectivement. Les spectres sont également caractérisés par deux bandes d'intensité plus faibles à environ  $15000$  et  $29500\text{ cm}^{-1}$ . Elles sont attribuées aux transitions interdites de spin du niveau  ${}^4A_{2g}$  aux niveaux  ${}^2T_{1g}$  et  ${}^2A_{1g}$ . Les bandes d'absorption principales  $\nu_1$  and  $\nu_2$  présentent un épaulement à plus faible nombre d'onde, particulièrement visible sur  $\nu_2$ . Cela est dû à la distorsion de l'octaèdre  $\text{CrO}_6$ . En effet, à cause du déplacement des atomes d'oxygène dans la direction  $[111]$ , la symétrie octaédrique autour de  $\text{Cr}^{3+}$  dans le spinelle s'abaisse de  $O_h$  à  $D_{3d}$ . Cela crée une séparation des niveaux d'énergie  ${}^4T_{1g}$  et  ${}^4T_{2g}$  en deux niveaux chacun [99, 100]. En accord avec la littérature, les deux bandes les plus intenses peuvent être attribuées aux transitions permises de spin  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4E_g$  et  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4A_{1g}$  pour  $\nu_1$ , et à  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4E_g$  et  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  pour  $\nu_2$ .

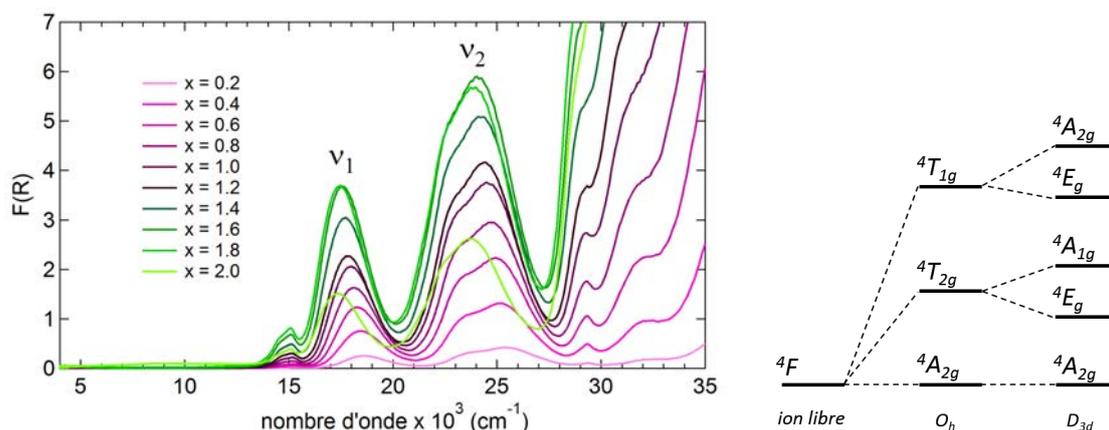


FIGURE 4.3 – (Gauche) Fonctions de rémission calculées à partir des spectres de réflectance diffuse des échantillons  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  avec  $x$  entre 0.2 et 2. (Droite) Levées de dégénérescence des niveaux électroniques pour  $\text{Cr}^{3+}$  en symétrie  $O_h$  et  $D_{3d}$  (paramètres de champ cristallin arbitraires).

La colorimétrie a été utilisée afin de suivre l'évolution de la couleur des poudres en fonction de la teneur en chrome. Les coordonnées  $L^*a^*b^*$  et  $x,y$  utilisées ici ont été calculées à partir des spectres en réflectance diffuse (les calculs peuvent être trouvés en annexe A). Dans l'espace de couleur  $L^*a^*b^*$ ,  $L^*$  représente la luminosité de la couleur, variant entre 0 (noir) et 100 (blanc);  $a^*$  la composante verte rouge, variant des valeurs négatives (vertes) aux valeurs positives (rouges); et  $b^*$  est la composante bleu-jaune variant des valeurs négatives (bleues) aux valeurs positives (jaunes). Les coordonnées  $x,y$  se placent quant à elles dans un diagramme de chromaticité tracé pour une valeur de  $Y$  constante dont nous avons déjà vu un exemple au chapitre 2, figure 2.19.

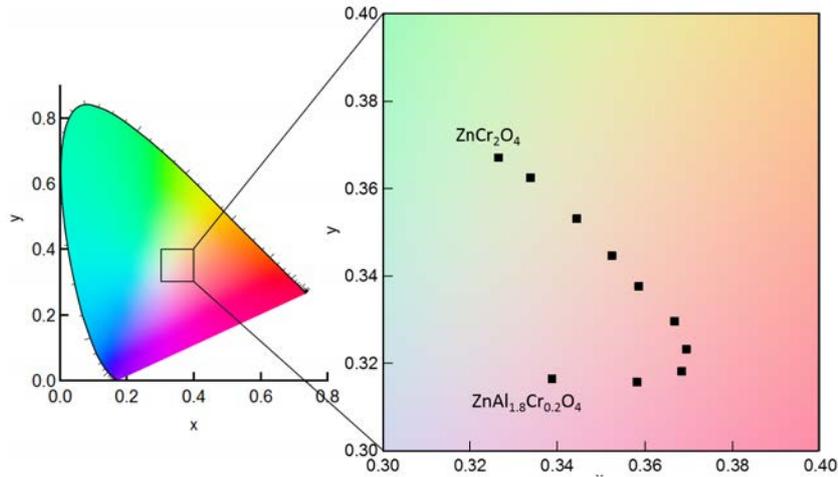


FIGURE 4.4 – Diagramme de chromaticité ( $y$  en fonction de  $x$ ) avec les dix échantillons de la solution solide.

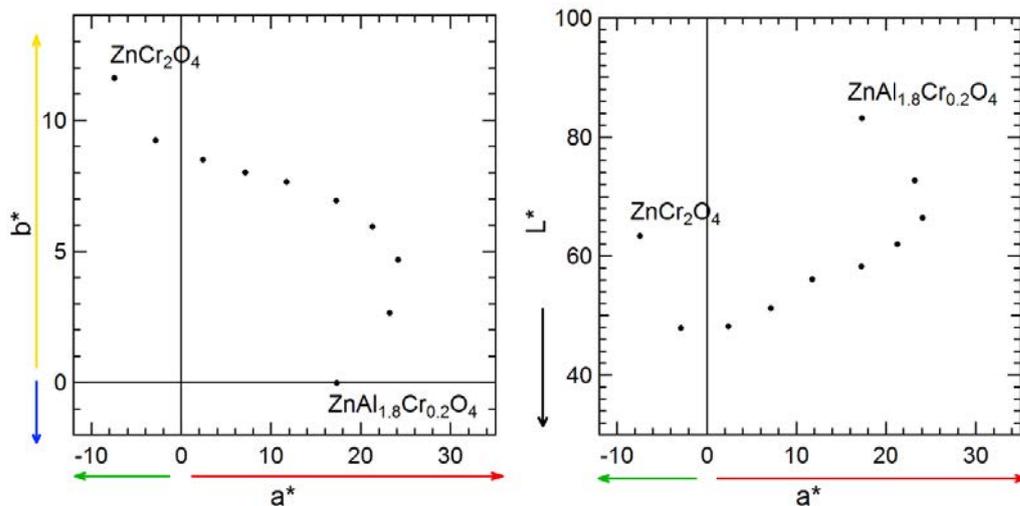


FIGURE 4.5 – Coordonnées colorimétriques  $L^*a^*b^*$ , (gauche)  $b^*$  en fonction de  $a^*$ , (droite)  $L^*$  en fonction de  $a^*$ .

La figure 4.4 correspond au diagramme de chromaticité sur lequel ont été placées les coordonnées ( $x,y$ ) des différentes poudres. La position des échantillons dans le diagramme correspond bien à la couleur des poudres, variant continûment de rose à vert avec l'addition de chrome. La figure 4.5 trace l'évolution de  $b^*$  en fonction de  $a^*$  (gauche) ainsi que l'évolution de  $L^*$  en fonction de  $a^*$  (droite). Nous pouvons tout d'abord observer que l'échantillon le moins concentré en Cr ( $ZnAl_{1.8}Cr_{0.2}O_4$ ) a une valeur  $b^*$  proche de 0 et une

valeur  $a^* > 0$ . Cela équivaut à une couleur rose-rouge. Le paramètre  $a^*$  augmente avec la teneur  $x$  en Cr jusqu'à  $x=0.6$ , traduisant une intensification de la couleur. A partir de  $x=0.6$ ,  $a^*$  décroît et  $b^*$  continue d'augmenter.  $b^*$  étant positif, la composante jaune des échantillons augmentent donc, ce qui correspond à la nuance marron observée sur les échantillons. Pour les deux échantillons les plus riches en Cr,  $\text{ZnAl}_{0.2}\text{Cr}_{1.8}\text{O}_4$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ,  $a^*$  devient négatif et la couleur des poudres prend une composante verte. En ce qui concerne le couple  $(L^*, a^*)$ , nous pouvons constater que le paramètre  $L^*$  décroît avec la teneur en Cr jusqu'à  $x=1.6$ . Les échantillons sont donc de plus en plus foncés et cela se retrouve sur les spectres de réflectance diffuse (figure 4.3), pour lesquels l'intensité globale d'absorption augmente avec la teneur en Cr. Pour  $x=1.6$  et  $x=1.8$ , leur valeur  $L^*$  est très proche. Pour l'échantillon le plus concentré en Cr,  $x=2$ ,  $L^*$  augmente fortement, ce qui se traduit par une intensité globale d'absorption plus faible. Ainsi,  $L^*$  reflète quantitativement l'intensité générale des spectres de réflectance diffuse et donc la granulométrie de la poudre dans notre cas.

#### 4.1.5 Evolution des spectres XANES avec la concentration en chrome

Les spectres XANES calculés au seuil K du chrome de la solution solide  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  sont représentés figure 4.6. Tous les spectres sont caractérisés par trois structures principales, nommées  $a$ ,  $b$  et  $c$ . Alors que les positions en énergie de  $a$  et  $b$  ne sont pas modifiées,  $c$  est décalée d'environ 2.2 eV vers les plus faibles nombres d'onde entre les deux compositions extrêmes  $\text{ZnAl}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . La région du pré-seuil entre 5985 et 6000 eV montre quant à elle deux ou trois structures ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) selon la teneur en Cr. La structure  $\alpha$  est à la même énergie pour tous les échantillons, tandis que la position de la structure  $\beta$  est décalée vers les plus faibles énergies et la structure  $\gamma$  apparaît avec l'augmentation de la concentration en chrome.  $\gamma$  est également observée dans la chromite  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  [45], ou dans la magnésiochromite  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  [34].

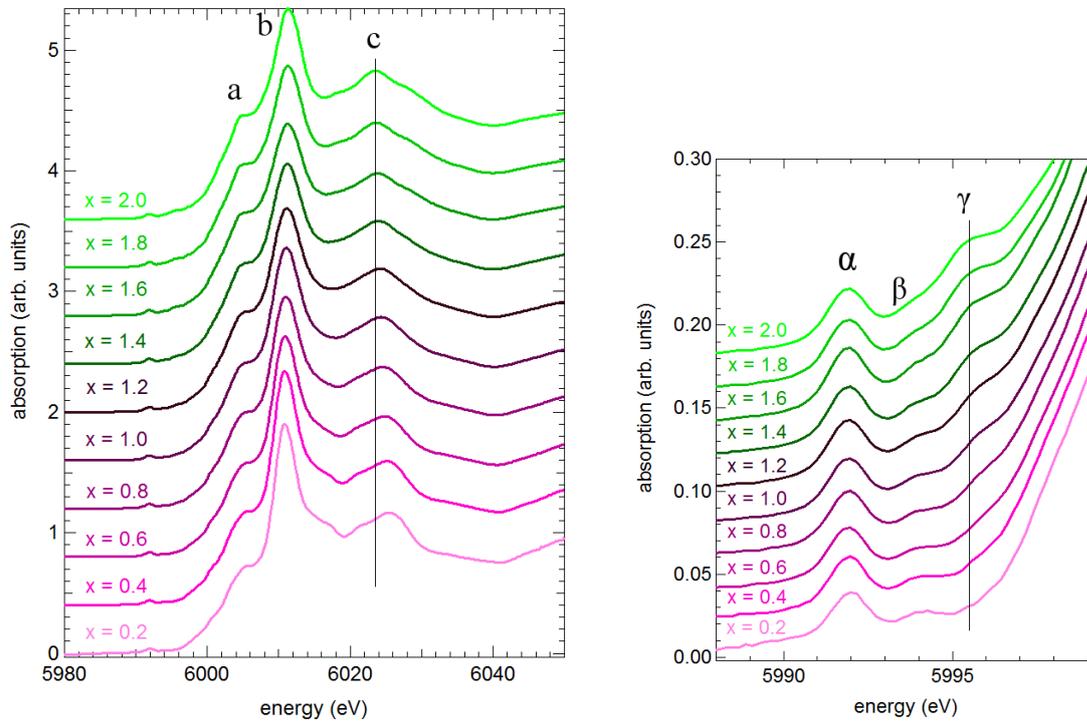


FIGURE 4.6 – (Gauche) spectres XANES au seuil K du chrome pour les différents échantillons  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ,  $x$  entre 0.2 et 2. (Droite) Région du pré-seuil.

#### 4.1.6 Comparaison avec les calculs

Les spectres XANES isotropes du composé dilué  $\text{ZnAl}_{1.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_4$  et du pôle pur en Cr  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  sont comparés aux spectres expérimentaux des échantillons  $\text{ZnAl}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  sur la figure 4.7. Un bon accord est observé entre théorie et expérience car les principales structures sont reproduites. De plus, le décalage du pic  $c$  vers les plus faibles énergies observé expérimentalement est reproduit sur le spectre calculé de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . L'encart de la figure 4.7 correspond à la région du pré-seuil. Les structures sont bien reproduites par le calcul pour le terme dilué et le terme concentré. Cependant, deux pics sont distingués au niveau de la structure  $\gamma$ , qui n'apparaissent pas aussi clairement sur le spectre expérimental. De plus, le pré-seuil des spectres calculés se trouve à trop haute énergie (*i.e.*, trop proche du seuil). Cet effet bien connu et compris [101] vient des limitations du modèle des effets électron-trou.

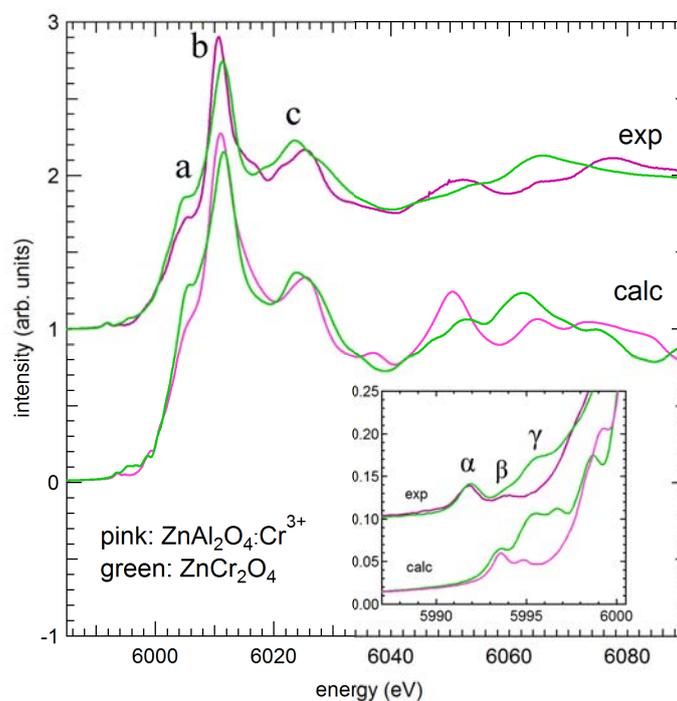


FIGURE 4.7 – Comparaison entre les spectres XANES au seuil K du Cr expérimentaux (en haut) et calculés (en-bas) des composés dilués (en rose) et du composé pur en Cr  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  (en vert). Les spectres XANES calculés sont alignés avec les spectres expérimentaux selon la position en énergie du pic principal d'absorption. L'encart correspond à la région du pré-seuil.

La partie supérieure de la figure 4.9 montre la région du pré-seuil du spectre calculé pour l'échantillon dilué  $\text{ZnAl}_{1.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_4$ , et sa décomposition en transition quadrupolaire électrique E2 et dipolaire électrique E1. Comme attendu, les structures du pré-seuil sont seulement dues à des transitions de type E2  $1s \rightarrow 3d$ . En effet, les transitions E1 n'interviennent pas car le site du Cr absorbeur est centrosymétrique. Les transitions E1 contribuent seulement à la ligne de base qui correspond au début du seuil. Afin d'attribuer l'origine des transitions E2, les densités d'états (DOS) projetées sur le Cr absorbeur sont tracées sur le panneau inférieur de la figure 4.9. Les DOS représentent les états vides accessibles au photoélectron. Dans la vision monoélectronique en symétrie octaédrique, la configuration électronique initiale des états  $3d$  de  $\text{Cr}^{3+}$  est  $(t_{2g}^{\uparrow})^3(e_g)^0$ . Dans l'état excité, le photoélectron peut sonder les orbitales vides  $t_{2g}$  en spin down (spin minoritaire), ou les orbitales vides  $e_g$  en spin up (spin majoritaire) et spin down [101] (figure 4.8).

Ces transitions se retrouvent sur le spectre calculé : le premier pic  $\alpha$  à 1.55 eV ( $E-E_F$  où  $E_F$  est l'énergie de Fermi) est le résultat des deux transitions vers les niveaux  $t_{2g}^{\downarrow}$  et  $e_g^{\uparrow}$  alors que la seconde structure  $\beta$  à 2.82 eV correspond à la transition vers le niveau  $e_g^{\downarrow}$ . Cette

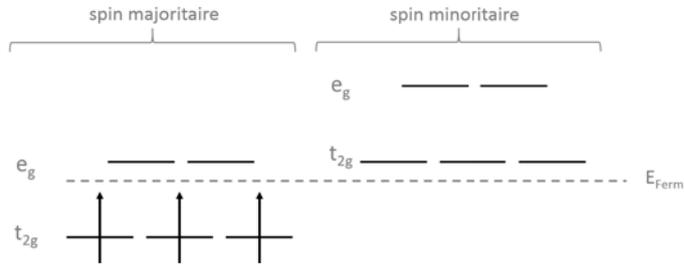


FIGURE 4.8 – Configuration initiale des états 3d de  $\text{Cr}^{3+}$  en symétrie octaédrique.

interprétation est similaire à celle du spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  [96]. Lorsque la concentration en Cr augmente le long de la solution solide  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ , la différence en énergie entre le pic  $\alpha$  et le pic  $\beta$  décroît (figure 4.6), ce qui est cohérent avec une diminution du champ cristallin. En effet, la différence en énergie de ces deux pics donne une estimation du paramètre de champ cristallin. Nous reviendrons sur cela par la suite.

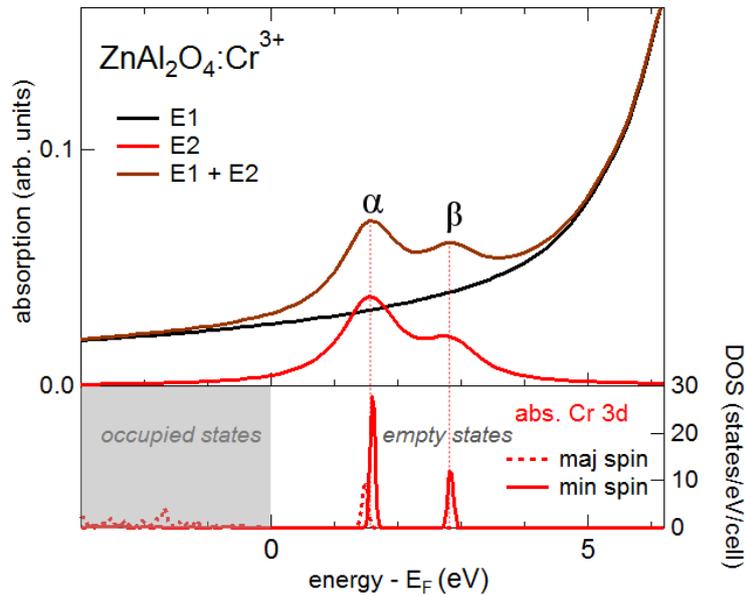


FIGURE 4.9 – Analyse des transitions du pré-seuil du composé dilué. (Haut) spectre calculé (marron) et sa décomposition en transitions quadropolaires électriques E2 (rouge) et transitions dipolaires électriques E1 (noir). (Bas) densités d'états 3d projetées sur le Cr absorbeur.

La partie supérieure de la figure 4.10 représente la région du pré-seuil pour le spectre calculé du composé concentré,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , et sa décomposition en transitions E1 et E2. Contrairement au composé dilué, des transitions E1 sont présentes à 2.4 et 3.6 eV. Ces transitions

E1 ne peuvent pas être locales, l'hybridation  $p-d$  étant interdite car le site du Cr absorbeur est centrosymétrique ( $D_{3d}$ ). Les contributions E1 au pré-seuil sont donc seulement dues à des transitions dipolaires électriques non locales apparaissant quand les états vides  $p$  de l'atome absorbeur sont hybridés avec les états vides  $3d$  des premiers voisins métalliques, *via* les états vides  $p$  des ligands [101]. Les parties inférieures de la figure 4.10 montrent les DOS vides projetées sur les orbitales (i)  $4p$  du Cr absorbeur, (ii)  $p$  des O voisins et (iii)  $3d$  des Cr voisins, toutes aux énergies de la structure  $\gamma$ . La structure  $\gamma$  observée sur le pré-seuil expérimental est donc due à des transitions dipolaires électriques vers les états vides  $p$  du Cr absorbeur, hybridés avec les orbitales  $3d$  des Cr premiers voisins. Deux pics sont compris dans cette structure à cause de l'éclatement en énergie des orbitales  $3d$  des Cr voisins sous l'effet du champ cristallin. La structure  $\gamma$  est absente du spectre expérimental du composé dilué  $\text{ZnAl}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$  : cela confirme donc l'absence de "clusters" d'atomes de Cr dans cet échantillon.

#### 4.1.7 Lien avec la spectroscopie optique

##### Comparaison entre le paramètre de champ cristallin $\Delta_0$ déterminé par absorption optique et par absorption des rayons X

En symétrie  $O_h$ , le paramètre de champ cristallin  $\Delta_0$  est défini comme la différence d'énergie entre une orbitale  $e_g$  occupée par un électron, et une orbitale  $t_{2g}$  occupée par un électron [102]. Des valeurs de  $\Delta_0$  peuvent être estimées à partir des spectroscopies optique ( $\Delta_{0,opt.abs.}$ ) et d'absorption des rayons X ( $\Delta_{0,XAS}$ ), chacune des techniques utilisant des approximations décrites en détail par Gaudry et al. [31]. A partir des données de spectroscopie optique, l'énergie de la première bande d'absorption  $\nu_1$  est directement égale à  $\Delta_0$  d'après le diagramme de Tanabe-Sugano en symétrie  $O_h$ . Pour le composé le plus dilué en Cr et le composé concentré en Cr, nous trouvons  $\Delta_{0,opt.abs.}$  égal à 2.31 et 2.15 eV respectivement. Une autre estimation de  $\Delta_0$  peut être obtenue à partir de la région du pré-seuil K en absorption des rayons X. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, la région du pré-seuil K du chrome est caractérisée par deux pics  $\alpha$  et  $\beta$ , qui peuvent être attribués respectivement aux états vides  $t_{2g}$  en spin minoritaire + aux états vides  $e_g$  en spin majoritaire, et aux états vides  $e_g$  en spin minoritaire. Nous définissons  $\Delta_{0,XAS}$  comme la différence d'énergie entre les pics  $\alpha$  et  $\beta$ .  $\Delta_{0,XAS}$  peut donc être compris comme une estimation de la séparation en énergie des niveaux  $t_{2g}-e_g$  en présence d'un trou de cœur  $1s$ .  $\Delta_{0,XAS}$  des composés dilué et concentré est déterminé à partir des spectres expérimentaux (2.2 et 1.8 eV respectivement) et à partir des spectres calculés (1.25 et 1.09 eV respectivement). Les valeurs sont résumées dans le tableau 4.2. Les valeurs de  $\Delta_{0,XAS}$  déterminées à partir des expériences et des calculs sont significativement différentes à cause des limites du calcul dans la modélisation des interactions électron-trou et des répulsions inter-électroniques. De plus, les valeurs de  $\Delta_{0,opt.abs.}$

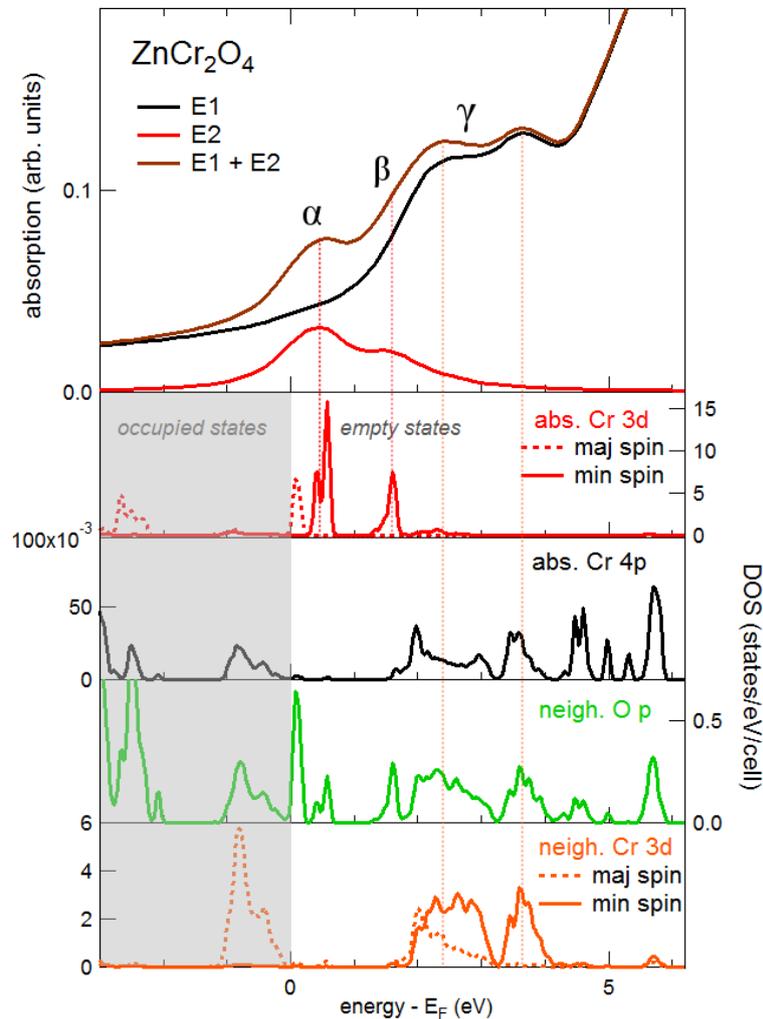


FIGURE 4.10 – Analyse des transitions du pré-seuil du composé concentré. (Haut) spectre calculé (marron) et sa décomposition en transitions quadrupolaires électriques E2 (rouge) et transitions dipolaires électriques E1 (noir). (Bas) densités d'états 3d (rouge) et p (noir) projetées sur le Cr absorbeur, p projetés sur les O premiers voisins (vert) et 3d projetés sur les Cr premiers voisins (orange).

et  $\Delta_{0,XAS}$  sont aussi assez différentes. Des calculs dans le cadre de la théorie des multiplets (*Ligand Field Multiplet*) du pré-seuil d'absorption des rayons X au seuil K du chrome ont été conduits sur  $MgAl_2O_4:Cr^{3+}$  utilisant différentes valeurs de paramètre de champ cristallin et différents facteurs de répulsions électroniques intra-atomiques [96, 34]. Ces calculs indiquent que la séparation en énergie entre les pics  $\alpha$  et  $\beta$  du pré-seuil K du Cr n'est pas seulement due au paramètre de champ cristallin mais aussi aux répulsions multiélectroniques coulombiennes 3d-3d. Cet effet est fortement multiélectronique et complique ainsi l'interprétation

donnée par l'approche monoélectronique de la DFT. Ainsi, même si leurs valeurs respectives sont relativement proches (tableau 4.2),  $\Delta_{0,XAS}$  n'est pas directement relié à  $\Delta_{0,opt.abs.}$ . Nous pouvons tout de même remarquer que  $\Delta_{0,XAS}$  diminue pour une teneur en Cr importante dans la solution solide, et cette tendance est similaire à celle mesurée pour  $\Delta_{0,opt.abs.}$ .

TABLE 4.2 – Évolution du paramètre de champ cristallin  $\Delta_0$  et du paramètre de Racah  $B$  pour le composé dilué  $ZnAl_2O_4:Cr^{3+}$  et le composé concentré  $ZnCr_2O_4$  déterminés à partir des spectres UV-visible, XANES et des calculs DFT. L'erreur sur  $\Delta_0$  déterminé grâce aux spectres expérimentaux XANES est donnée entre parenthèses. L'incertitude sur la position du pic  $\beta$  ne permet d'obtenir qu'une valeur approchée.

	$ZnAl_2O_4:Cr^{3+}$	$ZnCr_2O_4$	différence
$\Delta_{0,opt.abs.}$ (eV)	2.31	2.15	0.16
$\Delta_{0,XAS}$ exp.(eV)	2.2(1)	1.8(1)	0.4
$\Delta_{0,XAS}$ DFT(eV)	1.25	1.09	0.16
$B$ (opt. abs.)(eV)	0.0813	0.0765	/

### Calcul du paramètre de relaxation et lien avec $\Delta_0$

La distance  $R_{Cr-O}$  obtenue par les calculs DFT dans le composé dilué  $ZnAl_{1.875}Cr_{0.125}O_4$  (1.98 Å) est proche de la distance  $R_{Cr-O}^o$  obtenue par affinement Rietveld sur le composé concentré  $ZnCr_2O_4$  (1.992 Å) (tableau 4.3). La distance  $R_{Al-O}^o$  étant de 1.909 Å dans  $ZnAl_2O_4$  (déterminée par affinement Rietveld), nous avons calculé un paramètre de relaxation de  $\zeta=0.85$  comme défini par Martins et al.[103] :

$$\zeta = \frac{R_{Cr-O} - R_{Al-O}^o}{R_{Cr-O}^o - R_{Al-O}^o} \quad (4.3)$$

Selon cette relation,  $\zeta=1$  correspond à une relaxation totale des distances interatomiques de la structure et  $\zeta=0$  à une relaxation nulle. La valeur trouvée pour le système considéré ici ( $\zeta=0.85$ ) correspond donc à une relaxation importante mais pas totale de la structure.

A partir des données de spectroscopie optique et du modèle de charge ponctuelle, Halenius et al. ont trouvé  $\zeta=0.60$  [16]. Le paramètre de relaxation trouvé par les calculs DFT est donc plus important que celui trouvé par la spectroscopie optique interprétée dans le modèle de charge ponctuelle.

D'après les données d'absorption optique, le paramètre de champ cristallin décroît de 7.4% entre le composé dilué et le composé concentré. Selon le modèle de charge ponctuelle, la diminution de paramètre de champ cristallin  $\Delta_0$  est liée à l'augmentation de la longueur de la liaison Cr-O,  $R_{Cr-O}$ , selon l'équation 1.1 détaillée en introduction. Cette relation donne

TABLE 4.3 – Distances entre Al et les O premiers voisins pour le composé  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , et entre Cr et les O premiers voisins pour le composé  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  ( $x=0.125$ ) et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . Les distances sont déterminées par affinement Rietveld (DRX) ou grâce au calcul DFT (calc).

	$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$	$\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$	$\text{ZnCr}_2\text{O}_4$
	DRX	calc	DRX
Al-O (Å)	1.909	1.91(1)	-
Cr-O (Å)	-	1.98(1)	1.992

une variation attendue de la distance Cr-O de 1.5%, soit 0.03 Å, entre le composé dilué et le composé concentré. Néanmoins, selon les calculs DFT, la variation de la distance Cr-O est légèrement inférieure. Ce résultat semble indiquer que la différence de paramètre de champ cristallin n'est pas complètement expliquée par la variation de la distance Cr-O. Ce résultat vient confirmer ce qui a déjà été observé sur des systèmes variés (cf chapitre 1). Des analyses EXAFS le long de la solution solide  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  permettraient de comparer la distance Cr-O calculée par DFT à la distance expérimentale.

L'environnement au-delà de la première sphère de coordination autour du Cr absorbeur et la modification de la nature de la liaison Cr-O doivent être pris en compte afin de comprendre les modifications du paramètre de champ cristallin [38, 36]. Le potentiel électrostatique généré par les autres ions du cristal contribue également à la séparation entre les orbitales  $e_g$  et  $t_{2g}$  et joue par conséquent un rôle clé pour expliquer la différence de  $\Delta_0$  entre  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . Cette différence peut également provenir de modifications au niveau de l'hybridation des orbitales entre les états  $d$  du chrome et les états  $p$  des oxygènes voisins. Cela est traduit par la valeur du paramètre de Racah  $B$ , calculée à partir des spectres optiques (tableau 4.2) selon la formule :

$$B = ((2E_{\nu_1} - E_{\nu_2})/3)(E_{\nu_2} - E_{\nu_1})/(9E_{\nu_1} - 5E_{\nu_2}) \quad (4.4)$$

$E_{\nu_i}$  étant la position en énergie de la bande  $\nu_i$  [104]. Le rôle des Cr voisins a été souligné dans cette étude, où les paires Cr-Cr peuvent avoir un impact sur la couleur le long de la solution solide  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ .

## 4.2 Calcul de la teneur $x$ en chrome à partir des affinements Rietveld

Nous avons montré que le paramètre de maille  $a$  varie linéairement avec la teneur en chrome  $x$  dans les phases spinelles  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  selon l'équation 4.2. A partir d'un diagramme DRX, la composition en chrome dans un composé appartenant à ces systèmes peut donc être déterminée de deux manières : (i) directement par affinement Rietveld en affinant

$x$  ou (ii) en déterminant le paramètre de maille  $a$  et en utilisant l'équation 4.2 liant  $a$  et  $x$ . Nous allons comparer les deux méthodes afin de déterminer la plus précise.

La teneur en chrome a été laissée fixe dans les affinements Rietveld sur la solution solide  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ . Elle a été fixée à sa valeur théorique, comme par exemple  $x=0.6$  dans  $\text{ZnAl}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_4$ . Le graphique (A) de la figure 4.11 correspond à l'affinement de l'échantillon  $\text{ZnAl}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_4$ , déjà présenté figure 4.1 au début de ce chapitre. Un second affinement a été réalisé en laissant cette fois-ci  $x$  varier (figure 4.11 (B)).  $\chi^2$  est un paramètre permettant d'évaluer la qualité de l'affinement : plus sa valeur est faible, meilleur est l'affinement (voir annexe A, section A.1). Quand  $x$  est autorisé à varier, la modélisation obtenue n'est pas particulièrement améliorée,  $\chi^2$  passant de 3.414 à 3.413. La teneur en chrome varie quant-à-elle de 5%, passant de 0.60 à 0.57. Nous avons alors réalisé un troisième affinement, en fixant la valeur du paramètre de maille  $a$  à celle correspondant à une teneur en Cr de 0.57 en utilisant l'équation 4.2 (figure 4.11 (C)). L'affinement est alors nettement détérioré, cela étant particulièrement visible sur la position des pics à grand  $2\theta$ .  $a$  est lié à la position des pics, alors que  $x$  est calculé en prenant en compte l'intensité des pics. C'est pourquoi les diagrammes DRX, dans le cas qui nous intéresse, sont plus sensibles à des variations de  $a$  que de  $x$ .  $a$  et  $x$  étant corrélés par l'équation 4.2 et la position des pics se déterminant facilement à partir d'un diagramme DRX, il est donc préférable de calculer  $x$  selon la deuxième méthode (ii), c'est-à-dire en déterminant tout d'abord  $a$  par affinement Rietveld, puis en calculant  $x$  avec l'équation 4.2. En parallèle, la valeur déterminée en affinant  $x$  est toujours cohérente avec celle obtenue par la deuxième méthode.

Les couvertes colorées et autres décors de porcelaine sont majoritairement composés d'un amorphe. Lorsque que les analyses sont effectuées directement sur les décors, la présence d'une faible épaisseur de verre en surface peut modifier l'intensité relative des pics de diffraction suivant l'orientation en angle de l'échantillon : les pics à bas angles apparaîtront moins intenses que sur un même échantillon sans cette couche d'amorphe. De plus, les pics correspondants aux cristaux sont parfois très peu intenses par rapport au fond de diffusion de l'amorphe majoritaire. C'est pour ces deux raisons que les intensités relatives des pics de diffraction sont plus difficiles à évaluer que leur position. Il est donc particulièrement intéressant de calculer la teneur  $x$  en Cr à partir du paramètre de maille suivant l'équation 4.2.

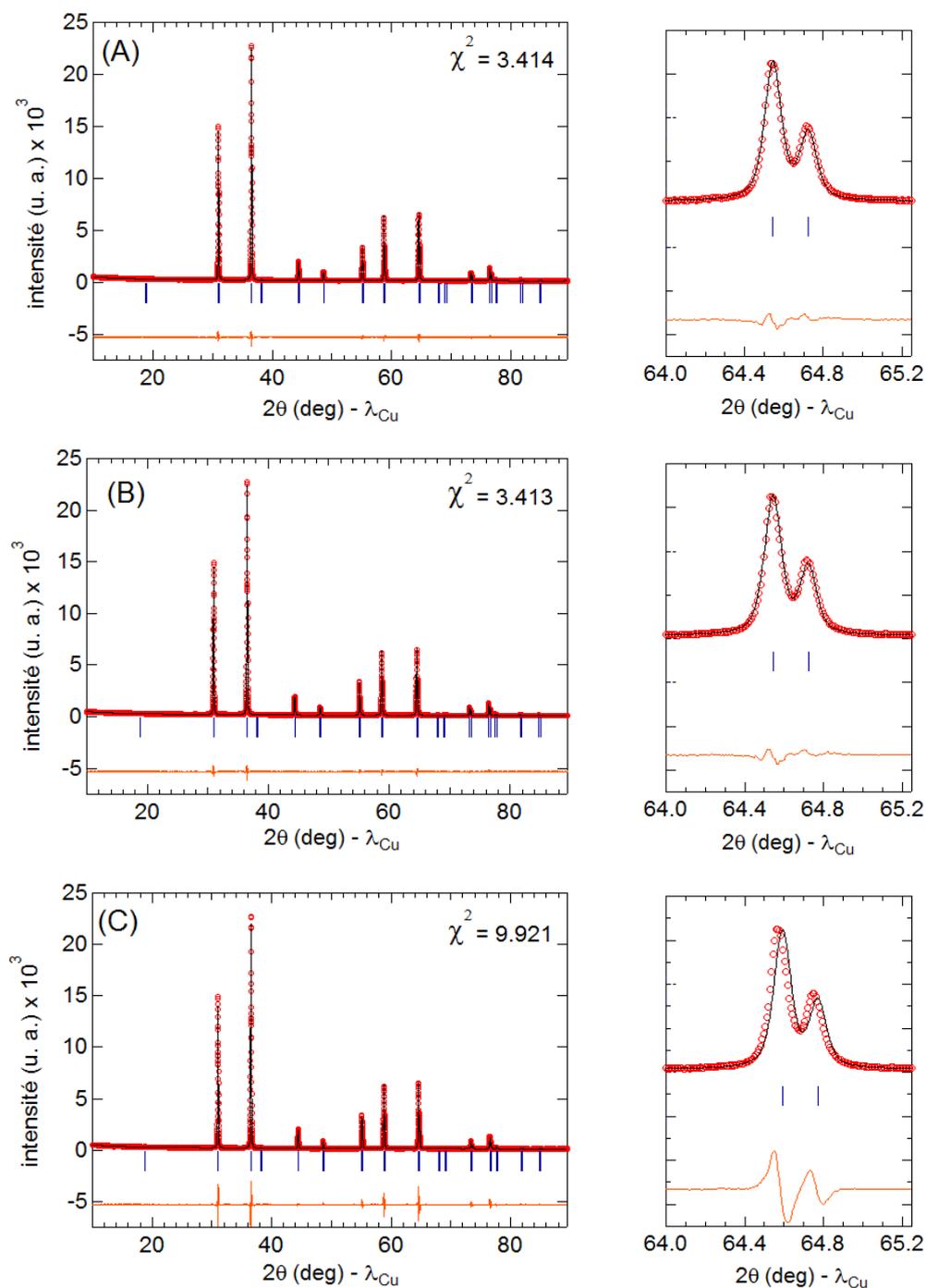


FIGURE 4.11 – Trois affinements Rietveld de l'échantillon  $\text{ZnAl}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_4$  : (A) affinement avec la teneur  $x$  en Cr fixé à 0.6, (B) affinement en laissant varier  $x$ , (C) affinement avec le paramètre de maille  $a$  fixé.

### 4.3 Application aux pigments de Sèvres composés de gahnite au Cr

#### 4.3.1 Teneur $x$ en Cr dans la phase gahnite

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, quatre pigments synthétisés à la manufacture ont pour phase majoritaire  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  : les pigments 10015, 10016, 10045 et 10058. La figure 4.12 montre le diagramme DRX du pigment 10045 et son affinement Rietveld. Le pigment est composé principalement d'une phase appartenant au système  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ , et également de ZnO. Les réactifs ne sont pas introduits en proportions stœchiométriques pour le pigment 10045, conduisant de manière attendue à un excès de ZnO dans le pigment après calcination (figure 2.15).

L'expérience de recuit effectuée au chapitre 2 a montré que les pics caractéristiques de  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  dans le pigment 10045 s'affinent après un traitement thermique de 20h à 1400°C. Cela signifie que le pigment de départ est caractérisé par une distribution de teneur en Cr autour d'une valeur moyenne, se traduisant par un élargissement des pics.

Les autres pigments (10015, 10016 et 10058) sont également principalement composés de  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  avec des pics élargis, et avec des traces de ZnO dans le cas des pigments 10015 et 10016.

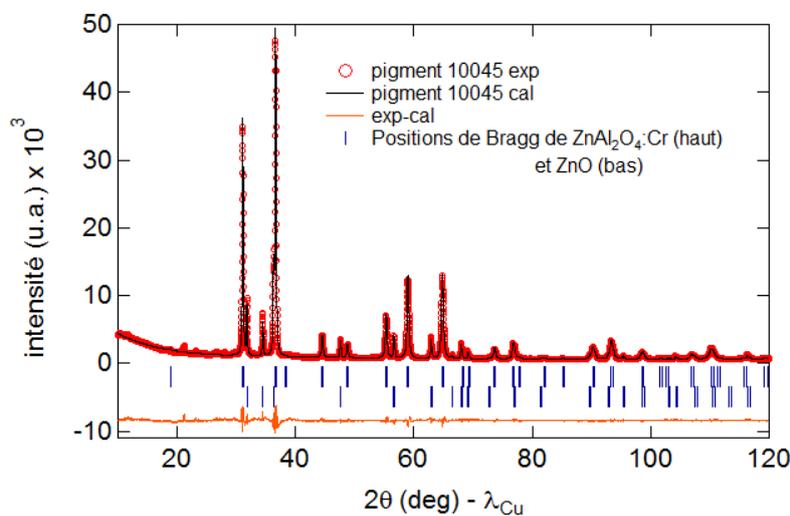


FIGURE 4.12 – Affinement Rietveld du pigment 10045 mettant en évidence deux phases :  $\text{ZnAl}_{1.59}\text{Cr}_{0.41}\text{O}_4$  and ZnO. Les points rouges sont les intensités observées, le trait noir est l'intensité calculée. Les marqueurs bleus verticaux sont les positions de Bragg dans le groupe d'espace  $F\bar{d}\bar{3}m$  (haut) pour  $\text{ZnAl}_{1.59}\text{Cr}_{0.41}\text{O}_4$  et  $P6_3mc$  (bas) pour ZnO. La courbe orange est la différence entre les intensités calculées et observées.

La teneur en chrome  $x_{theorique}$  a été calculée à partir des teneurs initiales en précurseurs  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Celle-ci est comparée dans le tableau 4.4 à la teneur  $x_{Vegard}$  calculée à partir du paramètre de maille  $a$  et en utilisant l'équation 4.2. Par exemple, d'après l'affinement Rietveld, le pigment 10045 est composé de la phase  $\text{ZnAl}_{1.59}\text{Cr}_{0.41}\text{O}_4$ .

L'écart sur  $x$  entre la valeur théorique et la valeur déterminée par l'équation 4.2 varie entre 0.017 et 0.036. Les pigments sont généralement préparés par masse de minimum 1 kg au laboratoire de Sèvres. Un tel écart de teneur en Cr correspond à une différence de masse comprise entre 6.08 et 14.2 g sur une pesée de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  entre 73.8 et 98.7 g. Les précurseurs sont broyés à l'eau et tamisés plusieurs fois. Le rejet du tamis peut entraîner une variation de composition relative pour les différents précurseurs. Ainsi, au-delà d'une simple erreur de pesée, la différence observée peut venir du processus de synthèse lui-même et expliquer la différence entre  $x_{theorique}$  et  $x_{Vegard}$ .

Ces variations de composition se retrouvent lorsque plusieurs masses d'un même pigment sont analysées. Comme nous l'avons vu en introduction, les pigments sont régulièrement synthétisés et un numéro de masse est attribué à chaque série de production. Nous avons analysé un autre numéro de masse pour le pigment 10045, synthétisé le 3 août 2006 (numéro de masse 1.215.06). Il est appelé dans la suite pigment 10045.215.06. Bien qu'en théorie les masses introduites en réactifs soient les mêmes pour les pigments 10045 et 10045.215.06, la teneur en chrome déterminée par affinement Rietveld n'est pas la même dans la phase finale (tableau 4.4). Il apparaît donc que la concentration en chrome varie dans le temps suivant les productions du laboratoire. Les synthèses de pigments sont contrôlées en réalisant un décor composés du pigment et en comparant le décor réalisé à partir de la nouvelle masse de pigment par rapport à l'ancienne (chapitre 1). Pour des teneurs en Cr comprises entre 0.2 et 0.4, les phases  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  présentent des colorations roses, dont la différence est difficilement détectable à l'œil nu. Il n'est donc pas surprenant que les teneurs en Cr varient pour un même pigment, suivant les années de production. La teneur en chrome dans un pigment est donc une signature de production, car elle est caractéristique d'une production donnée. Pour un numéro de masse de pigment donné, l'affinement Rietveld donne donc une valeur plus fiable de la teneur en Cr effective dans  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ , que la valeur calculée à partir des quantités supposées en réactifs.

Les quatre pigments composés de  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ont donc une teneur en Cr comprise entre 0.18 et 0.41, ce que explique leur coloration rose d'après l'étude des références le long de la solution solide  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ . Les pigments sont donc très riches en chrome, sachant que l'introduction de seulement quelques ppm suffit à donner une coloration rose à la gahnite  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Dans la suite du manuscrit, nous préférons donc qualifier ce type de pigment de gahnite au chrome, plutôt que de gahnite dopée au chrome.

TABLE 4.4 – Teneurs en Cr dans la phase  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  des pigments 10015, 10016, 10045, 10058 et 10045.215.06 calculées à partir des teneurs initiales en réactifs ( $x_{theorique}$ ) et à partir de la loi de Vegard ( $x_{Vegard}$ ).

Référence pigment	$x_{theorique}$ (Å)	$x_{Vegard}$ (Å)	Écart (Å)
10015	0.274	0.246	0.028
10016	0.199	0.182	0.017
10045	0.392	0.408	-0.016
10058	0.254	0.217	0.036
10045.215.06	0.392	0.272	0.120

### 4.3.2 Spectroscopie UV-visible

La figure 4.13 présente les fonctions de rémission des pigments 10015, 10016, 10045 et 10058. Les spectres optiques des pigments 10015, 10016 et 10058 sont caractérisés par la présence des bandes d'absorption du  $\text{Cr}^{3+}$  dans la gahnite en symétrie  $D_{3d}$  :  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4E_g$  et  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4A_{1g}$  pour  $\nu_1$ , et à  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4E_g$  et  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  pour  $\nu_2$ . Le spectre du pigment 10045 est quant-à-lui différent. Il présente un fond d'absorption plus important et la bande d'absorption à plus haute énergie ( $26000 \text{ cm}^{-1}$ ) apparait plus intense. Comme nous l'avons vu en DRX, contrairement aux autres pigments, le 10045 présente une quantité importante d'oxyde de zinc ZnO. Ce composé est un semi-conducteur, dont l'énergie du gap se situe dans le domaine visible, à  $\sim 3.3 \text{ eV}$  c'est à dire  $\sim 26600 \text{ cm}^{-1}$  : ZnO absorbe la lumière pour des énergies supérieures à son énergie de gap. La présence de ZnO dans le pigment 10045 explique donc l'augmentation du fond d'absorption pour des nombres d'onde supérieurs à  $26600 \text{ cm}^{-1}$  et la présence de la bande plus intense à  $26000 \text{ cm}^{-1}$ .

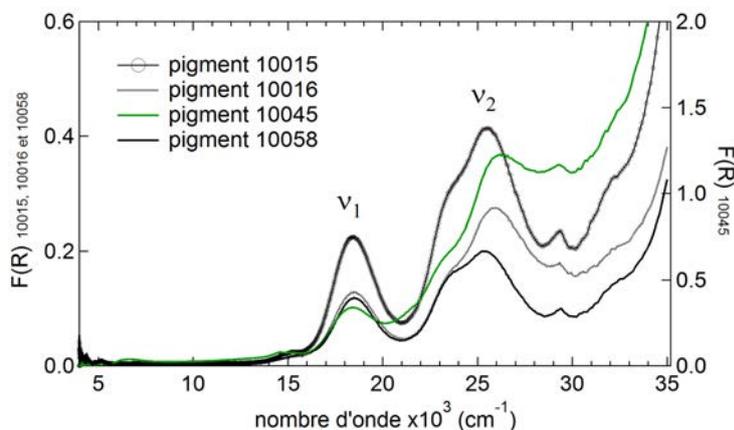


FIGURE 4.13 – Fonctions de rémission calculées à partir des spectres de réflectance diffuse des pigments 10015, 10045 et 10058.

### 4.3.3 Spectroscopie XANES au seuil K du Cr

Les pigments 10016 et 10045 ont été analysés par spectroscopie XANES au seuil K du Cr. Leurs spectres sont comparés sur la figure 4.14 aux deux références dont ils sont les plus proches en composition :  $\text{ZnAl}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$  respectivement.

Les spectres des pigments sont très proches des références, confirmant que le chrome est majoritairement sous forme de  $\text{Cr}^{3+}$  dans la phase  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ . En effet, les spectres présentent les trois structures principales *a*, *b* et *c* caractéristiques du  $\text{Cr}^{3+}$  dans  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  au niveau du seuil, ainsi que les deux structures  $\alpha$  et  $\beta$  au niveau du pré-seuil. Néanmoins, les différences entre les références  $\text{ZnAl}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$  étant très faibles (positions de  $\beta$  et *c*), elles ne permettent pas de déterminer une composition précise de la teneur en Cr dans la phase  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  à partir de leur spectre XANES. L'absence de la structure  $\gamma$  au niveau du pré-seuil révèle l'absence de clusters de Cr dans les pigments.

## 4.4 Conclusion

La substitution de  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Cr}^{3+}$  et l'environnement structural du Cr ont été explorés le long de la solution solide  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  en utilisant la DRX, la spectroscopie UV-visible, et la spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du Cr. Le système étudié suit la loi de Vegard : le paramètre de maille *a* varie linéairement avec la teneur en Cr *x* selon l'équation 4.2. La même tendance a été observée sur la solution solide  $\text{CoAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  (annexe D). Les spectres UV-visible indiquent la présence de  $\text{Cr}^{3+}$  en symétrie octaédrique dans tous les échantillons et permettent de quantifier la couleur en calculant les paramètres de

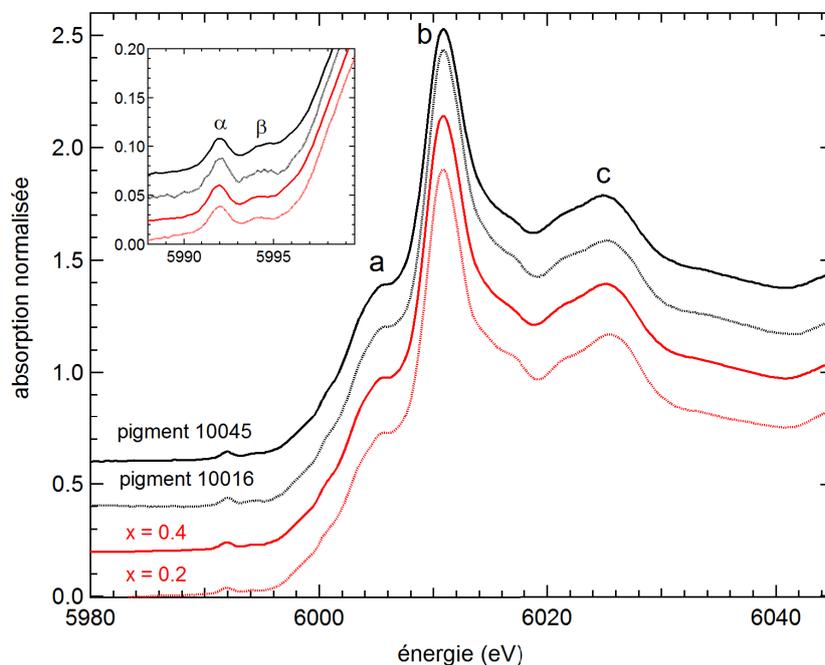


FIGURE 4.14 – Spectres XANES au seuil K du Cr des pigments 10016 et 10045 ainsi que des références  $\text{ZnAl}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$ . L'encart est un zoom sur la région du pré-seuil. Les spectres sont décalés en ordonnées pour plus de clarté.

chromaticité. Ils mettent en évidence une évolution continue de la couleur avec la concentration en Cr, en accord avec l'aspect visuel des poudres.

L'environnement local du chrome a été caractérisé par spectroscopie XANES au seuil K du Cr. Des calculs basés sur la théorie de la DFT reproduisent les variations du seuil et du pré-seuil en fonction de la teneur en Cr. Ils permettent d'attribuer une structure du pré-seuil visible sur les spectres des échantillons riches en Cr aux paires Cr-Cr. Ils donnent également une valeur de la distance Cr-O dans le composé dilué en Cr  $\text{ZnAl}_{1.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_4$ . La variation de distance moyenne Cr-O entre  $\text{ZnAl}_{1.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_4$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  ne permet pas d'expliquer à elle seule la variation de champ cristallin. Ce résultat vient confirmer ce qui avait déjà été observé sur d'autres systèmes, comme  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  par exemple [32].

Cette étude expérimentale et théorique sur la solution solide  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  fournit une description détaillée de l'environnement local et à moyenne distance du chrome en relation avec la couleur des échantillons. Elle est particulièrement utile dans le cadre de la caractérisation des décors de porcelaine. L'utilisation de la loi de Vegard permet en effet de calculer la teneur  $x$  en chrome dans des échantillons plus complexes composés de  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  tels que les pigments et les couvertes colorées. La spectroscopie XANES au seuil K du Cr procure des spectres de références des différents composés le long de la solution solide  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ .

Elle est donc la base de l'interprétation du changement de couleur des couvertes colorées de pâtes nouvelles (CCPN) composées du pigment 10045, ce qui fait l'objet du chapitre suivant.

## Chapitre 5

# La réactivité des pigments composés de spinelles dans les décors de porcelaine

Comme nous l'avons vu au chapitre 3, la couleur rose du pigment 10045 composé de gahnite au Cr s'altère au cours de la cuisson de la couverte de pâte nouvelle CCPN. La couverte résultante présente une coloration marron. Les trois autres pigments composés du même type de phase (10015, 10016 et 10058) ont également été testés et sont caractérisés par le même changement de couleur. L'objet de cette partie est de comprendre l'origine de ce changement de couleur, de mettre en évidence les mécanismes de réactivité de ce type de pigment dans les couvertes colorées de pâte nouvelle et de comprendre leur utilisation dans les décorations de la manufacture.

La première partie porte sur l'étude de la stabilité du pigment 10045 et plus généralement sur la phase spinelle  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  au cours de la cuisson des CCPN. Cette partie fait l'objet d'un article soumis [105]. Dans un second temps, l'étude d'autres pigments composés de spinelles permet d'envisager un mécanisme commun de réactivité des pigments riches en Al dans les composants incolores et de stabiliser la phase  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  dans les CCPN. Enfin, les différents décors de la manufacture utilisant des pigments de type gahnite au chrome seront étudiés.

## 5.1 La réactivité des pigments composés de $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ dans les couvertes colorées de pâte nouvelle

### 5.1.1 Description des échantillons et méthodes expérimentales

Les couvertes (ou émaux) ont été obtenues selon le mode opératoire décrit au chapitre 3. L'échantillon obtenu avec le traitement thermique classique (1000°C atteint en 10h et 1280°C en 5h30) est nommé R-1280. Afin de suivre le système pendant le traitement thermique, la cuisson a également été arrêtée à 1180, 1200, 1220, 1240 et 1260°C. Les échantillons sont respectivement appelés R-1180, R-1200, R-1220, R-1240 et R-1260. A partir de cette préparation standard, trois paramètres ont été étudiés : (i) la courbe de température de cuisson, (ii) la composition du pigment, (iii) la composition du composant incolore. Pour cela, plusieurs températures finales de cuisson ont été testées : 1160, 1200 et 1350°C. Un échantillon a également été trempé, c'est-à-dire que sa cuisson a été arrêtée brusquement à 1280°C par trempage dans l'eau. Trois compositions de pigments ont été testées :  $\text{ZnAl}_{1,6}\text{Cr}_{0,4}\text{O}_4$ ,  $\text{ZnAlCrO}_4$  et  $\text{ZnAl}_{0,6}\text{Cr}_{1,4}\text{O}_4$ . Elles ont été synthétisées selon la même procédure que la synthèse des références du chapitre 4. La composition chimique du composant incolore spécifique à la pâte dure nouvelle (CI-DN) a été modifiée en ajoutant 0.20 ou 0.45 g de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  à 4.50 g de CI-DN. Les composants incolores obtenus sont nommés respectivement CIA11 et CIA12. La composition chimique des différents composants incolores est reportée dans le tableau 5.1. Le tableau 5.2 résume les noms et caractéristiques des différents échantillons obtenus.

Les échantillons ont été caractérisés par DRX, spectroscopie UV-visible, et MEB-EDX. Dans le cas des mesures DRX, les analyses ont toutes été effectuées directement sur l'émail. Les analyses directement sur l'émail permettent principalement de reproduire plus fidèlement les mécanismes de réaction des pigments dans les décors posés sur des œuvres en porcelaine. La production de poudres d'émaux est réalisée par dépôt d'une épaisseur importante (au moins 3 mm) d'émail, ce qui n'est pas courant à la manufacture. Une discussion sur la préparation des deux types d'échantillons dans le cadre de cette étude peut être trouvée en annexe A. La teneur en chrome dans une phase de type  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  est déterminée à partir du paramètre de maille  $a$  et selon l'équation  $a(\text{Å}) = 0.1215x + 8.086(\text{Å})$  (section 4.2). Des analyses effectuées plusieurs fois sur des échantillons de même composition nous ont conduit à évaluer l'écart sur la teneur  $x$  en Cr déterminée dans la suite à  $\pm 0.04$ . R-1280 a également été étudié par spectroscopie XANES au seuil K du Cr. Les mesures ont été effectuées sur la ligne ID21 à l'ESRF. Les détails techniques des analyses peuvent être trouvés en annexe A.

TABLE 5.1 – Compositions chimiques en (mol.%) du composant incolore CI-DN utilisé à la manufacture, ainsi que des deux composants CIA11 et CIA12 modifiés par l'ajout de respectivement 0.20 et 0.45g de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans 4.50 g de CI-DN. Les compositions chimiques de CIA11 et CIA12 sont calculées à partir de celles de CI-DN.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CI-DN	74.36	8.53	12.04	2.46	2.36	0.07	0.09	0.09
CIA11	72.34	11.02	11.71	2.39	2.30	0.07	0.09	0.08
CIA12	69.97	13.93	11.33	2.31	2.22	0.06	0.09	0.08

TABLE 5.2 – Résumé des différentes couvertes préparées en mélangeant un pigment avec un composant incolore. Le traitement thermique est également indiqué (température finale et plateau).

Nom échantillon	Pigment	Composant incolore	Température finale (°C)	Plateau (h)
R-1280	10045	CI-DN	1280	0
R-1260	10045	CI-DN	1260	0
R-1240	10045	CI-DN	1240	0
R-1220	10045	CI-DN	1220	0
R-1200	10045	CI-DN	1200	0
R-1180	10045	CI-DN	1180	0
R- <i>trempe</i>	10045	CI-DN	1280	<i>trempe</i>
R-1350-10h	10045	CI-DN	1350	10
R-1280-5h	10045	CI-DN	1280	5
R-1200-5h	10045	CI-DN	1200	5
R-1160-5h	10045	CI-DN	1160	5
R-AlCr04	ZnAl <sub>1.6</sub> Cr <sub>0.4</sub> O <sub>4</sub>	CI-DN	1280	0
R-AlCr10	ZnAl <sub>1.0</sub> Cr <sub>1.0</sub> O <sub>4</sub>	CI-DN	1280	0
R-AlCr14	ZnAl <sub>0.6</sub> Cr <sub>1.4</sub> O <sub>4</sub>	CI-DN	1280	0
R-CIA11	10045	CIA11	1280	0
R-CIA12	10045	CIA12	1280	0
R-CIA11-1350-10h	10045	CIA11	1350	10
R-CIA12-1350-10h	10045	CIA12	1350	10

### 5.1.2 Mise en évidence du changement de couleur durant le traitement thermique de la couverte composée d'un pigment du type $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$

#### Évolution du pigment dans la couverte

Lorsque le pigment rose 10045 est utilisé dans le composant incolore CI-DN, l'émail devient marron après le traitement thermique (cf photos des échantillons sur la figure 5.1). Le pigment et la couverte ont été caractérisés par spectroscopie optique. La figure 5.1 montre la fonction de rémission  $F(\rho_\infty)$  calculée à partir des spectres en réflectance diffuse du pigment initial 10045 et de la couverte cuite à  $1280^\circ\text{C}$ . Deux températures de cuisson sont également montrées ( $1180^\circ\text{C}$  et  $1220^\circ\text{C}$ ) pour suivre l'évolution des spectres durant le traitement thermique. Les spectres sont caractérisés par deux bandes d'absorption principales, typique du chrome trivalent  $\text{Cr}^{3+}$  en environnement octaédrique légèrement distordu [99, 100, 84]. Les bandes varient en position entre le pigment initial et la couverte, d'environ  $18350$  à  $17890\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ) et d'environ  $26250$  à  $24330\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ). Le décalage en énergie des bandes d'absorption est lié à la diminution du paramètre de champ cristallin. Ceci indique que le pigment 10045 réagit pendant le traitement thermique, ce qui se traduit par le changement de couleur.

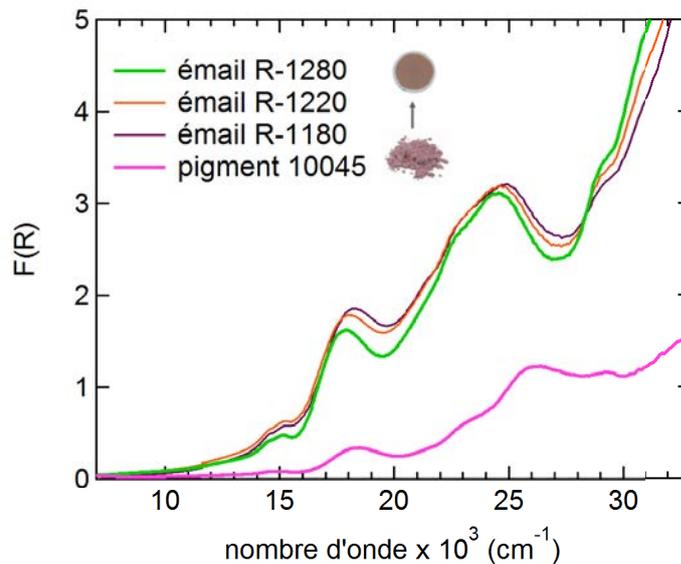


FIGURE 5.1 – Fonctions de rémission calculées à partir des spectres de réflectance diffuse du pigment 10045 et des émaux R-1180, R-1220 and R-1280 préparés à partir de ce pigment.

L'émail R-1280 obtenu présente les mêmes caractéristiques que celles soulignées au chapitre 3 d'après les observations MEB-EDX : présence de bulles et de grains riches en Cr inclus dans une matrice amorphe (figure 5.2(A)). A fort grandissement, deux populations de grains riches en Cr se distinguent.

La première, figure 5.2(B), est caractérisée par une différence de morphologie entre le centre du grain et la périphérie. Le centre du grain apparaît homogène, alors que la périphérie est fragmentée en plusieurs cristaux. Cette hétérogénéité de morphologie correspond à une différence de composition chimique. Le cœur du grain est riche en Al et Zn, contrairement à la périphérie où ces éléments sont très peu concentrés. De plus, la périphérie montre une concentration en Cr plus importante que le cœur (figure 5.2(C)). L'échantillon R-*trempe* dont la cuisson a été arrêtée nette à 1280°C est également composé de grains hétérogènes en composition et en morphologie. Cette distribution en deux phases se forme donc au cours de la cuisson de l'émail et il ne s'agit pas d'une cristallisation au cours du refroidissement.

La seconde population est intégralement constituée de grains semblables à la périphérie des particules de la première population.

Le chrome apparaît d'ailleurs essentiellement dans ces grains, et n'a pas été détecté par EDX dans la partie vitreuse.

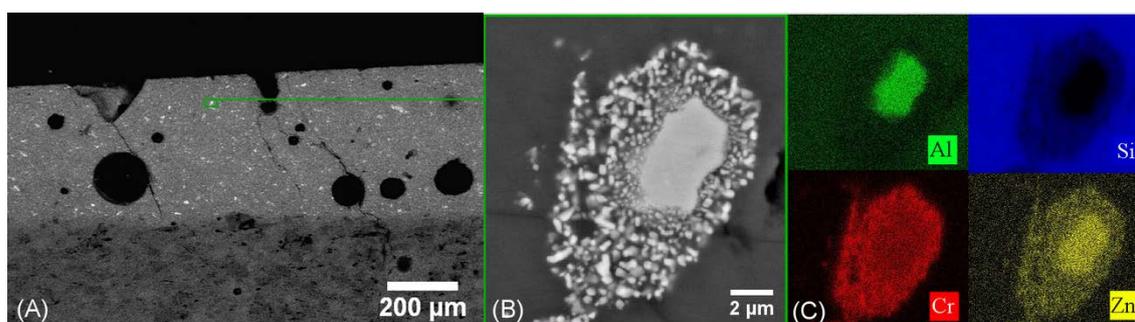


FIGURE 5.2 – (A) Image MEB analysée en électrons rétrodiffusés d'une partie de l'échantillon R-1280 en coupe, l'émail correspond à la partie du dessus; (B) Zoom sur un grain de pigment inclus dans la matrice vitreuse; (C) Cartographie MEB-EDX des principaux éléments constituant l'émail : Al (vert), Si (bleu), Cr (rouge) and Zn (jaune).

La figure 5.3 montre les clichés MEB des grains de pigments inclus dans les échantillons d'émaux dont la cuisson a été arrêtée à différentes températures (R-1180, R-1200, R-1220, R-1240, et R-1260). Plus le traitement thermique est avancé, plus la phase en périphérie, riche en Cr et d'aspect fragmenté, est importante. Ces observations complémentaires permettent de conclure que les cristaux ne proviennent pas d'une recristallisation durant le refroidissement de l'émail. Ils correspondent aux grains de pigment initiaux, partiellement altérés (première population) ou entièrement altérés (seconde population) par des réactions avec le liquide silicaté issu du composant incolore.

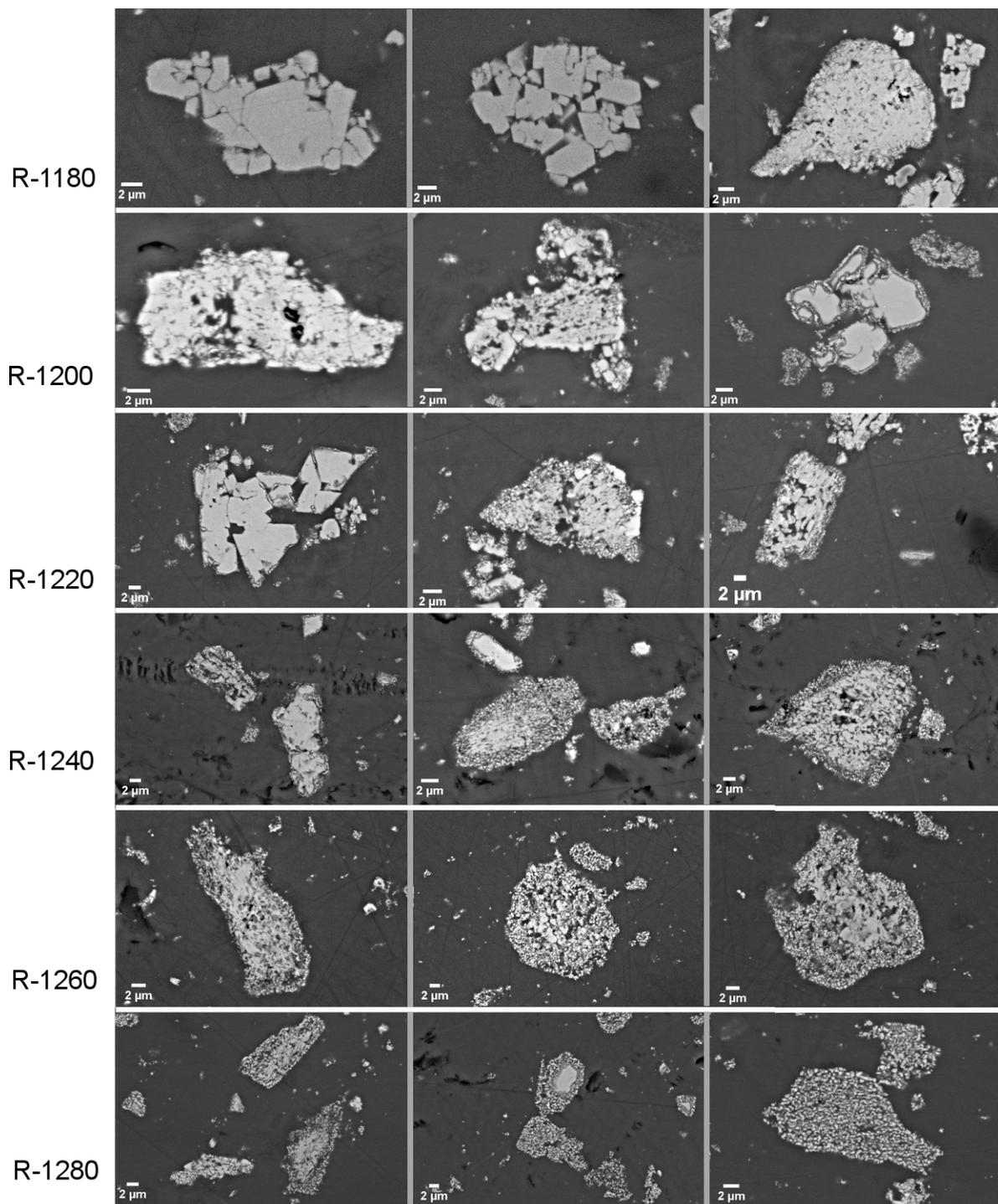


FIGURE 5.3 – Images MEB analysées en électrons rétrodiffusés de grains de pigment inclus dans la matrice vitreuse des échantillons R-1180, R-1200, R-1220, R-1240, R-1260 et R-1280.

La figure 5.4 montre l'évolution des diagrammes DRX des couvertes après que la cuisson a été stoppée à différentes températures. Le fond diffus à  $2\theta \simeq 26^\circ$  est dû à la vitrification du composant incolore. Néanmoins le processus n'est pas complet puisque du quartz  $\text{SiO}_2$  est détecté jusqu'aux températures les plus élevées (pics de Bragg indexés par des carrés). La phase initiale  $\text{ZnAl}_{1.59}\text{Cr}_{0.41}\text{O}_4$  appartenant au pigment 10045 (caractérisé au chapitre 4) disparaît graduellement en faveur d'une phase caractérisée par les mêmes pics, mais décalés vers des valeurs de  $2\theta$  plus faibles. Cela correspond à une augmentation du paramètre de maille  $a$ , observé quand la teneur en Cr est plus élevée dans  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ . En utilisant l'équation 4.2, nous avons déterminé que la nouvelle phase correspond à  $\text{ZnAl}_{0.54}\text{Cr}_{1.46}\text{O}_4$  ( $x = \pm 0.04$ ). La position des pics caractéristiques de  $\text{ZnAl}_{1.59}\text{Cr}_{0.41}\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_{0.54}\text{Cr}_{1.46}\text{O}_4$  (zoom dans la figure 5.4) n'est pas modifiée au cours du traitement thermique. Cela indique une distribution bimodale des deux phases, et non un changement continu de composition.

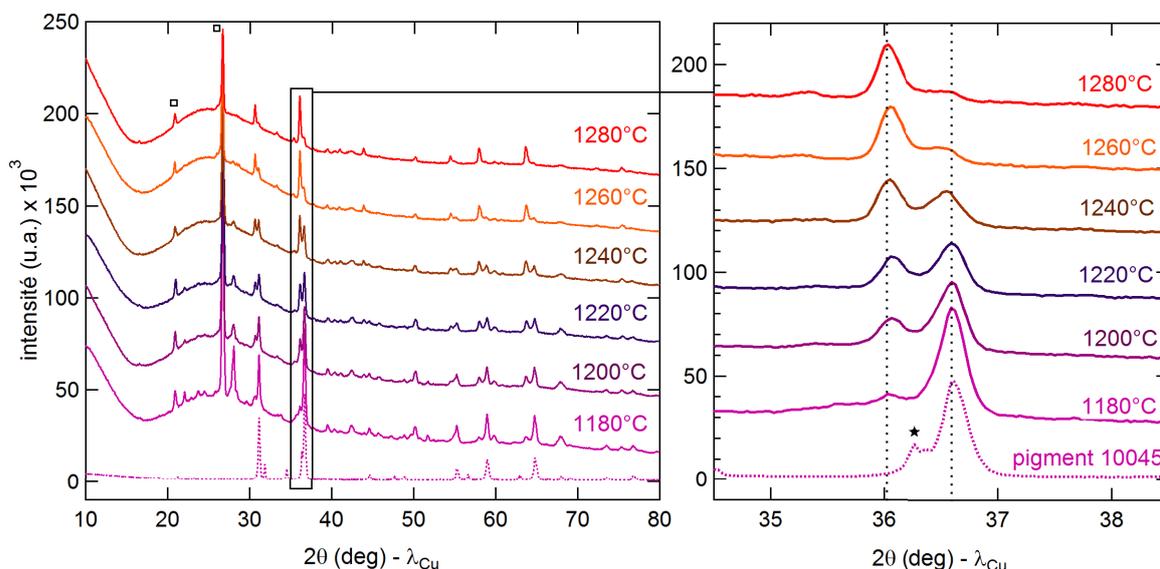


FIGURE 5.4 – Diagrammes DRX des échantillons cuits à différentes températures : R-1180, R-1200, R-1220, R-1240, R-1260 et R-1280. En ligne pointillée le diagramme DRX du pigment 10045 de départ. Le pic indexé avec une étoile appartient à ZnO.

Afin de déterminer comment l'environnement du chrome est modifié par la formation de la phase plus riche en Cr  $\text{ZnAl}_{0.54}\text{Cr}_{1.46}\text{O}_4$  durant la cuisson, des analyses de  $\mu$ -XANES ont été effectuées pour sonder l'environnement du Cr à la périphérie des grains et au centre. L'encart (C) de la figure 5.5 correspond à la cartographie XRF acquise sur le grain de pigment observée au MEB précédemment. Les principaux éléments sont représentés : Cr en rouge, Si en bleu et Al en vert. Les rectangles noirs représentent les points d'analyse XANES et leur taille correspond à la résolution spatiale du faisceau de rayons X ( $0.2 \times 0.7 \mu\text{m}^2$ ). Les trois structures  $a$ ,  $b$  et  $c$  caractéristiques du  $\text{Cr}^{3+}$  en symétrie octaédrique dans les spinelles [84] se retrouvent

sur les spectres XANES du pigment 10045 et des deux régions analysées (figure 5.5 (A)). Les spectres du pigment et du centre du grain sont semblables. Tandis que *c* est décalé de 0.92 eV vers les plus faibles énergies entre le centre du grain et la périphérie, les positions de *a* et *b* sont les mêmes pour les deux zones. La région du pré-seuil (encart (B) de la figure 5.5) présente deux structures  $\alpha$  et  $\beta$  communes aux deux zones et une troisième structure  $\gamma$  présente uniquement sur le spectre de la périphérie du grain. Le décalage vers les plus faibles énergies de *c* et l'apparition de la structure  $\gamma$  sont observés quand la teneur en Cr augmente le long de la solution solide  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  [84]. Ces analyses sont donc en accord avec (i) la présence d'une phase  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  pauvre en Cr qui correspond au grain de pigment initial (centre) et (ii) la présence d'une phase  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  riche en Cr à la périphérie et qui apparaît durant le traitement thermique, en accord avec la DRX et les observations MEB-EDX.

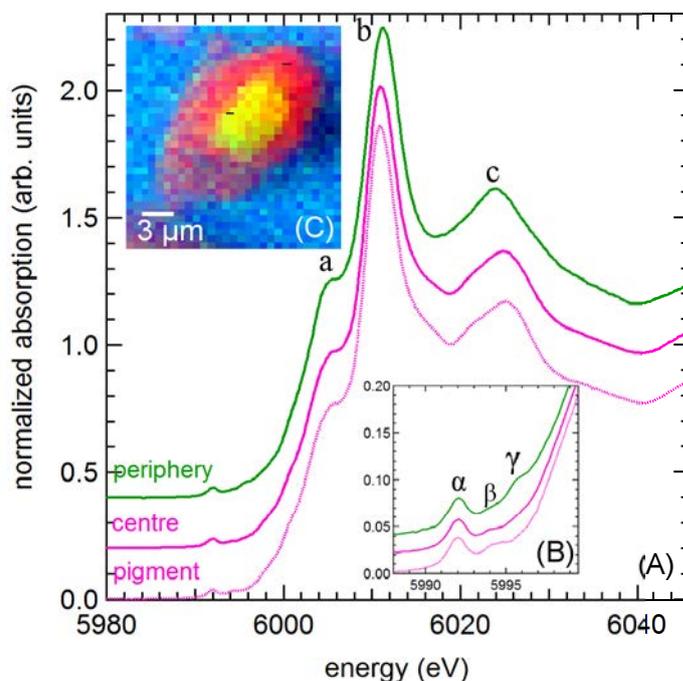


FIGURE 5.5 – (A) Spectres XANES au seuil K du Cr du pigment 10045 (rose pointillé), d'une zone au centre de grain (rose) et d'une zone en périphérie (vert). (B) Zoom sur la région du pré-seuil. (C) Cartographie XRF des principaux éléments : Al (vert), Si (bleu) et Cr (rouge).

### 5.1.3 Paramètres impliqués dans la réactivité des pigments composés de spinelles $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$

#### Influence du traitement thermique sur la stabilité de la phase spinelle

A la fin de la cuisson des décors à la manufacture, une fois que la température finale désirée est atteinte, aucun plateau de température n'est effectué et le four est éteint. Comme nous l'avons vu précédemment, ce processus de cuisson est hérité de l'utilisation des fours à bois pour lesquels le maintien d'une température constante était particulièrement difficile.

Puisque certains grains de pigment ne sont pas complètement dissous en faveur de la phase riche en Cr, le traitement thermique classique a été modifié afin de tester l'influence d'un isotherme à 1280°C selon un plateau de 5h. La DRX et les images MEB sur l'échantillon R-1280-5h montre que les grains de pigment initiaux disparaissent totalement après le plateau et sont remplacés par la phase riche en Cr.

Nous avons ensuite exploré l'effet de la température du plateau : 1160°C, 1200°C et 1350°C ont été testés. Les températures ont été sélectionnées dans une gamme raisonnable pour la porcelaine : en dessous de 1160°C, le composant incolore n'est pas suffisamment vitrifiée, et au-delà de 1350°C, le support en porcelaine dure nouvelle est soumis à des déformations trop importantes. La figure 5.6 montre les variations du paramètre du maille  $a$  en fonction de  $x$  dans  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  (A) et un zoom entre 34 et 40°  $2\theta$  des diagrammes DRX des différents échantillons (B). La composition de la phase riche en chrome qui se forme pour les échantillons cuits à 1160°C, 1200 °C ou 1280°C pendant 5h est très proche de la phase  $\text{ZnAl}_{0.54}\text{Cr}_{1.46}\text{O}_4$  précédemment observée pour une cuisson standard. Le changement le plus significatif s'observe pour la quantité relative des deux phases : la dissolution du pigment est moins avancée quand la température est plus basse. En ce qui concerne l'échantillon cuit à 1350°C pendant 10h, on peut voir que la phase nouvellement formée a une composition différente, moins concentrée en Cr. Néanmoins, pour chaque traitement thermique, la phase initiale du pigment se dégrade en faveur d'une phase riche en Cr.

#### Influence de la composition initiale en pigment

La composition du pigment a été modifiée afin de voir si la phase  $\text{ZnAl}_{0.54}\text{Cr}_{1.46}\text{O}_4$  est toujours obtenue quelque soit la teneur en chrome initiale. Trois compositions le long de la solution solide  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ont été choisies :  $\text{ZnAl}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$  ( $x=0.4$ ), proche du pigment 10045,  $\text{ZnAl}_{0.6}\text{Cr}_{1.4}\text{O}_4$  ( $x=1.4$ ), proche de la phase nouvellement formée lorsque un émail composé du pigment 10045 est cuit, et  $\text{ZnAlCrO}_4$  ( $x=1.0$ ), une composition intermédiaire. L'étude du comportement de  $\text{ZnAl}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$  dans le composant incolore permet de s'affranchir de l'influence possible du ZnO également présent dans le pigment 10045 comme phase auxiliaire. Les échantillons ont été cuits selon un traitement thermique standard (1000°C en

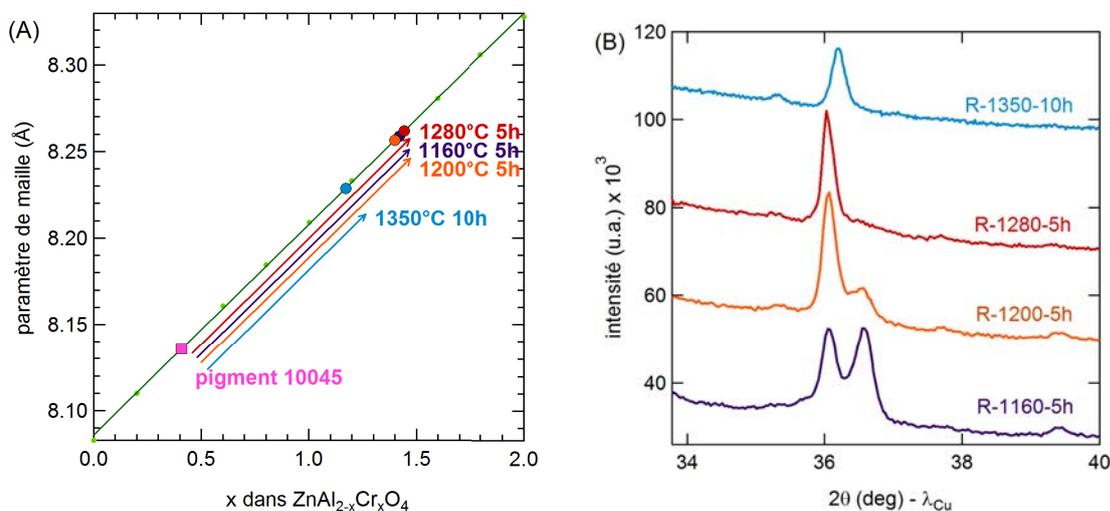


FIGURE 5.6 – (A) En vert, variation du paramètre de maille cubique  $a$  de  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  calculé par affinement Rietveld en fonction de la concentration en Cr  $x$  [84]; la composition initiale du pigment 10045 et la composition de la phase principale des échantillons R-1160-5h, R-1200-5h, R-1280-5h et R-1350-10h sont placées sur cette droite. Les flèches indiquent l'évolution de la composition du spinelle depuis le pigment initial 10045 vers la nouvelle phase formée suivant les différents traitements thermiques. (B) Zoom entre  $34^\circ < 2\theta < 40^\circ$  sur les diagrammes DRX des échantillons R-1160-5h, R-1200-5h, R-1280-5h et R-1350-10h.

10h puis  $1280^\circ\text{C}$  en 5h30). La figure 5.7 présente l'évolution du paramètre de maille  $a$  avec la teneur en chrome  $x$  dans  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  (A), et un exemple d'affinement Rietveld sur l'échantillon  $\text{ZnAlCrO}_4$  ( $x=1$ ) et son émail correspondant R-AlCr10 (B). Pour la composition de la phase initiale  $\text{ZnAl}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$ , le pigment réagit avec le composant incolore pour former la phase  $\text{ZnAl}_{0.52}\text{Cr}_{1.48}\text{O}_4$ , qui a une composition proche de celle obtenue à partir du pigment 10045. Pour les compositions  $\text{ZnAlCrO}_4$  et  $\text{ZnAl}_{0.6}\text{Cr}_{1.4}\text{O}_4$ , les phases qui se forment présentent une teneur en Cr encore plus élevée :  $\text{ZnAl}_{0.32}\text{Cr}_{1.68}\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_{0.16}\text{Cr}_{1.84}\text{O}_4$ , respectivement.

Il y a donc une tendance systématique à ce que la phase spinelle de départ se transforme en une phase plus riche en Cr. La composition  $\text{ZnAl}_{0.52}\text{Cr}_{1.48}\text{O}_4$  n'est pas spécialement stable, et la composition de la phase formée suite à la dissolution du grain de départ dépend fortement du rapport Cr/Al dans la phase de départ. Le changement de composition de la phase spinelle au cours du traitement thermique reflète une diffusion de l'aluminium (et du zinc) du pigment vers l'amorphe issu du composant incolore.

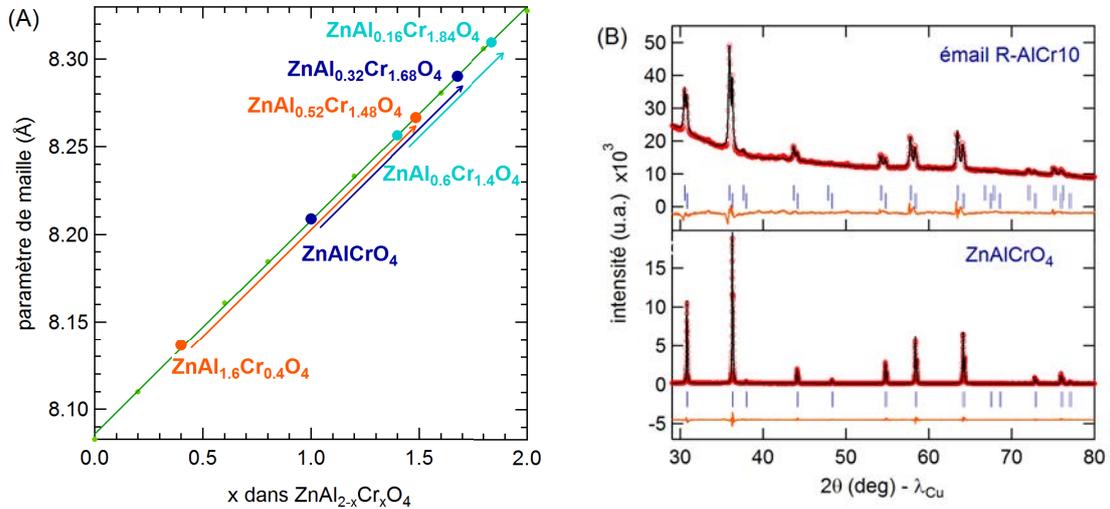


FIGURE 5.7 – (A) En vert, variation du paramètre de maille cubique  $a$  de  $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$  calculé par affinement Rietveld en fonction de la concentration en Cr  $x$  [84] ; la composition initiale des références  $ZnAl_{1.6}Cr_{0.4}O_4$  (en orange),  $ZnAlCrO_4$  (en bleu foncé) et  $ZnAl_{0.6}Cr_{1.4}O_4$  (en bleu clair) et leur évolution dans les couvertes respectives R-AlCr04, R-AlCr10 et R-AlCr14 après le traitement thermique sont placés sur la droite. (B) Exemple d'un affinement Rietveld de la référence  $ZnAlCrO_4$  et de la couverte correspondante R-AlCr10 (le même code couleur est utilisé que dans la figure 4.12).

### Influence de la composition du composant incolore

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que les phases spinelles  $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$  ne sont pas stables dans le composant incolore car l'aluminium et le zinc migrent dans la matrice vitreuse autour des grains de pigment. Nous avons tenu à savoir dans quelle mesure un changement de la teneur en Al ou Zn dans la matrice vitreuse modifie la transformation de la phase spinelle. Cela peut être contrôlé par la composition du composant incolore. Puisque la principale différence entre les différents composants incolores de grand feu\* utilisés à Sèvres concerne la teneur en Al, nous nous focaliserons sur cet élément.

Au cours de la cuisson de l'émail, les différents composants incolores se transforment en verres de type alumino-silicate de calcium pour lesquels un paramètre important est la compensation de charge des tétraèdres  $AlO_4$  par les alcalins (A) ou alcalino-terreux (AT). Le rapport suivant, défini au chapitre 3, traduit la peraluminosité d'un échantillon :

$$p.a = \frac{n_{Al_2O_3}}{n_{Na_2O+MgO+K_2O+CaO}}$$

La peraluminosité du composant incolore CI-DN sélectionné pour cette étude est égal à 0.50. La peraluminosité du CI-DN a été augmentée par ajout de  $\alpha-Al_2O_3$  comme décrit dans la

partie expérimentale. Les composants incolores résultants appelés CIA11 et CIA12 ont un paramètre de peraluminosité de 0.67 et 0.88 respectivement. Les échantillons sont tout d'abord cuits selon le traitement thermique classique (1000°C en 10h puis 1280°C en 5h30). La couleur rose du pigment de départ apparaît préservée dans les composants plus riches en Al CIA11 et CIA12. La figure 5.8 montre la fonction de rémission  $F(\rho_\infty)$  du pigment 10045 et des couvertes colorées préparées à partir de ce pigment et de CI-DN, CIA11 et CIA12. La position des deux bandes d'absorption principales des couvertes R-CIA11 et R-CIA12 est décalée vers les plus faibles nombres d'onde par rapport à celles du pigment, mais moins que celles de l'échantillon obtenu avec CI-DN.

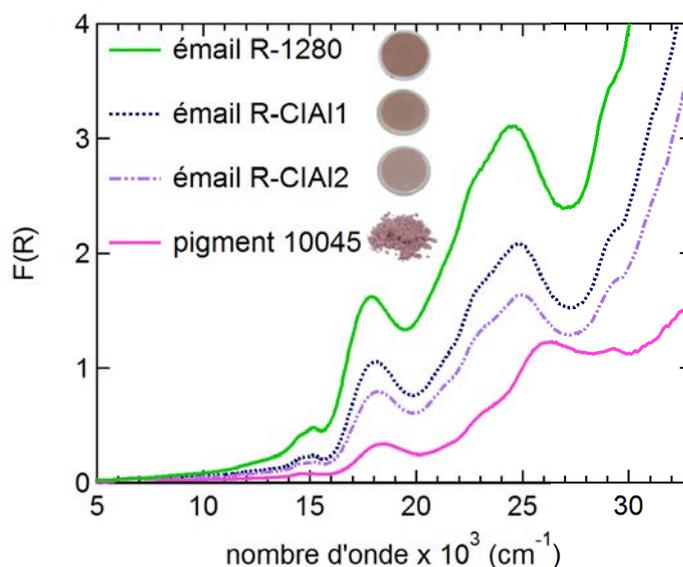


FIGURE 5.8 – Fonctions de rémission calculées à partir des spectres de réflectance diffuse du pigment 10045 et des émaux composés de ce pigment et de CI-DN, CIA11 et CIA12.

Ce résultat est confirmé par observations au MEB (figure 5.9) des grains de pigment inclus dans la matrice incolore obtenue à partir de CIA11 et CIA12. En effet, la couche réactionnelle entre le grain de pigment et la matrice amorphe est bien plus faible que celle qui se forme à partir de CI-DN (figure 5.2). Ceci a été observé sur la plupart des grains de pigment et est représentatif des échantillons.

Après le traitement thermique standard, CIA11 et CIA12 ont seulement partiellement fondu car l'addition d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  rend le mélange moins fusible. La présence de phases cristallisées restantes de CIA11 et CIA12 rend les affinements Rietveld plus complexes. La température de cuisson des échantillons a donc été augmentée à 1350°C et un plateau de 10h a été appliqué afin de mieux vitrifier les composants incolores. La figure 5.10 présente les diagrammes DRX des trois échantillons cuits avec ce traitement thermique. La composition de la nouvelle phase

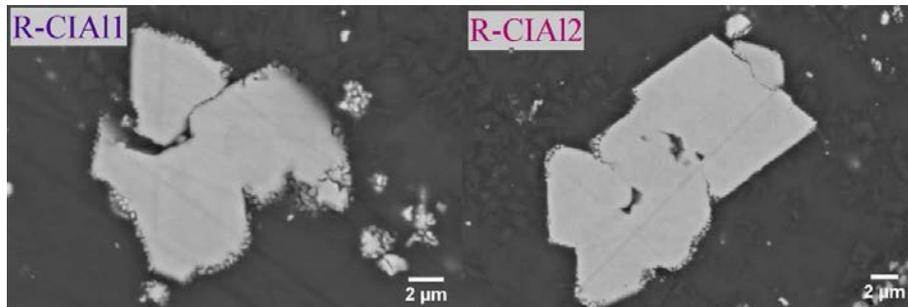


FIGURE 5.9 – Images MEB analysées en électrons rétrodiffusés d'un grain de pigment des couvertes R-CIA11 (gauche) and R-CIA12 (droite).

formée est corrélée à la teneur en Al dans le composant incolore : quand la concentration en Al est plus importante, la phase spinelle formée a une teneur en Al plus élevée. Cela indique qu'Al migre moins dans le verre.

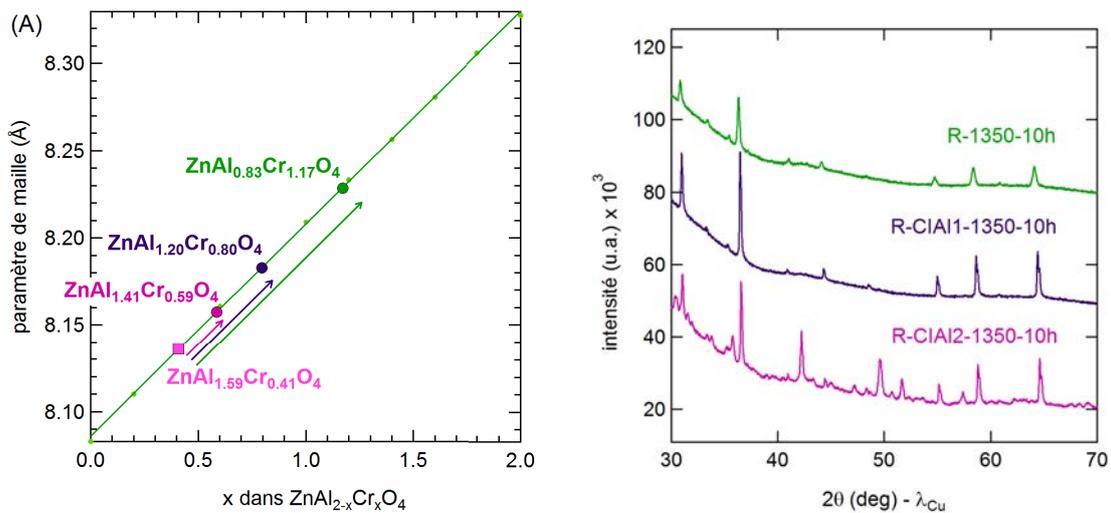


FIGURE 5.10 – (A) En vert, variation du paramètre de maille cubique  $a$  de  $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$  calculé par affinement Rietveld en fonction de la concentration en Cr  $x$  [84] ; la composition initiale du pigment 10045 et son évolution dans CI-DN (vert), CIA11 (violet) et CIA12 (rose) après le traitement thermique sont placés sur la droite ; (B) diagrammes DRX des échantillons R-1350-10h, R-CIA11-1380-10h et R-CIA12-1350-10h.

### 5.1.4 Étude de la diffusion de l'aluminium dans la matrice vitreuse

Les mélanges entre composant incolore et pigment ont tous été broyés (avant dépôt sur porcelaine et cuisson) dans un broyeur planétaire en agate (300 tours par minute pendant 10min). Cette étape permet de s'assurer que les grains de pigments ne forment pas d'agrégats au sein de la couverte. Lorsque les mélanges ne sont pas suffisamment broyés, la présence d'agrégats de pigment se remarque à l'œil nu ou au microscope optique. Dans le cas de l'étude présentée ici, l'existence de ces agrégats est intéressante afin de voir si la présence d'une quantité importante de pigment dans un volume restreint change le mécanisme de dissolution des grains de pigments. Pour cette raison, nous avons supprimé l'étape de broyage dans un broyeur planétaire, et gardé uniquement le broyage sur glace (expliqué au chapitre 3). L'échantillon a été cuit selon le traitement thermique classique, c'est-à-dire 1000°C atteint en 10h puis 1280°C atteint en 5h30. Il est nommé *R-non-broyé*. L'échantillon après cuisson présente la même teinte marron que les autres. Des inclusions de grain de pigments roses sont cependant visibles à l'œil nu. Les analyses DRX et UV-visible conduisent aux mêmes conclusions que la partie précédente. Les échantillons ont alors été observés au MEB dans un premier temps, puis au TEM sur une lame FIB dans un second temps.

#### Mise en évidence de la diffusion de Al dans le composant incolore

La principale différence entre l'échantillon *R-non-broyé* et l'échantillon R-1280 réside dans la taille des grains de pigments. Comme pour R-1280, les plus petits grains sont entièrement digérés. Ils sont donc entièrement composés de la phase riche en Cr et leur diamètre est inférieure à 2  $\mu\text{m}$ . Les grains de pigment de taille plus importante, environ 10  $\mu\text{m}$ , ne sont pas entièrement dissous et le grain de pigment de départ est toujours présent comme dans la figure 5.2. Cependant, contrairement à R-1280, l'échantillon *R-non-broyé* est caractérisé par la présence de grains de pigment de tailles encore plus importantes (supérieure à 15  $\mu\text{m}$ ) et par des agrégats de grains de pigment. Ces grains de tailles importantes sont caractérisés par une phase supplémentaire, plus riche en Al que l'amorphe, et rayonnant à partir du grain de pigment (figure 5.11). La phase supplémentaire riche en Al est particulièrement visible sur la cartographie EDX de l'aluminium en vert. Le diamètre moyen du grain non dissous (cœur) est de 16  $\mu\text{m}$ , nettement supérieur à celui de la figure 5.2 qui est de 4  $\mu\text{m}$ .

La phase riche en Al rayonnant depuis les grains de pigment est également observée au niveau des agrégats, comme illustré sur la figure 5.12. La présence de cette phase confirme qu'au cours de la dissolution des grains de pigments, l'aluminium diffuse depuis le pigment vers le verre. Lorsque les échantillons sont cuits pendant 15h, cette phase n'est plus présente. Il s'agit donc d'une phase intermédiaire, cristallisée, qui apparaît au début de la dissolution des grains et résulte directement de la migration de l'aluminium dans le verre.

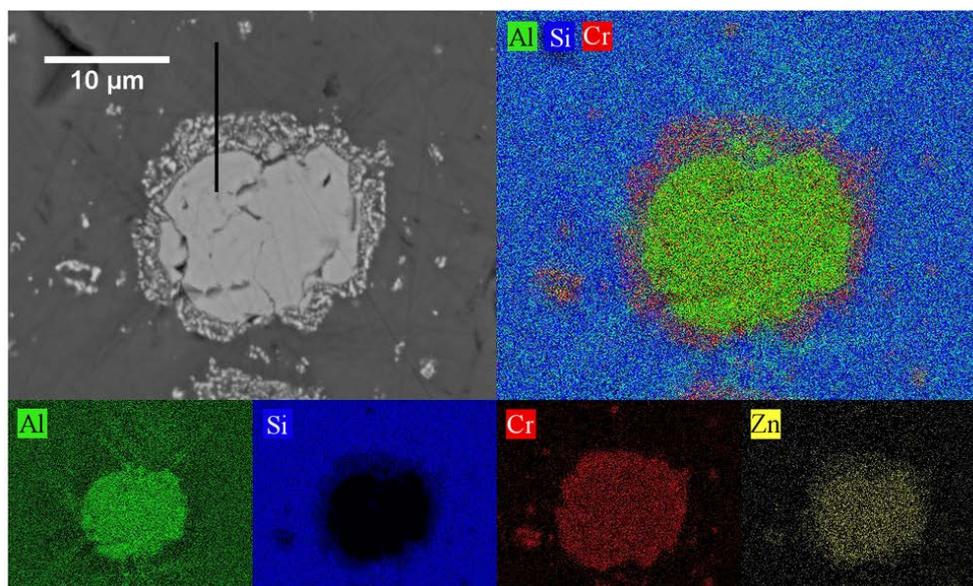


FIGURE 5.11 – Image MEB analysée en électrons rétrodiffusés d’un grain de pigment inclus dans l’échantillon R-*non-broyé* et cartographie EDX des éléments majeurs composant la CCPN : Al (vert), Si (bleu), Cr (rouge) et Zn (jaune). La ligne noire sur l’image MEB correspond à la position approximative de la lame FIB réalisée au paragraphe suivant.

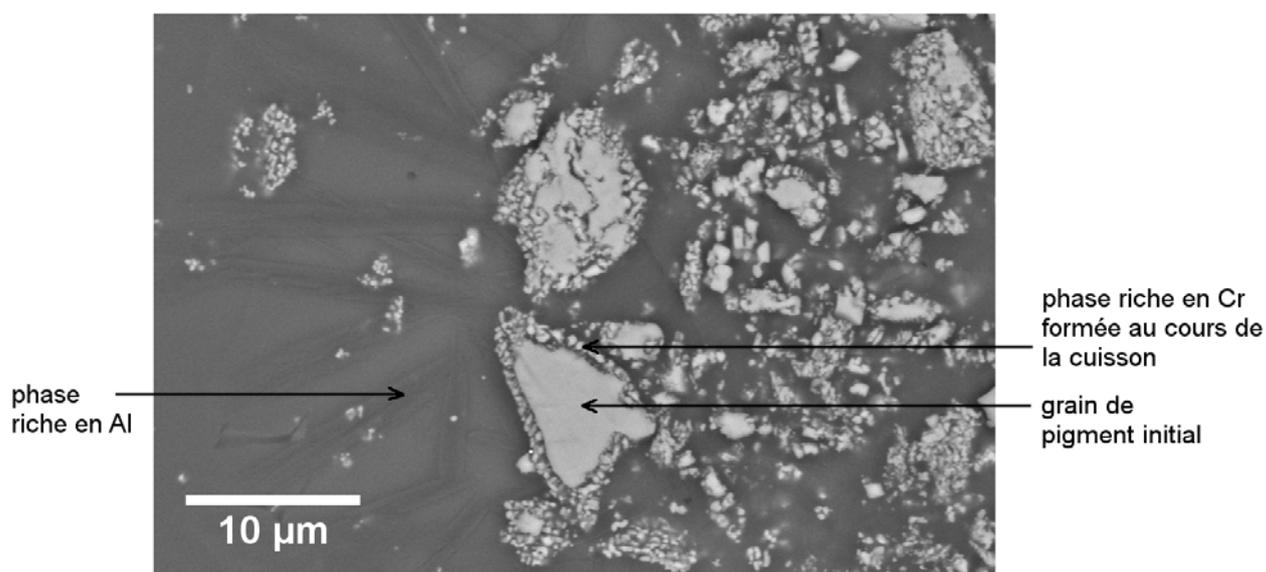


FIGURE 5.12 – Image MEB analysée en électrons rétrodiffusés d’un agrégat de grains de pigment de R-*non-broyé*.

### Présence d'une phase intermédiaire cristallisée et riche en Al

Une lame FIB a été réalisée sur le grain de la figure 5.11, à l'interface amorphe/grain de pigment selon la ligne noire. L'observation de la lame au microscope électronique en transmission permet d'avoir une meilleure résolution de l'interface qu'au MEB et également de réaliser de la diffraction électronique qui informe sur la structure cristalline.

Quatre zones se distinguent sur l'image STEM et les cartographies élémentaires effectuées sur la lame FIB (figure 5.13). La zone (1) correspond à la couverte incolore qui est issu de la vitrification du composant incolore CI-DN au cours du traitement thermique. Elle a une composition chimique proche de CI-DN. Les clichés de diffraction électronique confirment que cette zone est bien amorphe.

Les zones (2) et (3) correspondent aux phases précédemment observées au MEB (figure 5.2 partie précédente) : le cœur du pigment initial non dissous et riche en Al (2) est entouré de grains plus petits, riches en Cr (3). Les clichés de diffraction électronique sur les deux zones montrent que les grains sont monocristallins, orientés selon la même direction, et qu'il s'agit bien d'une phase spinelle de type  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ . La faible différence de paramètre de maille entre la structure cristalline au centre du grain et à la périphérie ne permet pas de les distinguer de façon certaine à partir des clichés de diffraction électronique. Leur composition chimique déterminée à partir de la cartographie permet cependant de les distinguer.

Enfin, les zones (4) correspondent à des zones semblant diffuser du grain de pigment vers la matrice amorphe (zone (1)). Ces phases qui étaient seulement distinguées au MEB, apparaissent ici clairement, sous forme de "dendrites". Les clichés de diffraction électronique effectués sur ces dendrites montrent qu'elles sont cristallines.

D'après les cartographies élémentaires, la composition de la zone (4) est proche de l'anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ). Ce minéral correspond au pôle calcique de la série des feldspaths plagioclases. Elle forme une solution solide avec l'albite  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  qui est le pôle sodique des feldspaths plagioclases. L'anorthite peut donc contenir des traces de sodium. La composition chimique de l'anorthite correspond au joint de compensation de charge, c'est-à-dire à une peraluminosité de 1. La phase intermédiaire de type (4) est donc plus riche en Al que la composition du verre, ce qui traduit un enrichissement en Al par rapport au reste de la matrice vitreuse.

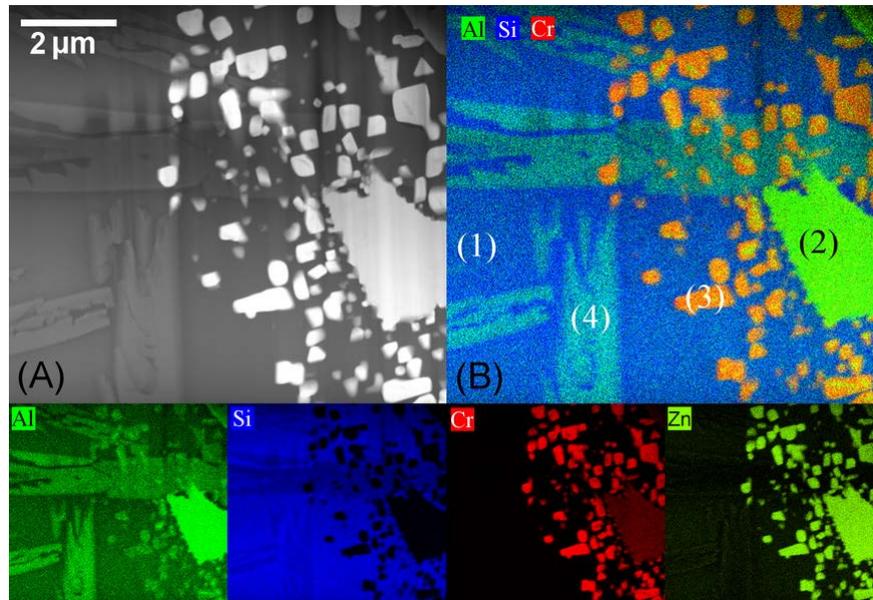


FIGURE 5.13 – (A) Image STEM d’une partie de la lame FIB. (B) Cartographie EDX des éléments principaux : Al(vert), Si (bleu), Cr (rouge) et Zn (vert clair).

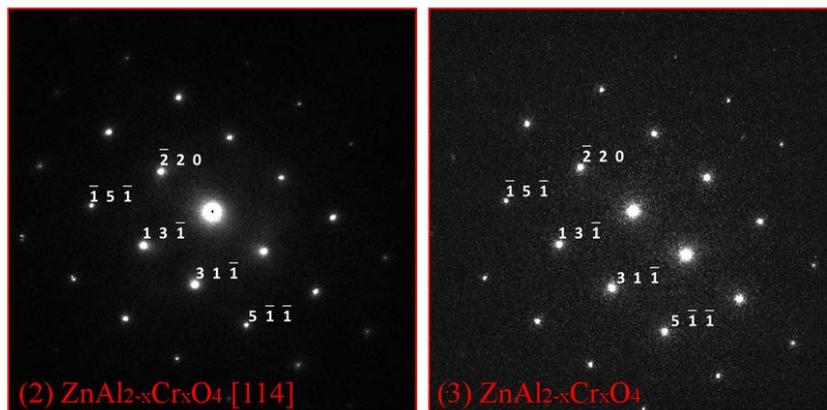


FIGURE 5.14 – Clichés de diffraction électronique des zones (2), (3) et (4) (repérés sur l’image STEM).

La composition chimique de la partie amorphe se formant au cours de la vitrification de la couverte incolore a été déterminée par micro-sonde électronique au chapitre 3 (tableau 3.6). Elle est principalement composée de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{CaO}$  dans les proportions massiques respectives suivantes : 74.56%, 9.05% et 11.59%. En négligeant les composants mineurs et en rapportant ces pourcentages à 100%, la composition de CI-DN est placée dans le diagramme ternaire  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  (figure 5.15). Lorsque la teneur en Al augmente à partir de cette composition, le système traverse le domaine de cristallisation de l’anorthite. Nous avons vu

que la dissolution des grains de spinelles au cours de la cuisson de l'émail conduit à la diffusion de l'aluminium dans la partie vitreuse entourant les grains. La diffusion de l'aluminium dans l'amorphe modifie donc localement la composition chimique et fait passer le système dans le domaine de cristallisation de l'anorthite.

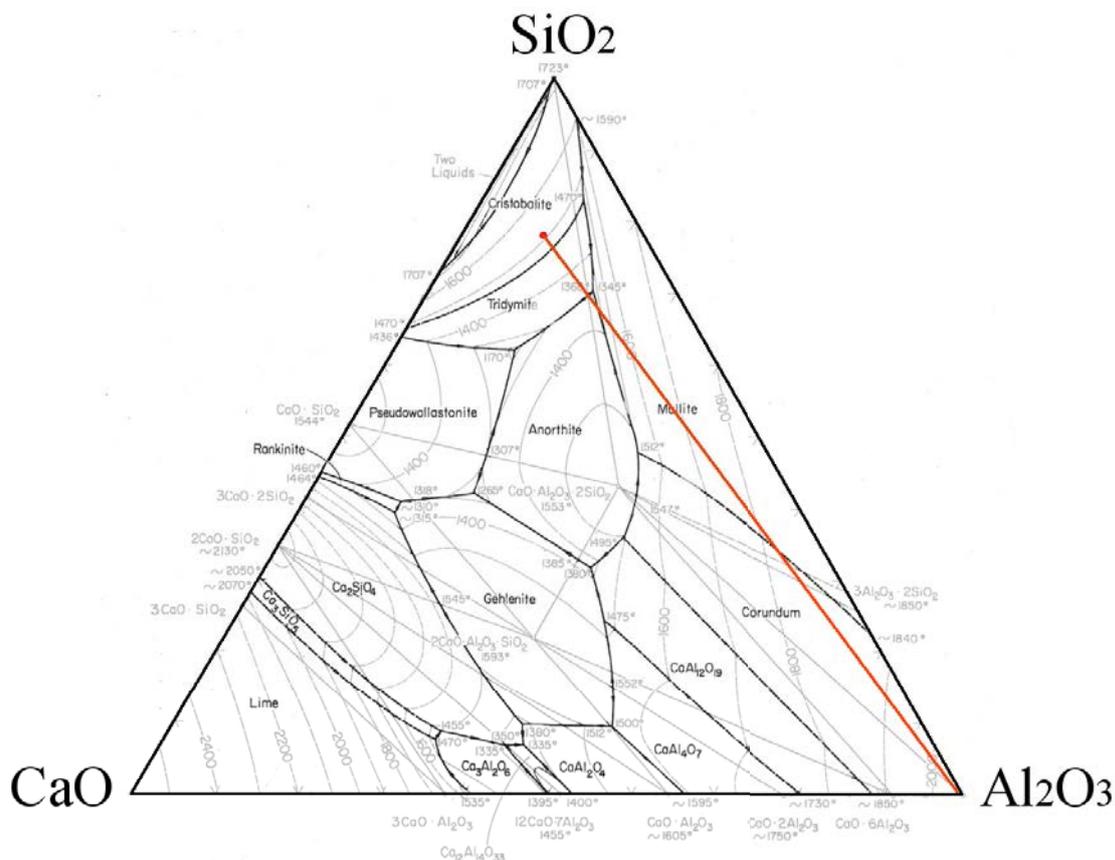


FIGURE 5.15 – Diagramme ternaire  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$  tiré de [106].

Ainsi, ces expériences apportent des informations supplémentaires sur le mécanisme de dissolution de la phase spinelle dans le silicate fondu issu de la vitrification de CI-DN. Elles confirment que l'aluminium migre effectivement à partir du grain de pigment dans le silicate. Lorsque la teneur en Al est trop importante, une phase intermédiaire cristallise. Ce mécanisme est similaire à celui observé sur la CCPN20 au chapitre 3 : la migration de Al dans le verre conduit à la formation d'une phase de composition semblable à l'anorthite.

### 5.1.5 Synthèse

#### Lien avec la couleur des échantillons

Après le traitement thermique de la couverte colorée composée du pigment 10045, un changement de couleur est observé : le pigment d'origine est rose et la couverte obtenue est marron. Les pigments 10015, 10016 et 10058 également composés de gahnite au chrome conduisent au même changement de couleur après cuisson de la couverte. Ce changement de couleur correspond à un décalage des deux bandes d'absorption principales sur le spectre en réflectance diffuse entre le pigment et la couverte lorsque la teneur en Cr augmente dans la solution solide  $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$  [99, 100, 84]. De plus, les mesures de DRX montrent une dissolution graduelle des grains de pigments composés de  $ZnAl_{1.59}Cr_{0.41}O_4$  en faveur d'une phase plus riche en Cr,  $ZnAl_{0.54}Cr_{1.46}O_4$ . Selon les observations MEB, les cartographies EDX et les spectres de  $\mu$ -XANES au seuil K du Cr, cette dernière phase apparaît à partir de la périphérie des grains de pigment, conduisant à la disparition progressive de la phase riche en Al et Zn. Ce transfert se traduit aussi dans la microstructure fragmentée de la phase riche en Cr qui se différencie de l'aspect de la phase initiale pauvre en Cr. La couleur le long de la solution solide  $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$  a été discutée au chapitre précédent et confirme que pour  $x=1.46$ , la couleur du composé est marron-rose. Le changement de couleur observé entre le pigment de départ rose et l'émail marron est donc expliqué par l'évolution de la composition de la phase spinelle du pigment le long de la solution solide  $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$  de  $x=0.41$  à  $x=1.46$ . Puisqu'il n'y a pas d'autre source de Cr dans le système, l'enrichissement apparent en Cr de la phase spinelle est en fait le résultat de la diminution de la teneur en Al et Zn qui migrent dans le verre. Ce processus peut être résumé par l'équation suivante :

$$[ZnAl_{2-x}Cr_xO_4]_{cristaux} = \frac{x}{y}[ZnAl_{2-y}Cr_yO_4]_{cristaux} + (1 - \frac{x}{y})[ZnAl_2O_4]_{verre} \quad (5.1)$$

où  $x=0.41$  et  $y=1.46$  selon les conditions expérimentales utilisées pour l'échantillon R-1280 (température de cuisson et composition de CI-DN).

Des expériences ont également été effectuées en utilisant un composant incolore déjà vitrifiée. Elles conduisent également à la dissolution de la phase spinelle d'origine en faveur de la phase  $ZnAl_{0.54}Cr_{1.46}O_4$ . Nous pouvons donc conclure que la phase spinelle  $ZnAl_{1.59}Cr_{0.41}O_4$  se dissout progressivement dans un silicate fondu avec la composition chimique de CI-DN par migration d'Al et Zn, résultant en un enrichissement des cristaux de spinelle en Cr.

#### Rôle de Cr, Al et Zn dans la dissolution de la phase spinelle dans le silicate fondu

Le traitement thermique appliqué à Sèvres conduit à une dissolution partielle de la phase spinelle  $ZnAl_{1.59}Cr_{0.41}O_4$ . La phase  $ZnAl_{0.54}Cr_{1.46}O_4$  se forme sans évolution continue de la composition du spinelle. N'ayant pas détecté de Cr dans la phase vitreuse par EDX, nous ne nous sommes pas intéressés au Cr qui peut éventuellement diffuser dans le mélange vitreux car

sa teneur est très faible et ne modifie pas la couleur de l'émail résultant. Une étude complète par micro-sonde électronique de la solubilité des phases spinelles appartenant au système  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  dans les verres fondus serait intéressante, en contrôlant la température et la fugacité en oxygène [71, 72, 73]. Il s'agit cependant de l'étude des propriétés physico-chimiques du Cr dans les verres fondus, qui ne reflètent pas la couleur des émaux dans notre cas.

Quand la teneur en Cr est modifiée dans la phase spinelle de départ, celle-ci se dissout en faveur d'une phase plus riche en Cr. Al et Zn jouent un rôle clé dans le processus de dissolution. La migration de l'aluminium dans la matrice vitreuse a notamment été mise en évidence par la formation d'une phase intermédiaire assimilée à l'anorthite. Nous pouvons émettre l'hypothèse que la migration de l'aluminium vient d'un excès d'alcalins et alcalino-terreux dans la matrice vitreuse. L'aluminium est en coordinence 4 dans un verre, ce qui induit la présence d'une charge négative au niveau du tétraèdre  $\text{AlO}_4^-$  compensée par des alcalins ou alcalino-terreux. Ces éléments, mobiles à haute température, sont aisément disponibles pour assurer la compensation de charge nécessaire à l'aluminium dans le verre et permettent donc son introduction dans le réseau vitreux. Au contraire, Cr est connu pour avoir une solubilité faible [76, 71] et des températures élevées sont nécessaires pour qu'il participe au réseau vitreux.

En contrôlant la proportion d'Al dans le composant incolore, la teneur en Cr, ou plus précisément le rapport  $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})$ , est modifiée dans la phase formée. Roeder et al. [69] montrent que la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans le verre fondu est bien corrélée à la quantité  $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})$  trouvée dans la phase spinelle. Même si le mécanisme n'est pas le même, cristallisation de spinelles pour Roeder et al. [69] et dissolution de spinelles dans notre cas, les deux sont fortement dépendant de la quantité d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans le verre fondu.

## 5.2 Stabilisation de la phase $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ dans les CCPN

Nous avons vu précédemment qu'il était possible de stabiliser la phase  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  en augmentant la teneur en aluminium dans le composant incolore. Afin d'avoir le même aspect vitrifié, cela requiert de cuire la couverte à une température beaucoup plus élevée que celle des CCPN, typiquement  $1380^\circ\text{C}$ . La pâte dure nouvelle de porcelaine étant cuite à  $1280^\circ\text{C}$ , ce processus ne peut pas être utilisé pour stabiliser le pigment composé de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  dans les CCPN. L'effet d'ajout de ZnO a également été évalué. Les grains de pigment initiaux se dissolvent tout de même, conduisant à une phase plus riche en chrome, et selon un mécanisme qui n'a pas été étudié en détail.

Martos et al. [91] ont observé que ZnO est nécessaire pour stabiliser la couleur rose d'un pigment composé de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  dans une fritte de verre utilisée pour faire des émaux. Nous avons donc ajouté ZnO au composant incolore, mais avec le pigment 10059 composé de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  et non le pigment 10045 composé de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  afin d'évaluer la possibilité de former la phase spinelle au cours de la cuisson de l'émail. La CCPN est préparée par mélange de 3.9 g de CI-DN, 0.6 g de ZnO et 0.5 g de pigment 10059 et déposée sur un support en por-

celaine. L'émail est cuit selon le traitement thermique classique pour la cuisson des CCPN et l'échantillon obtenu est nommé R-ZnO. Après cuisson, l'émail se caractérise par une couleur rose intense. L'affinement Rietveld (figure 5.16) met en évidence la formation de la phase spinelle  $\text{ZnAl}_{1.86}\text{Cr}_{0.24}\text{O}_4$  et la disparition des pics caractéristiques de ZnO, ainsi que des pics du pigment de départ 10059 composé de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ . L'émail a également été cuit avec un plateau de 15h à 1280°C. La phase spinelle  $\text{ZnAl}_{1.86}\text{Cr}_{0.24}\text{O}_4$  est conservée même après ce traitement thermique et est donc stable dans la gamme de températures considérée. Ce processus permet ainsi de stabiliser la phase spinelle en la cristallisant à partir de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  et ZnO dans l'émail pendant sa cuisson. En jouant sur la quantité de chrome initiale dans  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  et la quantité de ZnO il est possible de modifier la teneur  $x$  en chrome dans la phase  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  formée.

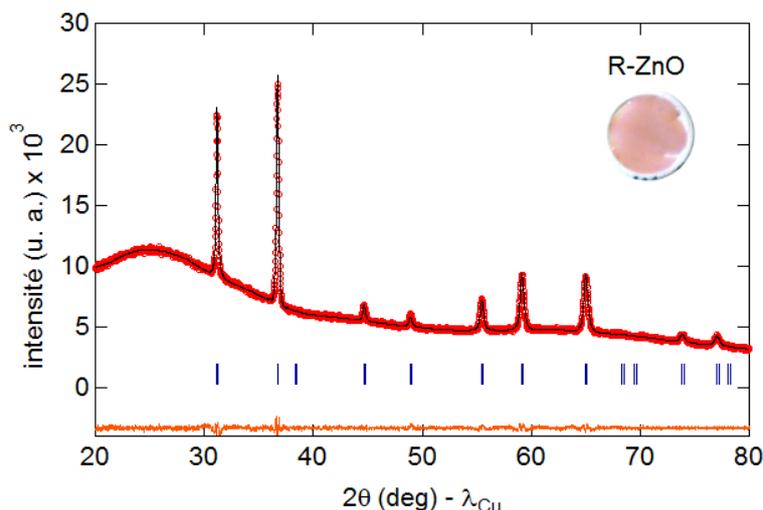


FIGURE 5.16 – Affinement Rietveld de la CCPN R-ZnO. Le même code couleur est utilisé que pour la figure 4.12.

En ce qui concerne l'aspect de l'émail obtenu, il présente le même aspect vitrifié que les autres CCPN. En effet, d'après son diagramme DRX la proportion d'amorphe par rapport à la phase cristallisée colorante est semblable aux autres CCPN étudiées. Ce processus peut donc être utilisé pour former des couvertes composés de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  dans le composant incolore de pâte dure nouvelle. La couleur rose saumon obtenue n'était pas présente dans la palette de couleurs\* des CCPN jusqu'à présent. L'introduction de cette nouvelle couleur à la palette des CCPN de la manufacture de Sèvres est en cours.

### 5.3 Généralisation aux autres spinelles

La couverte colorée de pâte nouvelle composée du pigment 10024 change également de couleur avec le traitement thermique et prend une teinte marron (tableau 3.4 du chapitre 3). Le pigment 10024 est composé d'une phase appartenant à la solution solide  $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ . Cette solution solide obéit également à la loi de Vegard : son paramètre de maille  $a$  varie linéairement avec la teneur  $x$  en chrome selon l'équation :

$$a(\text{Å}) = 0.1210x + 8.083(\text{Å}) \quad (5.2)$$

d'après les travaux de Prim et al. [90]. En utilisant cette relation, nous avons trouvé que le pigment 10024 était majoritairement composé de  $\text{MgAl}_{1.56}\text{Cr}_{0.44}\text{O}_4$ . Pour cette teneur en Cr, la phase est rose ce qui correspond bien à la couleur du pigment.

Une coupe de la couverte colorée composée du pigment 10024 a été observée au MEB par analyse en électrons rétrodiffusés (figure 5.17). Les grains de pigment présentent les mêmes caractéristiques que ceux de la couverte étudiée précédemment : le centre des grains est d'aspect homogène et riche en Al, alors que la périphérie présente une morphologie fragmentée et est riche en Cr.

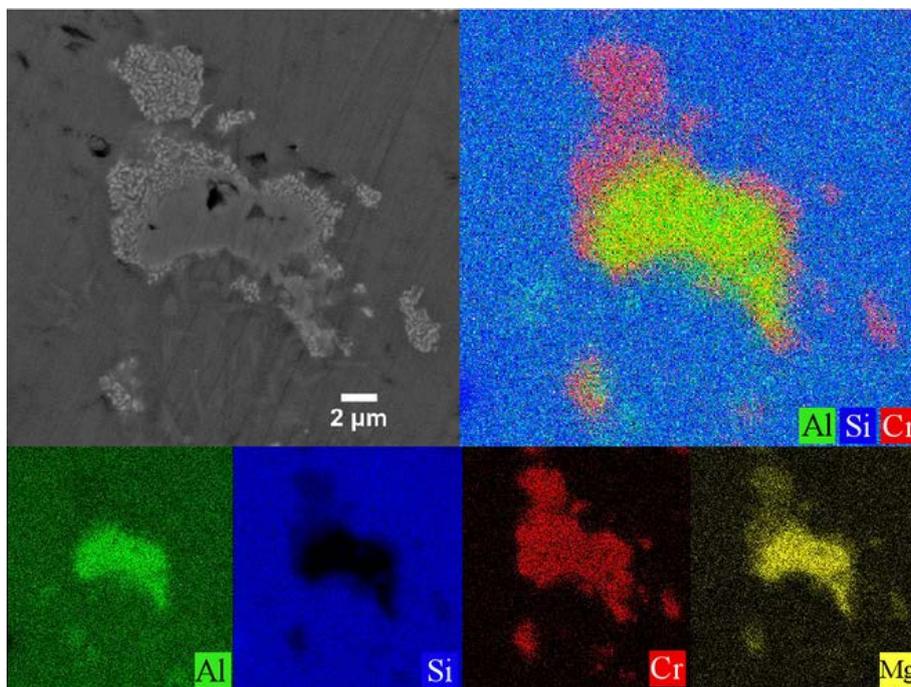


FIGURE 5.17 – Image MEB analysée par électron rétrodiffusés d'un grain de pigment inclus dans l'échantillon R-*non-broyé* et cartographie EDX des éléments majeurs composant la CCPN : Al (vert), Si (bleu), Cr (rouge) et Mg (jaune).

Le diagramme DRX effectué sur la couverte après cuisson montre que la phase initiale  $\text{MgAl}_{1.56}\text{Cr}_{0.44}\text{O}_4$  disparaît en faveur de la phase  $\text{MgAl}_{0.29}\text{Cr}_{1.71}\text{O}_4$  (figure 5.18). Pour cette teneur en chrome, le spinelle  $\text{MgAl}_{0.29}\text{Cr}_{1.71}\text{O}_4$  est de couleur marron [34]. L'écart entre les teneurs en Cr de la phase initiale et de la phase formée après cuisson est plus grand que dans le cas du pigment 10045 composé de  $\text{ZnAl}_{0.59}\text{Cr}_{0.41}\text{O}_4$ . Le magnésium et le zinc n'ont donc pas un rôle équivalent dans le processus : l'aluminium migre plus facilement dans le silicate fondu en présence de magnésium que de zinc.

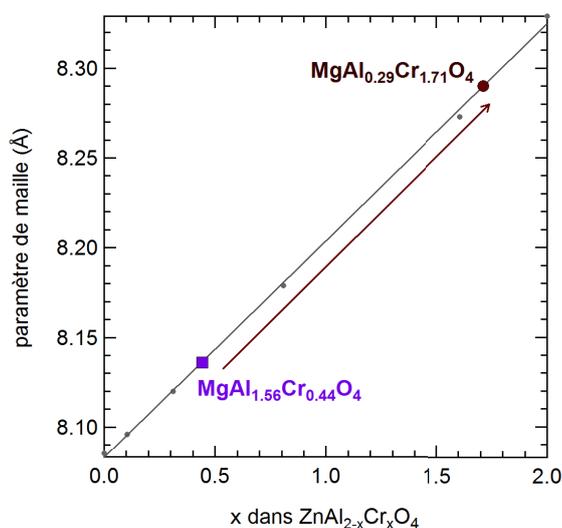


FIGURE 5.18 – En gris, variation du paramètre de maille  $a$  de la phase spinelle cubique  $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  en fonction de la concentration en Cr  $x$  d'après Prim et al. [90] ; la composition initiale du pigment 10024 et la composition de la nouvelle phase formée sont placés sur cette droite de référence.

Le grain de pigment de la figure 5.17 (MEB) a été caractérisé par spectroscopie XANES au seuil K du Cr (figure 5.19). Au centre comme à la périphérie, le signal XANES est caractéristique de  $\text{Cr}^{3+}$  dans  $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  [84]. Entre le centre et la périphérie du grain, des observations similaires à celles sur l'émail composé du pigment 10045 peuvent être faites : décalage de la structure c et apparition de la structure  $\gamma$  au niveau du pré-seuil. Ces analyses sont donc en accord avec la formation d'une phase enrichie en Cr à partir de la périphérie des grains de pigment.

Les spinelles  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  au chrome réagissent donc de manière similaire aux gahnites  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  au chrome dans un silicate fondu : la migration d'aluminium dans la matrice vitreuse conduit à un enrichissement de la phase spinelle en Cr. Ce mécanisme commun de dissolution progressive des grains de pigment en faveur d'une phase plus riche en Cr explique

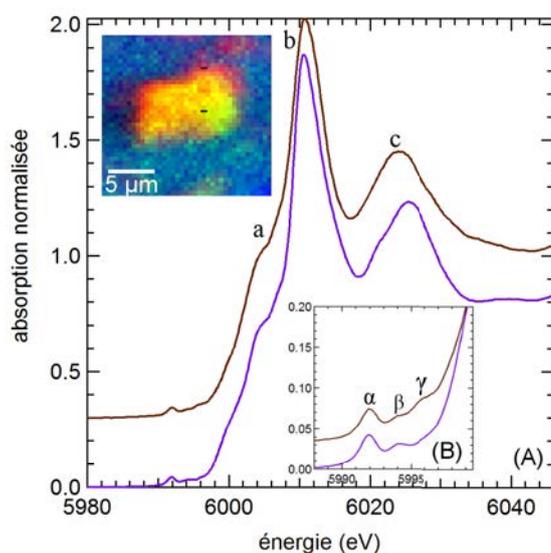


FIGURE 5.19 – (A) Spectre XANES au seuil K du Cr acquis au centre du grain (violet) et à la périphérie (marron); (B) Zoom sur la région du pré-seuil; (C) Cartographie XRF des éléments majeurs composant le pigment et la couverte : Al (vert), Si (bleu) et Cr (rouge).

dans les deux cas la nuance marron de l'émail après cuisson.

La réactivité d'un spinelle de type  $(\text{Mg,Al,Co})(\text{Al,Cr,Co})_2\text{O}_4$  a également été étudiée (pigment 10014). La migration de l'aluminium est mise en évidence au MEB, conduisant à la formation d'une phase plus riche en Cr en accord avec la DRX. Ce changement de phase correspond à un changement de couleur de bleu à bleu-vert de l'émail après cuisson. En effet, si l'on considère la solution solide  $\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{-CoCr}_2\text{O}_4$  en négligeant le magnésium, les couleurs varient de bleu à bleu-vert avec l'augmentation de la teneur en chrome (annexe D).

Ainsi, quelque soit la nature du cation divalent ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$ ), les spinelles considérées réagissent selon un mécanisme commun dans un silicate fondu.

## 5.4 Utilisation des pigments composés de gahnite au Cr à la manufacture

A la manufacture, les quatre pigments composés de gahnite au Cr (10015, 10016, 10045 et 10058) ne sont pas utilisés pour obtenir des CCPN. Ils sont utilisés dans d'autres décors, avec des composants incolores et des teneurs en pigments dans le composant incolore différents. Ces décors sont caractérisés par une couleur rose saumon. La phase spinelle  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ( $x$  variant de 0.18 à 0.41) est donc *a priori* stable dans les composants incolores utilisés puisque la couleur des pigments est conservée.

La per-aluminosité des composants incolores utilisés avec ces pigments est, dans la plupart des cas, supérieure à 1 (tableau 5.3). Ceci illustre à nouveau que l'augmentation de la teneur en Al dans le composant incolore permet de stabiliser la phase spinelle. Dans le cas des couvertes colorées de pâte dure nouvelle (CCPN) étudiées jusqu'à présent, la per-aluminosité du composant incolore étant de 0.50, les phases spinelles  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ne sont pas stables. Suite à la mise au point de la formule chimique de la pâte dure nouvelle en 1882 (cf chapitre 1), des palettes de couleurs\* ont été mises au point pour s'adapter à la température de cuisson plus basse de la pâte. Des essais de CCPN ont probablement été réalisés à partir de pigments de type gahnite au chrome, que nous n'avons pas retrouvés. A cause du changement de couleur de rose à marron non désiré, ces essais n'ont pas été retenus et c'est pourquoi les pigments composés de spinelles au chrome ne sont pas utilisés dans les CCPN. Les couleurs roses sur CCPN sont obtenues à partir de pigment de type  $\text{CaSnSiO}_5:\text{Cr}$  ou  $\text{SnO}_2:\text{Cr}$  (CCPN4 et CCPN5 étudiées au chapitre 3). Néanmoins le rose obtenu avec ces pigments n'a pas du tout la même teinte que celui obtenue à partir de la gahnite au chrome.

Seul un type de décor rose composé de pigment de type gahnite au chrome est obtenu à partir d'un composant incolore de per-aluminosité égale à 0.50 : la sous-couverte de pâte dure ancienne rose saumon n°5. Or la concentration en pigment dans le composant incolore est nettement supérieure dans les sous-couvertes (60% massique) que dans les couvertes colorées (10% massique). Bien que la per-aluminosité du composant incolore soit faible, la phase spinelle est stable dans ce décor. La concentration en pigment dans le composant incolore a donc également un rôle dans le mécanisme de réactivité des spinelles dans les silicates fondus. La phase spinelle étant majoritaire par rapport au silicate fondu, l'aluminium migre vraisemblablement moins facilement.

L'utilisation des pigments composés de gahnite au Cr à la manufacture permet donc de confirmer le rôle de la teneur en Al dans le composant incolore. Elle permet également de mettre en évidence l'importance de la concentration en phase spinelle dans le verre fondu, et c'est pourquoi nous avons travaillé avec des teneurs en pigment dans le composant incolore constantes.

TABLE 5.3 – Utilisation des pigments composés de  $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$  (10015, 10016, 10045 et 10058) dans les décors de porcelaine de la manufacture de Sèvres. La couverte colorée de pâte dure nouvelle R2 n'existe pas à la manufacture. Les per-aluminosités ont été calculées à partir des compositions chimiques données par D'Albis[6].

	Nom de la couleur	Pigment utilisé	Composant incolore	Per-aluminosité	Quantité de pigment dans le composant incolore en mas. %	Température (°C) de cuisson du décor	
Pâte dure ancienne (D.A.)	Couverte colorée	rose 7	<b>10045</b>	CI-DA	1.14	9.1	1380°C
	Sous-couverte	rose saumon 4	10015	Pegmatite de Marcognac	1.38	80	1380°C
		rose saumon 5	10058	CI-DN	0.50	60	1380°C
	Sur-couverte	rose saumon 2	<b>10045</b>	CI-DA	1.14	40	1380°C
		rose saumon 5	<b>10045</b>	CI-DA	1.14	45	1380°C
	Pâte colorée	rose fixe 16	10016	Tournaissures de D.N.	3.76	40	1380°C
Pâte dure nouvelle (D.N.)	Sous-couverte	rose fixe 16.1	10016	Tournaissures de D.N. (64.3%) et de D.A. (35.7%)	3.35	30	1380°C
		rose fixe 16.2	10016	Tournaissures de D.N. (37.5%) et de D.A. (62.5%)	3.13	20	1380°C
	Pâte colorée	rose saumon 4	<b>10045</b>	Tournaissures de D.N.	3.76	66.7	1280°C
		rose 202	<b>10045</b>	Tournaissures de D.N.	3.76	33.4	1280°C
Pâte dure nouvelle (D.N.)	Couverte colorée	R2 <i>pour cet étude</i>	<b>10045</b>	CI-DN	0.50	10	1280°C

## 5.5 Conclusion

Nous avons montré que le pigment 10045 majoritairement composé de  $\text{ZnAl}_{1.59}\text{Cr}_{0.41}\text{O}_4$  n'est pas stable dans un décor particulier pour porcelaine : les couvertes colorées de pâte nouvelle. Au cours de la cuisson, la migration de l'aluminium et du zinc du grain de spinelle vers la matrice vitreuse entraîne la formation progressive d'une phase spinelle enrichie en Cr en périphérie des grains. La formation de cette phase se traduit par un changement de couleur de l'émail : alors que le pigment initial est rose, la couverture colorée composée de ce pigment devient marron après cuisson. Nous avons mis en évidence que la teneur en aluminium dans le composant incolore permet de contrôler la teneur en chrome dans la phase formée. Cela permet d'expliquer pourquoi ce type de pigment est notamment utilisé à la manufacture dans les couvertes colorées de pâtes dures dont le composant incolore est riche en Al. La teneur élevée en Al de ce type de couverture fait qu'elles sont cuites à haute température. Les pigments composés de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  au chrome sont donc utilisés dans des décors de grand feu, et particulièrement dans des décors sur pâte dure ancienne qui cuisent à  $1380^\circ\text{C}$ .

Ce processus de dissolution progressive des grains de  $\text{ZnAl}_{1.59}\text{Cr}_{0.41}\text{O}_4$  en faveur d'une phase plus riche en chrome se retrouve pour d'autres pigments composés de spinelles, tels que  $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ou  $(\text{Mg,Al,Co})(\text{Al,Cr,Co})_2\text{O}_4$ . L'aluminium a donc systématiquement tendance à migrer dans la matrice vitreuse. Ce mécanisme a également été mis en évidence sur des pigments composés de  $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  au chapitre 3. En cristallisant le spinelle  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  dans le composant incolore, à partir du pigment composé de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{ZnO}$ , nous avons pu stabiliser la phase  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  et permettre l'ajout d'une nouvelle couleur à la palette des CCPN.

Le composant incolore se vitrifie au cours de la cuisson et sa composition est celle d'un verre d'aluminosilicate de calcium. Au-delà de la problématique de la stabilité des pigments, cette étude permet donc d'apporter des informations sur le rôle particulier de l'aluminium, du zinc et du chrome dans la stabilité des spinelles dans les milieux silicates fondus. Ce sujet est d'un intérêt majeur dans des domaines variés : en géologie (formation des minéraux dans les magmas)[107, 108, 85, 87, 109], en chimie (corrosion des matériaux par les verres fondus) [71] ou en optoélectronique (cristallisation contrôlée de nanoparticules dans un verre)[110, 111, 112].



## Chapitre 6

# Les décors composés de gahnite au chrome : des essais du laboratoire aux productions de la manufacture de Sèvres

Ce chapitre a pour but d'appliquer les concepts que nous avons vu aux chapitres précédents à l'étude des œuvres produites par la manufacture, conservées au musée national de la céramique. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux décors de porcelaine obtenus à partir de pigments de type gahnite au chrome. Il s'agit de décors de grand feu\* (tableau 5.3, chapitre 5)

Les analyses effectuées sur les œuvres des collections du musée doivent être :

- non invasives : il est en effet pratiquement impossible d'effectuer des prélèvements sur ce type d'œuvre ;
- portables afin d'effectuer, dans la mesure du possible, les analyses directement dans les collections. Le transport d'une œuvre est soumis à des règles strictes et doit être le plus possible limité.

Plusieurs techniques répondant à ces deux contraintes peuvent être utilisées : la spectroscopie Raman [113], la fluorescence des rayons X [114], la diffraction des rayons X [115] et la spectroscopie optique [116] entre autres. Dans les collections du musée, les décors de grand feu\* qui nous intéressent sont souvent des sous-couvertes ou des pâtes colorées. Ces deux types de décors sont appliqués sur la porcelaine dégourdie\* puis recouverts d'un émail incolore (voir partie 1.1.4 et tableau 1.1). L'émail incolore se vitrifie au cours de la cuisson du décor, conduisant à la formation d'une fine couche de verre à la surface (environ 200  $\mu\text{m}$ ). Les rayons X sont diffusés par cette couche d'amorphe et seul le fond de diffusion de l'amorphe est visible sur les diffractogrammes. La couche riche en pigment (sous-couverte ou pâte colorée) ne peut

donc pas, dans la plupart des cas, être analysée par diffraction des rayons X. Les signaux XRF seront également perturbés par cette couche de verre. Dans le cadre de cette étude, une technique sensible à l'environnement du chrome sous la couche de verre pour comprendre la coloration de ces décors est nécessaire. Nous avons donc opté pour la spectroscopie optique. La première partie de ce chapitre décrit le montage du spectromètre portable utilisé. Des essais de décors sont systématiquement réalisés et conservés lorsqu'un nouveau pigment est synthétisé et sont donc une trace unique de l'histoire de ce pigment. Ils sont en théorie conservés depuis la création de la manufacture. La première partie est consacrée à l'étude de ces essais pour lesquels les pigments utilisés sont connus et référencés. Les essais du laboratoire sont facilement transportables pour être analysés par les techniques de laboratoire utilisées au cours de cette thèse (spectromètre UV-visible-NIR, diffractomètre de rayons X). Les analyses effectuées peuvent donc être comparées aux mesures obtenues à partir du spectromètre optique portable et constituer une série de références. L'étude des essais permet également de connaître dans quels types de décors, selon quelles techniques de pose et à quelle période les pigments de type gahnite au chrome ont été employés. Cette étape est donc essentielle pour retracer l'utilisation de ces pigments dans les productions de la manufacture, qui fait l'objet de la seconde partie. Les objectifs sont de retrouver à quelles époques ces pigments sont apparus et ont été le plus utilisés, et de connaître dans quels type décors ils sont utilisés. L'objectif plus général de ce chapitre est de montrer en quoi les études au laboratoire peuvent être transposées sur des œuvres des collections et offrir ainsi un nouvel éclairage sur leur histoire et une compréhension scientifique des aspects de leur production. Ce chapitre propose une méthodologie d'analyse des décors de porcelaine de la manufacture de Sèvres, en s'appuyant sur l'observation et l'analyse des essais du laboratoire.

## 6.1 Spectromètre portable

Les analyses présentées dans cette partie ont été effectuées grâce à un spectromètre portable visible-procheIR utilisé par Myrtille Hunault pendant sa thèse [117]. Le spectromètre portable est constitué d'une source de lumière, d'un spectromètre dans le domaine du visible (200-1100 nm) et d'un spectromètre dans le domaine proche infra-rouge (900-2500 nm), commercialisés par *Ocean Optics*. La source de lumière est une lampe tungstène-halogène fournissant un spectre continu de 360 à 2400 nm. Les deux spectromètres sont pourvus de détecteurs CCD. Le principe général de ces spectromètres consiste à disperser par un réseau la lumière reçue, et de l'envoyer sur un barrette de détecteurs CCD qui va mesurer l'intensité lumineuse pour un intervalle de longueurs d'onde.

Le montage était initialement prévu pour des mesures en transmission, sur des vitraux par exemple. Dans notre cas, les échantillons étant opaques, nous avons utilisé une sonde permettant des mesures en réflexion. Ce montage mobile permet d'effectuer des mesures directement

dans les collections (figure 6.1).

La sonde est composée d'une fibre optique source (en jaune sur le schéma 6.2) et de six fibres optiques de détection (en vert et jaune pâle sur le schéma 6.2). Les six fibres de détection sont situées autour de la fibre source, puis séparées en deux afin de transmettre la lumière réfléchie aux spectromètres dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Elles sont alignées afin de correspondre à la fente qui est située en entrée des spectromètres. Le diamètre de la sonde au niveau de la détection est de 2 mm, ce qui permet d'évaluer avec précision la zone d'analyse. Un blanc est systématiquement effectué à l'aide d'un spectralon. Le  $\text{Cr}^{3+}$  dans les spinelles ne présentant pas de bande d'absorption au delà de 900 nm, le signal du spectromètre proche infra-rouge n'est donc pas représenté sur les figures.



FIGURE 6.1 – Schéma du montage du spectromètre portable pour des mesures en réflectance.

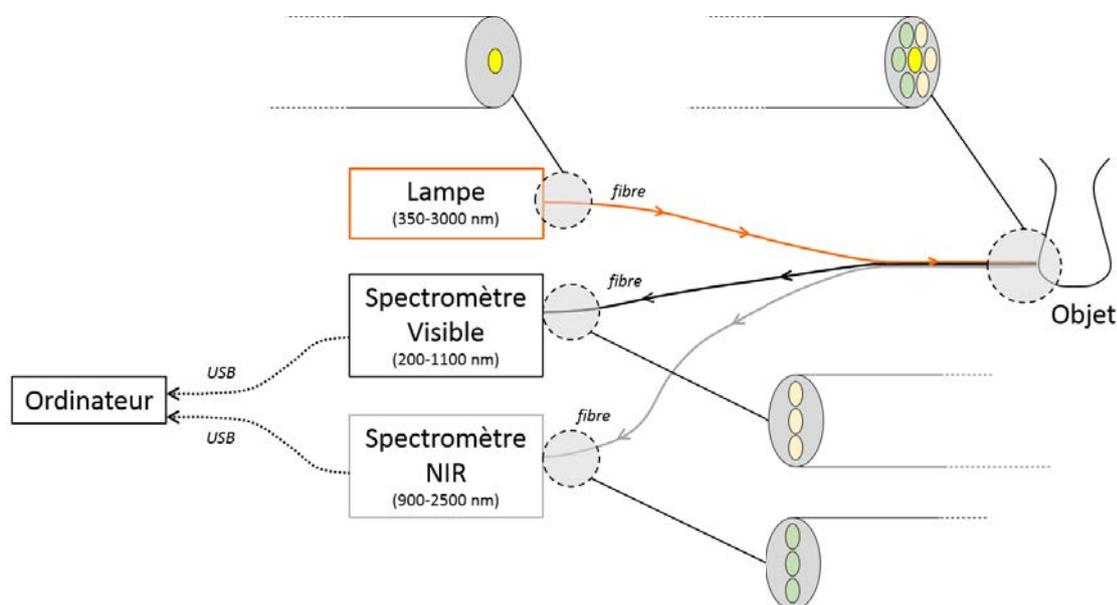


FIGURE 6.2 – Schéma du montage du spectromètre portable pour des mesures en réflectance.

## 6.2 Étude des plaquettes d'essai du laboratoire

Cette étude a été réalisée afin de comparer les données acquises avec le spectromètre du laboratoire, à celles acquises avec le spectromètre portable, dans l'optique d'utiliser le spectromètre portable dans les collections.

### 6.2.1 Corpus de plaquettes d'essai étudié

Lorsqu'un pigment est synthétisé au laboratoire, un ou plusieurs décors sont réalisés avec et appliqués sur des plaquettes de porcelaine. Si ce pigment a déjà été synthétisé selon le même processus, il s'agit seulement de vérifier que la nouvelle masse de pigment est conforme à l'ancienne (voir partie 1.2.4). Dans le cas où le pigment est nouveau, il s'agit d'étudier son comportement et ses propriétés colorantes dans divers décors. Ce mode de production a conduit à une collection de près de 60000 plaquettes. Elles ne sont ni hiérarchisées, ni ordonnées ; elles sont simplement entreposées et conservées à l'heure actuelle.

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux essais de décors à partir de pigments composés de gahnite au chrome. De nombreuses synthèses de pigments composés de gahnite au chrome apparaissent dans les cahiers de laboratoire<sup>1</sup>, notamment à partir de 1885. Ces pigments sont ensuite mélangés à un composant incolore, pour obtenir un décor qui est

1. L'utilisation de cahiers de laboratoire a été mis en place en 1882. Ils sont tous disponibles au laboratoire de la manufacture. Voir chapitre 1, section 1.2.4.

appliqué sur plaquette. Bien que les pigments de types gahnite au chrome soient utilisés dans tous les décors de grand feu\* (sous-couvertes, couvertes, sur-couvertes, pâtes colorées), seuls des plaquettes d'essai de sous-couvertes et pâtes colorées sur pâte D.A. ont été retrouvés.

TABLE 6.1 – Plaquettes d'essai du laboratoire analysées.

Type de décor	Référence plaquette	Référence pigment utilisé	Précurseurs pigment	(g)	Images	Dimension (mm)
Sous-couverte	2.360.96	1.281.93 (91 mas.%) MnO <sub>2</sub> (9 mas.%)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10		63.1 x 36.7
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42		
			ZnO	42		
			NaNO <sub>3</sub>	12		
Pâte colorée	1.49.05	1.281.93	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10		62.8 x 41.2
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42		
			ZnO	42		
			NaNO <sub>3</sub>	12		
Sous-couverte	1.42.03	1.98.02	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22		61.6 x 35.8
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	102		
			ZnO	81		
			NaNO <sub>3</sub>	25		
Pâte colorée	1.279.04	1.98.02	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22		62.5 x 42.1
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	102		
			ZnO	81		
			NaNO <sub>3</sub>	25		
Sous-couverte	2.94.05	2.100.02	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	22		63.3 x 37.0
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	102		
			NaNO <sub>3</sub>	10		

Quatre plaquettes ont été sélectionnées : deux pâtes colorées et deux sous-couvertes obtenues à partir de deux pigments composés de gahnite au chrome (tableau 6.1). Chaque plaquette est référencée au dos par un numéro, qui permet de retrouver la composition du décor appliqué sur la plaquette dans les cahiers de laboratoire (figure 6.3). Par exemple, la plaquette 2.360.96 a été réalisée le 25 décembre 1896 et son protocole de préparation peut être trouvé au jour correspondant dans le cahier de l'année 1896.<sup>2</sup> Dans le protocole de préparation du décor, le numéro de masse du pigment utilisé est reporté. Par exemple, pour la plaquette 2.360.96, le pigment utilisé est le 1.281.93. A la page du 8 octobre 1893, le protocole de synthèse du pigment peut être trouvé. Ainsi, pour chaque plaquette du laboratoire,

2. Une plaquette réalisée en 1896 ne peut être confondue avec une plaquette réalisé en 1996 car la forme des plaquettes n'est pas la même.

il est possible de connaître la concentration en pigment dans le composant incolore, le type de composant incolore, et le protocole de synthèse du pigment utilisé. Le référencement des pigments par des nombres entre 10100 et 10138 n'est apparu qu'au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle, et n'était donc pas en place lorsque les pigments utilisés pour les plaquettes ont été synthétisés. Les plaquettes sont en porcelaine dure, mais aucune indication n'est donnée s'il s'agit de porcelaine nouvelle ou ancienne. Une plaquette composée d'un pigment de type  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  (2.94.05) a également été sélectionnée afin de la comparer aux autres plaquettes.

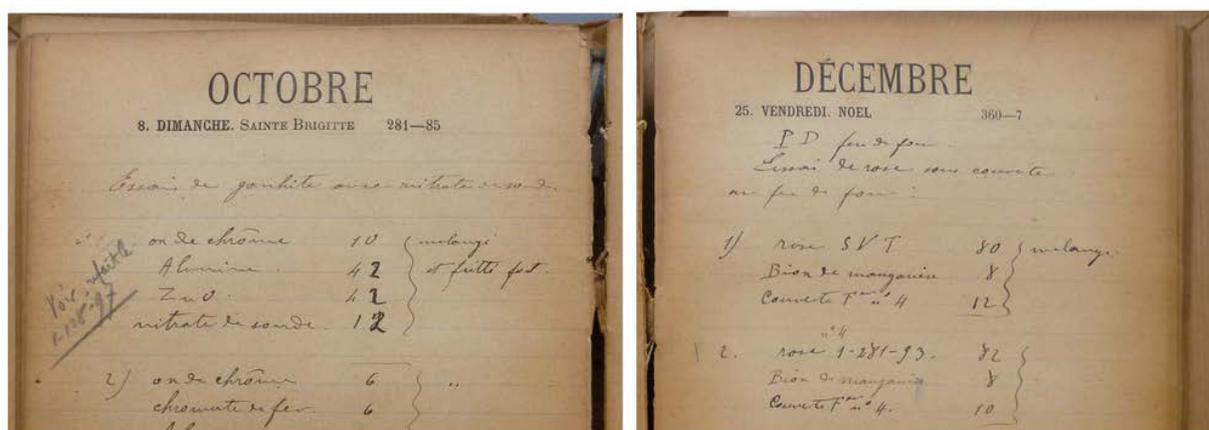


FIGURE 6.3 – Extrait des cahiers de laboratoire du 8 octobre 1893 (synthèse de pigment) et du 25 décembre 1896 (préparation de la sous-couverte).

Toutes les plaquettes composées d'un pigment de type gahnite au chrome sont de couleur rose saumon. La plaquette composée du pigment alumine au chrome (2.94.05) se distingue par une coloration rose-violette. Les sous-couvertes ne sont en général pas posées à épaisseur constante sur une pièce en porcelaine : faire varier l'épaisseur du décor permet d'obtenir des couleurs d'intensités différentes. C'est pourquoi les essais de sous-couvertes sur plaquette sont déposés avec des épaisseurs variées, pour reproduire ce qui pourrait être obtenu sur des pièces. Les pâtes colorées étant toujours déposées en épaisseur sur la porcelaine, les essais sont réalisés à épaisseur constante.

A partir des masses de précurseurs reportées dans les cahiers de laboratoire, il est possible de calculer une composition en Cr théorique  $x$  de la phase  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  obtenue dans les pigments 1.281.93 et 1.98.02 (tableau 6.2). Pour les deux synthèses, les précurseurs ne sont pas introduits en proportions stœchiométriques : ZnO est en excès dans le pigment 1.281.93, et en défaut dans 1.98.02. Les teneurs  $x$  en Cr calculées dans les deux pigments sont du même ordre de grandeur que celles des pigments 10015, 10058 et 10045.215.06 calculées au chapitre 4 (tableau 4.4).

TABLE 6.2 – Quantités de réactifs (mol) pour la synthèse des pigments utilisés dans les plaquettes d’après les cahiers de laboratoire et teneur  $x$  en chrome théoriquement obtenue. Les quantités de matière  $n(\text{Cr}_2\text{O}_3)+n(\text{Al}_2\text{O}_3)$  sont rapportées à 1.

Référence pigment	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	ZnO	$x$
1.281.93	0.14	0.86	1.08	0.28
1.98.02	0.13	0.87	0.87	0.26

### 6.2.2 Analyses

Les sous-couvertes et les pâtes colorées sont appliquées sur la porcelaine dégourdie\* puis recouvertes d’un composant incolore (voir partie 1.1.4 et tableau 1.1). Le composant incolore se vitrifie au cours de la cuisson du décor, conduisant à la formation d’une fine couche de verre à la surface (environ 200  $\mu\text{m}$ ). Les rayons X sont diffusés par cette couche d’amorphe et seul le fond de diffusion de l’amorphe est visible sur les diagrammes de diffraction. La couche riche en pigment (sous-couverte ou pâte colorée) ne peut donc pas, dans la plupart des cas, être analysée par la DRX au Cu du laboratoire. Les plaquettes ont donc été analysées par spectroscopie optique, en utilisant le spectromètre Perkin Elmer Lambda 1050 du laboratoire et le spectromètre portable.

### Comparaison des spectromètres optiques du laboratoire et portable

Pour chaque plaquette (figure 6.4), un spectre optique a été enregistré à l’aide du spectromètre Perkin Elmer Lambda 1050 (trait plein) et un autre à l’aide du spectromètre portable (trait pointillé) sur une même zone d’aspect homogène.

Les spectres des différents décors obtenus à partir de gahnite au chrome (A, B, C et D) mesurés avec le spectromètre Perkin Elmer Lambda 1050 ont globalement la même allure. Les deux bandes d’absorption  $\nu_1$  ( ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{E}_g$  et  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}$ ) et  $\nu_2$  ( ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{E}_g$  et  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ ) caractéristiques du  $\text{Cr}^{3+}$  dans  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  apparaissent à respectivement 18500 et 25000  $\text{cm}^{-1}$  environ (l’épaule de  $\nu_2$  à 23000  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la transition  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{E}_g$ ). Leurs positions sont comprises entre celles des références  $\text{ZnAl}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$ . Ceci est donc cohérent avec les teneurs en chrome calculées pour les pigments composant ces décors (0.25 et 0.28 d’après tableau 6.2). La transition interdite de spin à 15000  $\text{cm}^{-1}$  est également visible. Sur le spectre de la plaquette 2.360.96, les bandes d’absorption du  $\text{Mn}^{2+}$  ne sont pas détectées.

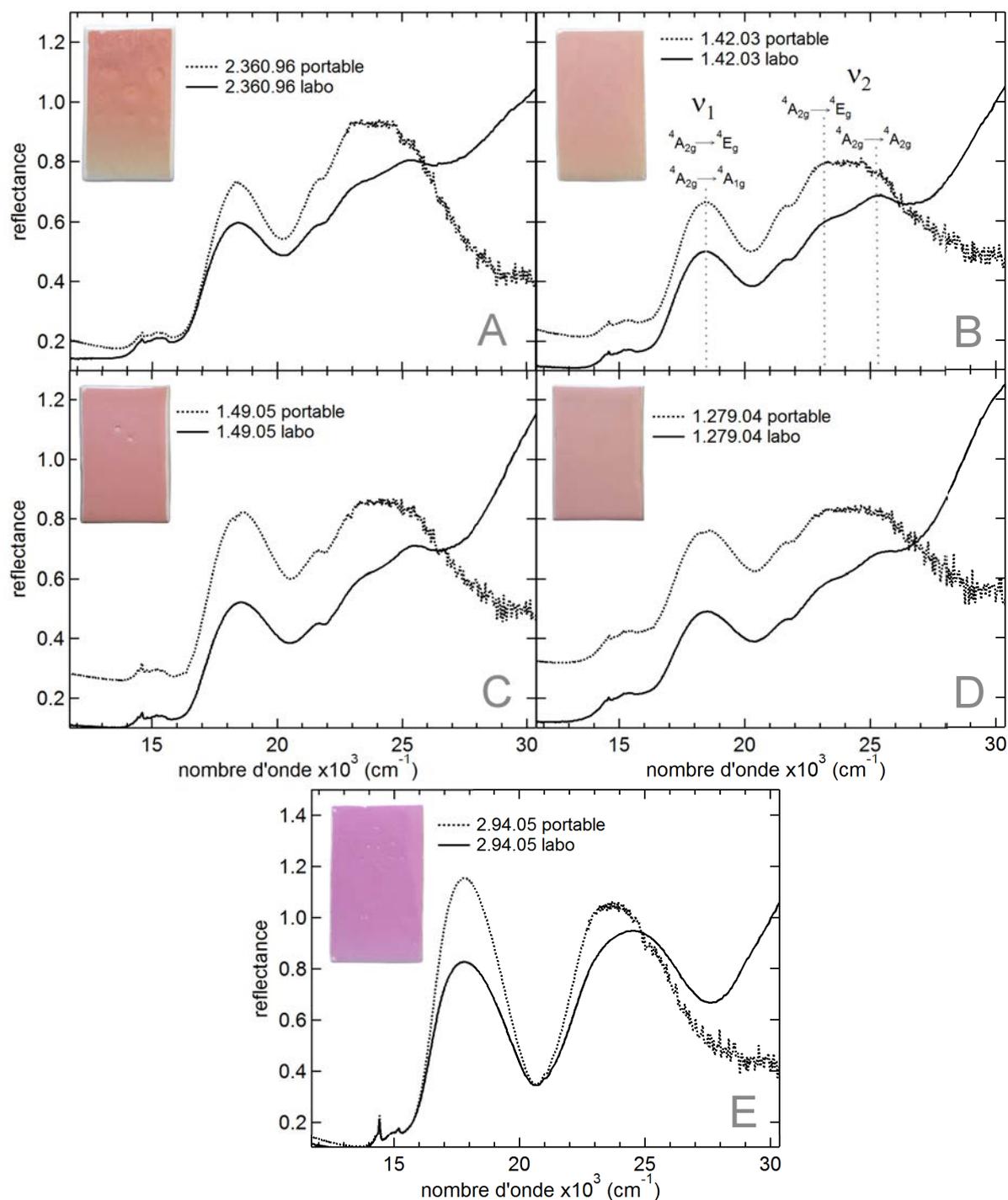


FIGURE 6.4 – Comparaison des spectres optiques mesurés à partir du spectromètre Perkin Elmer Lambda 1050 (traits pleins) et du spectromètre portable (traits pointillés) sur les plaquettes obtenues à partir de gahnite au chrome (A, B, C, D) et d'alumine au chrome (E). Les bandes d'absorption du  $\text{Cr}^{3+}$  dans  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  sont annotées uniquement sur les spectres de la plaquette 1.42.03 (B).

Une troisième bande est observée à  $21500\text{ cm}^{-1}$ , qui n'est pas présente dans les pigments composés de gahnite au chrome (cf chapitre 4). Toutes les plaquettes d'essai de sous-couvertes et pâtes colorées obtenues à partir de pigment de type gahnite au chrome sont caractérisées par cette bande d'absorption, et elle n'a pas été détectée dans des décors obtenus à partir d'autres pigments. Elle peut avoir pour origine la formation d'une nouvelle phase au cours de la cuisson du décor. Bien que nous n'ayons pas trouvé l'origine de cette bande, celle-ci semble caractéristique des sous-couvertes et pâtes colorées obtenues à partir de gahnite au chrome. Sur les spectres acquis à partir du spectromètre portable, la bande  $\nu_2$  n'est pas entièrement détectée. Les positions de la bande  $\nu_1$  et de la transition interdite de spin sont néanmoins bien reproduites par rapport au spectromètre Perkin Elmer Lambda 1050 ainsi que la troisième bande à  $21500\text{ cm}^{-1}$ .

La limitation majeure du spectromètre portable réside dans les mesures au-delà de  $23000\text{ cm}^{-1}$  (435 nm). Au-delà de cette valeur, les mesures ne sont plus fiables et l'intensité mesurée décroît. Cette limite est due à la source de lumière utilisée : en effet, le spectre d'émission de la lampe tungstène-halogène utilisée devient inférieure à 10% pour des nombres d'ondes supérieures à  $23800\text{ cm}^{-1}$  (pour des longueurs d'onde inférieures à 420 nm). De plus, l'intensité générale des spectres d'absorption mesurés à l'aide du spectromètre portable est plus élevée que celle des spectres mesurés avec le spectromètre Perkin Elmer Lambda 1050.

La plaquette 2.94.05 dont le décor est composé d'un pigment de type alumine au chrome a également été analysée (encart E). La comparaison entre les spectres acquis sur le spectromètre Perkin Elmer Lambda 1050 et sur le spectromètre portable conduit aux mêmes conclusions que pour les autres plaquettes : position de la bande à plus faible énergie bien reproduite, problème de signal au-delà de  $23000\text{ cm}^{-1}$  et intensité générale du spectre plus importante avec le spectromètre portable.

### Cas particulier de la plaquette 2.360.96

La plaquette 2.360.96 est caractérisée par la présence d'un dégradé de couleur : là où la sous-couverte est posée en épaisseur (gauche image du tableau 6.2), le décor présente une coloration rose. Plus la sous-couverte est posée finement, plus l'échantillon prend une tonalité verte (droite image du tableau 6.2). La figure 6.5 présente les spectres optiques mesurés à l'aide du spectromètre du laboratoire en six zones différentes, du plus épais (a) au plus fin (f). Tous les spectres sont caractérisés par la présence des deux bandes d'absorption  $\nu_1$  et  $\nu_2$  du  $\text{Cr}^{3+}$  dans  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ . Leur position apparente en énergie ne varie pas selon l'épaisseur de décor déposé ; seule l'intensité diminue avec l'épaisseur.

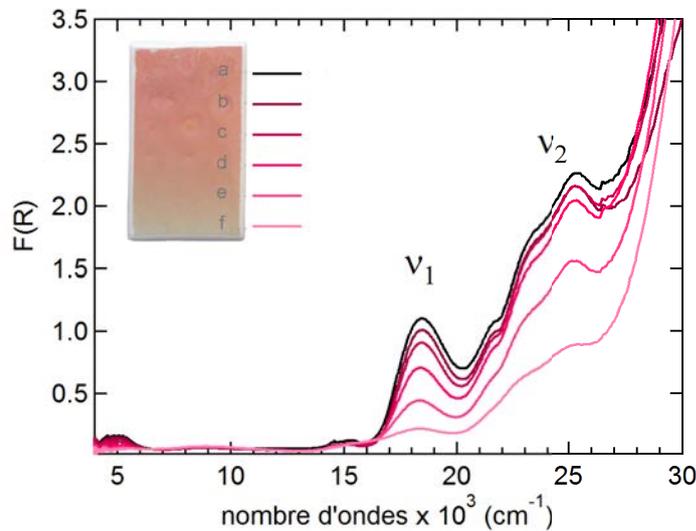


FIGURE 6.5 – Fonctions de rémission calculées à partir des spectres de réflectance diffuse mesurés avec le spectromètre Perkin Elmer en six points de la plaquette 2.360.96 : du plus épais (a) au plus fin (f).

Les coordonnées colorimétriques  $L^*a^*b^*$  et  $xyY$  ont été calculées à partir des spectres en réflectance diffuse mesurés à l'aide du spectromètre Perkin Elmer Lambda 1050 (cf annexe A). La figure 6.6 trace le couple  $(x,y)$  dans le diagramme de chromaticité pour les différents points d'analyse, de a (zone épaisse) à f (zone fine). La position des points est en accord avec les couleurs observées sur l'échantillon : plus la sous-couverte est déposée finement, plus le décor présente une nuance verte.

Dans le chapitre 4, les couples  $(a^*,b^*)$  et  $(a^*,L^*)$  sont tracés pour interpréter la couleur des références le long de la solution solide  $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$ . Dans le cas présent, les coordonnées  $L^*a^*b^*$  sont tracées en fonction de la position d'analyse sur l'échantillon (figure 6.6) afin de discuter plus facilement leur variation en fonction de l'épaisseur de la sous-couverte. Le logiciel d'acquisition des données *OceanView* utilisé avec le spectromètre portable enregistre pour chaque mesure le spectre optique, mais également les coordonnées colorimétriques dans le système  $L^*a^*b^*$ . 12 mesures ont été effectuées et sont comparées aux valeurs obtenues à partir du spectromètre Perkin Elmer Lambda 1050.

Les valeurs  $L^*a^*b^*$  suivent la même tendance avec la position d'analyse sur l'échantillon pour les deux spectromètres. Qualitativement, le paramètre  $a^*$  décroît avec l'épaisseur de la sous-couverte. A environ 1.5 cm du bord inférieur de la plaquette,  $a^*$  devient négatif, ce qui correspond à l'apparition de la nuance verte observée. Les valeurs de  $b^*$  ne semblent pas suivre de tendance particulière en fonction de l'épaisseur. Quant à  $L^*$ , il augmente avec la diminution d'épaisseur de la sous-couverte, ce qui correspond à un éclaircissement de la couleur.

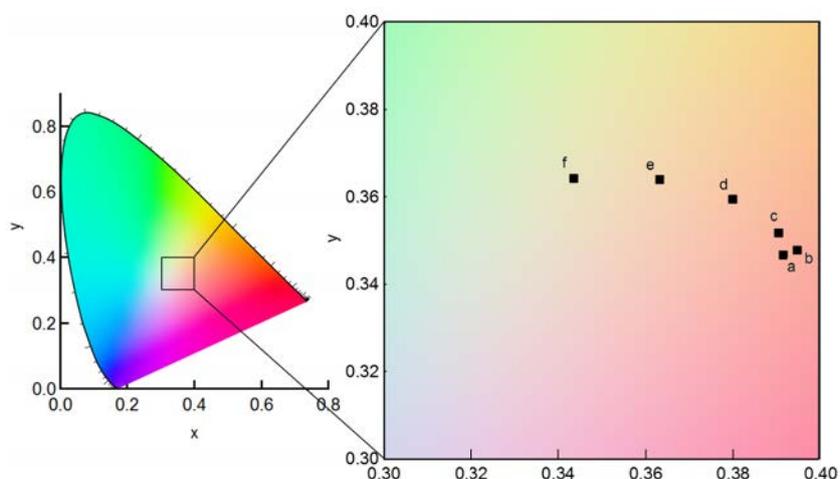


FIGURE 6.6 – Diagramme de chromaticité ( $y$  en fonction de  $x$ ) avec les coordonnées des points a à f.

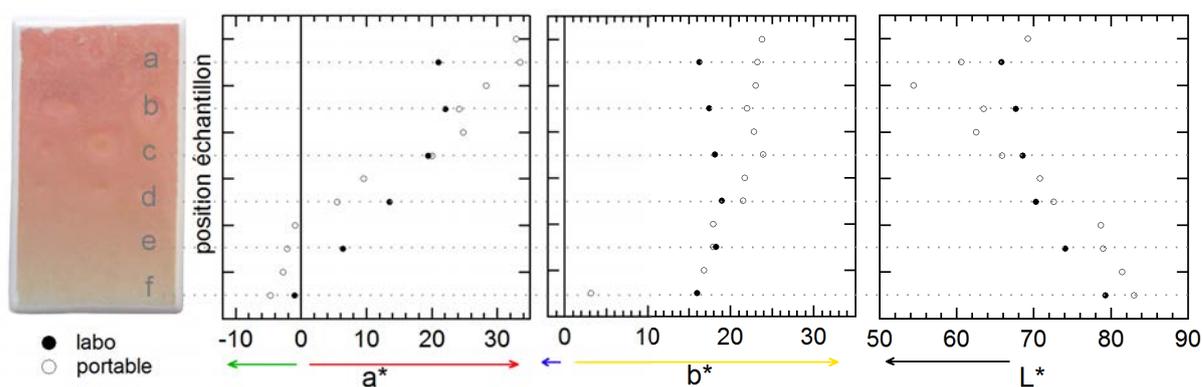


FIGURE 6.7 – De gauche à droite : coordonnées colorimétriques  $a^*$ ,  $b^*$  et  $L^*$  en fonction de la position de la mesure sur la plaquette 2.360.96. Points pleins : spectromètre fixe ; points vides : spectromètre portable.

Ainsi, l'aspect visuel du dégradé de rose à vert se retrouve donc dans les paramètres colorimétriques. Des échantillons modernes de sous-couvertes ont été réalisés afin de reproduire ce dégradé. Des analyses combinant DRX et MEB-EDX sont en cours. La migration de l'aluminium des grains de pigments a notamment été mise en évidence. Cela conduit à une augmentation de la concentration en Cr dans le spinelle et donc à une modification de la couleur selon un mécanisme semblable à celui décrit au chapitre 5. La migration se fait principalement au niveau du contact entre les grains de pigments et le dégourdi de porcelaine. Selon nous, lorsque la sous-couverte est déposée en épaisseur, les grains qui réagissent sont couverts par des grains ne réagissant pas, ce qui explique que la couleur rose est conservée. Ce phénomène traduit une interaction entre la porcelaine et les grains de pigment, phénomène

qui n'est pas observé sur les CCPN étudiées aux chapitres 3 et 5. Les grains de pigment dans une CCPN sont en effet très peu au contact de la porcelaine pour deux raisons : d'une part, les grains de pigment sont moins concentrés dans le composant incolore dans une CCPN (10 mas.%) que dans une sous-couverte (60 à 80 mas.%), et d'autre part les CCPN sont posées en épaisseur plus importante ( $\simeq 200\mu\text{m}$ ) que les sous-couvertes ( $\simeq 200\mu\text{m}$ ). Il serait donc intéressant de poursuivre l'étude des sous-couvertes.

La plaquette 2.360.96 présente des défauts, notamment lorsque la sous-couverte est déposée en épaisseur, autour desquelles la couche riche en pigment a diffusé dans l'émail incolore. Cela peut être dû à un problème de pose de l'émail incolore. Des grains de pigment se retrouvant en surface, la plaquette a donc pu être analysée par DRX dans ces régions, en deux points différents. La figure 6.8 présente le diagramme DRX obtenu sur une des régions, et son affinement Rietveld. De l'oxyde de manganèse est ajouté au composant incolore et au pigment lors de la préparation du décor. Nous considérons que l'oxyde de manganèse n'a pas réagi avec le pigment au cours de la cuisson de l'émail et le diagramme DRX est donc affiné en considérant une phase appartenant à la solution solide  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ .

La phase majoritaire identifiée appartient bien au système  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ , avec une teneur en Cr  $x$  de 0.37. La phase majoritaire identifiée sur l'autre région est de teneur en Cr  $x$  0.34. D'après les cahiers de laboratoire, la teneur  $x$  en Cr théorique devrait être légèrement inférieure, de l'ordre de 0.28 (tableau 6.2). Cette différence peut avoir deux origines :

- le pigment de départ n'est pas exactement de teneur en Cr  $x=0.28$ . Nous avons en effet montré au chapitre 4 (tableau 4.4), que pour un même pigment synthétisé à partir des mêmes quantités de précurseurs mais à deux époques différentes, la teneur  $x$  en Cr peut varier de 0.27 (10045.215.06) à 0.41 (10045).
- le pigment de départ a réagi avec l'émail incolore selon un mécanisme semblable au chapitre 5, conduisant à la formation d'une phase plus riche en Cr.

Il n'est pas possible de conclure de façon certaine entre les deux scénarios sans connaître la teneur  $x$  en Cr effective dans le pigment de départ. De plus, les grains de pigments analysés par DRX ayant diffusé dans l'émail incolore ne sont peut-être pas représentatifs des grains qui sont restés sous la couche d'émail.

La zone analysée en DRX correspond au spectre optique de la zone (a) sur la figure 6.5. La phase cristallisée majoritaire identifiée dans la sous-couverte correspond à  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  avec  $x=0.37$  et ne permet donc pas d'expliquer l'origine de la troisième bande observée à  $21500\text{ cm}^{-1}$ .

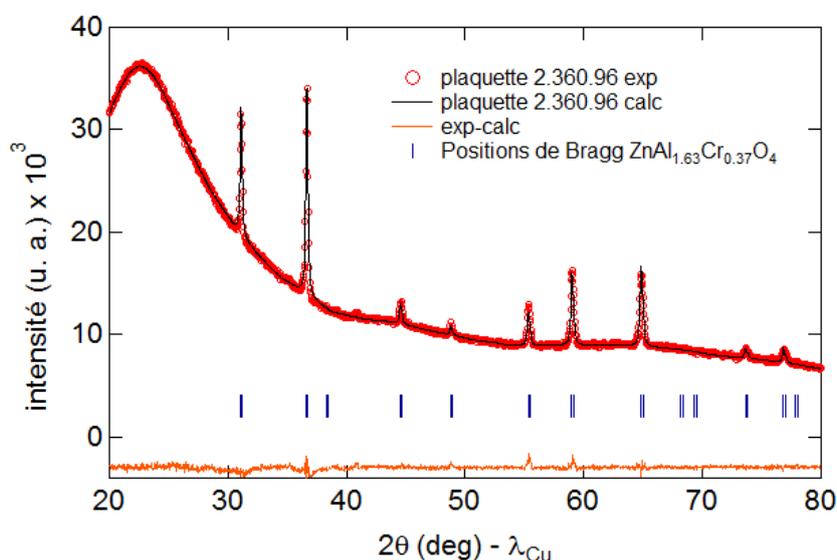


FIGURE 6.8 – Affinement Rietveld de la plaquette 2.360.96 au niveau d’un défaut. Les points rouges sont les intensités observées, le trait noir est l’intensité calculée. Les marqueurs bleus verticaux sont les positions de Bragg dans le groupe d’espace  $Fd\bar{3}m$  pour  $ZnAl_{1.63}Cr_{0.37}O_4$ . La courbe orange est la différence entre les intensités calculées et observées.

### 6.2.3 Essais de décor

Les essais réalisés au laboratoire ne sont pas toujours des aplats de couleur sur plaquette. Des essais de décors plus élaborés peuvent également être réalisés, tel que celui présenté figure 6.9. Il s’agit d’une demi-assiette en pâte dure ancienne, sur laquelle ont été testées différentes sur-couvertes, sous forme d’aplats de couleurs mais également de décor floral. Comme la palette d’un peintre, cet objet permet à l’émailleur, ou au peintre sur porcelaine, d’imaginer les décors envisageables avec la couleur, ainsi que les différentes tonalités qu’il peut obtenir.

Cinq sous-couvertes différentes ont été testées : un rose clair (2.334.04), un rose foncé (3.335.04), ainsi que trois verts-bruns (1.162.06, 2.162.06, 3.162.06). D’autres sous-couvertes ont été appliquées mais n’ont pas de numéro de masse, dont un vert plus clair référencé sous le nom ”Vert 13”. Le tableau 6.3 reprend la composition des pigments dans les décors 2.34.04, 3.335.04 et 3.162.06. Compte tenu des précurseurs utilisés pour les pigments, les deux roses sont obtenus à partir de gahnite au chrome. En ce qui concerne le pigment vert 2.119.04 composant le décor 3.162.06, la phase majoritairement formée au cours de la synthèse est probablement un spinelle riche en chrome de type  $(Mg,Fe)(Al,Cr,Fe)_2O_4$ .

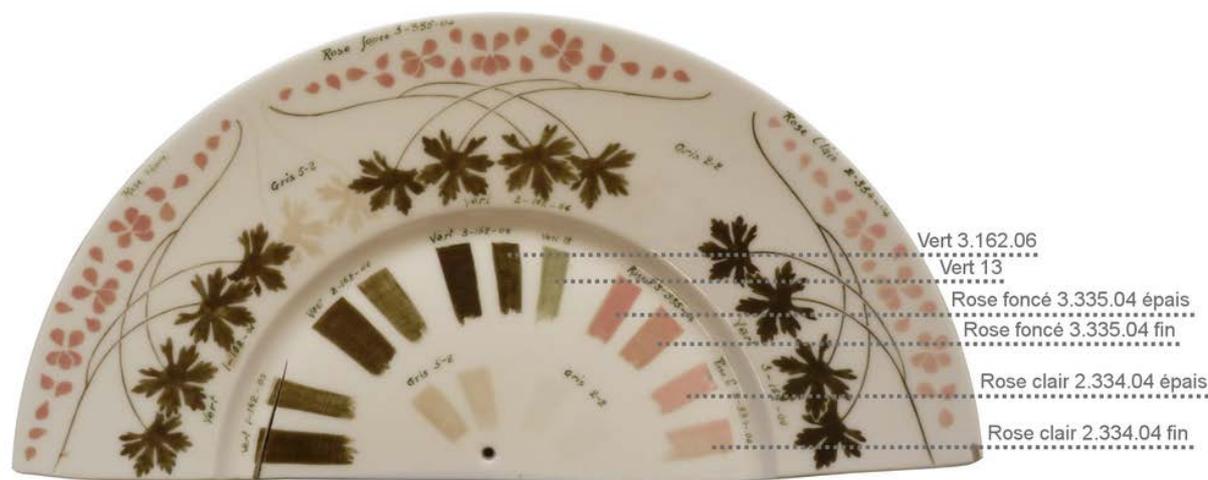


FIGURE 6.9 – Essais de sous-couverte sur une demi-assiette, peints avec différentes couleurs sous forme de décor floral. Les références ajoutées correspondent aux couleurs analysées par spectroscopie optique.

TABLE 6.3 – Références des décors déposés sur la demi-assiette.

Type de décor	Référence plaquette	Référence pigment utilisé	Précurseurs	pigments	(g)	
Sous-couverte	2.334.04	1.312.04	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZnO	15.2 81	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NaNO <sub>3</sub>	91.8 25.0
Sous-couverte	3.335.04	2.313.04	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZnO	38.0 81.0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NaNO <sub>3</sub>	76.5 25.0
Sous-couverte	3.162.06	2.119.04	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MgO	68.4 40	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51.0 8.0

TABLE 6.4 – Quantités de réactifs (mol) pour la synthèse des pigments 1.312.04, 2.312.04 et 2.312.04. La teneur  $x$  en chrome théoriquement obtenue est calculée pour les phases de type ZnAl<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub>.

Référence pigment	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	$x$
1.312.04	0.10	0.90	1.00	0.2
2.312.04	0.25	0.75	1.00	0.5
Référence pigment	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2.119.04	0.45	0.5	0.99	0.05

Les teneurs en chrome théoriquement obtenues dans  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  à partir des quantités de matières des précurseurs ont été calculées pour les pigments 2.334.04 et 3.335.04 dans le tableau 6.4. Les précurseurs ont cette fois-ci été introduits en proportions stœchiométriques.

Les sous-couvertes roses ont chacune été déposées en épaisseur (gauche) et plus finement (droite) au centre de l'assiette (figure 6.9). Les spectres optiques mesurés à l'aide du spectromètre portable sur ces quatre zones présentent les mêmes caractéristiques que les plaquettes de décors composées de gahnite au chrome de la partie précédente : présence de la bande d'absorption  $\nu_1$  du  $\text{Cr}^{3+}$  en symétrie  $D_{3d}$ , de la bande d'absorption interdite de spin à  $15000\text{ cm}^{-1}$  et de la bande à  $21500\text{ cm}^{-1}$ , et chute de l'intensité du signal après  $23000\text{ cm}^{-1}$ . Le pigment composant le rose foncé 3.335.04 est plus riche en chrome que le pigment composant le décor 2.331.04 d'après le tableau 6.4. Cela se traduit sur le spectre optique par un décalage de la bande  $\nu_1$  vers les plus faibles nombres d'onde. L'intensité globale des spectres est plus faible lorsque la sous-couverte est déposée en fine couche que lorsque qu'elle est déposée en épaisseur. Les mesures sont donc sensibles à des épaisseurs de décors différentes, donc à des saturations différentes de la couleur.

Les spectres acquis sur les sous-couvertes vertes 3.162.06 et 13 sont caractérisés par deux bandes d'absorption principales, qui sont attribuées au  $\text{Cr}^{3+}$  en environnement octaédrique. Le pigment utilisé pour obtenir le décor 3.162.06 est certainement un spinelle  $(\text{Mg,Fe})(\text{Al,Cr,Fe})_2\text{O}_4$  compte-tenu de la proportion en réactifs introduits pour synthétiser le pigment. La position de la première bande  $17000\text{ cm}^{-1}$  est en accord avec les données de la littérature sur ce type de spinelle [118]. La position de la bande à plus haute énergie ne peut pas être déterminée car le signal décroît fortement à partir de  $23000\text{ cm}^{-1}$ .

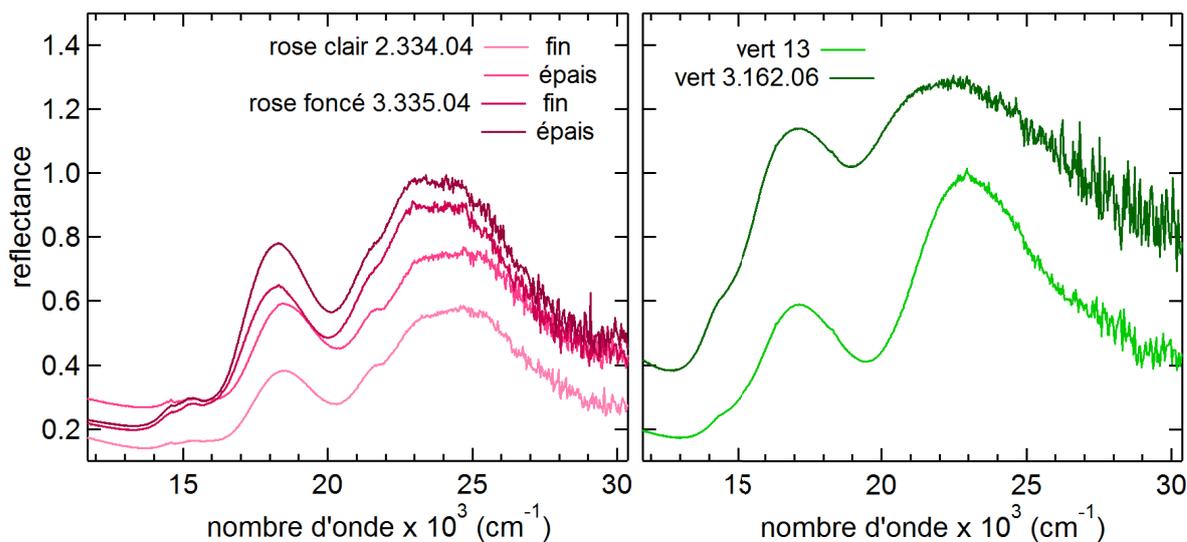


FIGURE 6.10 – Spectres de réflectance diffuse des sous-couvertes 2.334.04, 3.335.04 (gauche) et 3.163.06 et vert 13 (droite) mesurés à l'aide du spectromètre optique portable.

#### 6.2.4 Bilan et intérêt pour l'étude des œuvres en porcelaine

L'étude des plaquettes d'essai de décors composés de gahnite au chrome a permis d'obtenir des spectres de référence à l'aide du spectromètre portable. Leur allure est en bon accord avec le spectromètre Perkin Elmer Lambda 1050. A titre d'exemple, bien que le signal décroisse après  $23000\text{ cm}^{-1}$ , la signature spectroscopique du  $\text{Cr}^{3+}$  dans la gahnite se distingue aisément de celui du  $\text{Cr}^{3+}$  dans l'alumine grâce au spectromètre portable. La position de la bande d'absorption  $\nu_1$  permet d'évaluer la concentration en Cr dans la phase  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ . L'observation des essais de sous-couverte a également permis de mettre en évidence la présence d'un dégradé de couleur de rose à vert avec la diminution de l'épaisseur de décor appliqué. Ce dégradé est reproduit par les coordonnées colorimétriques  $L^*a^*b^*$  et  $xyY$ .

L'étude des essais du laboratoire de Sèvres nous procure donc des indications pour retracer l'utilisation des décors composés de pigments de type gahnite au chrome dans les productions de la manufacture au travers de leur technique de pose (dégradé de rose à vert avec l'épaisseur), ou des motifs pour lesquels ils sont utilisés (décor floral). Il s'agit d'un travail préliminaire essentiel à l'étude des œuvres en porcelaine produites à la manufacture.

## 6.3 Des plaquettes d'essai aux productions de la manufacture

### 6.3.1 Les collections du musée de la céramique de Sèvres

La Cité de la céramique - Sèvres et Limoges, regroupe la manufacture nationale de Sèvres, le musée national de la céramique et le musée national Adrien Dubouché. Les collections du musée national de la céramique sont riches de plus de 50000 objets, provenant de divers pays et époques, dont 5000 porcelaines produites à la manufacture de Sèvres. Le but de cette partie est de retracer l'utilisation des pigments au chrome dans les productions de la manufacture. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux pigments composés de gahnite au chrome. Les pigments composés de gahnite au chrome sont utilisés dans les décors de grand feu (pâtes colorées, sous-couvertes, couvertes, sur-couvertes) de pâte dure. Les palettes actuelles de décors (chapitre 5) et les essais historiques étudiés montrent que ces décors se distinguent par leur coloration rose saumon.

Cette couleur rose saumon a été trouvée sur 17 pièces des collections du musée. La figure 6.11 et le tableau 6.5 présente neuf pièces caractéristiques de l'utilisation de cette couleur. La première trace du rose saumon a été trouvée dans les collections du musée sur une pièce de 1898, appelée Vase d'Ouslan (a). Il présente un décor de fleurs roses aux tiges rose-marron courbées sur fond blanc. A partir de cette date, l'usage de la couleur rose saumon se développe. Elle est en général utilisée sur des vases, sur fond blanc, et est associée à une couleur verte comme sur les pièces (b) et (c). Le vert utilisé dans ces vases n'a pas la même teinte que le vert obtenu avec  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pur ; il est caractérisé par une nuance marron. Le mélange de ces deux couleurs sur les pièces (b) et (c) rappelle les essais de forme et de couleur sur la demi-assiette trouvée au laboratoire. La couleur rose saumon est utilisée pour des décors floraux, et pour des représentations de la nature plus généralement : milieu aquatique pour le vase (d), fond pour des oliviers blancs sur le vase (g) et plantes tombantes pour les pièces (e) et (f). Ces dernières sont d'ailleurs caractérisées par un dégradé continu de rose à vert : le haut des vases présente la couleur rose saumon caractéristique de la gahnite au chrome, cette couleur s'atténue progressivement en descendant vers le pied du vase, jusqu'à prendre une teinte verte. Ce dégradé rappelle celui observé sur les essais de sous-couvertes des plaquettes 2.360.96 et 1.42.03. Enfin, combinée à d'autres couleurs, la couleur rose saumon se trouve dans des décors avec des personnages. Elle est utilisée pour souligner leur carnation, leurs cheveux (vase (h) et (i)). A partir de 1906, la couleur rose saumon est de moins en moins utilisée.

Toutes les œuvres trouvées dans les collections sont décorées en sous-couverte ou en pâte colorée, comme les essais du laboratoire. La spectroscopie optique est donc une méthode de choix pour l'analyse de ces décors. En effet, elle est sensible à la couche colorée de sous-couverte ou pâte sous la couche de verre recouvrant la pièce.

La période d'utilisation du rose saumon (fin 19<sup>ème</sup>, début 20<sup>ème</sup> siècle) correspond au mouvement artistique de l'art nouveau [119]. Ce mouvement, d'ampleur internationale, apparaît

vers la fin du 19<sup>ème</sup> en réaction à la révolution industrielle. Afin de réintroduire de l'harmonie dans le décor de la vie quotidienne, les artistes et architectes de l'art nouveau prônent un retour de la nature au centre de l'art. Ce mouvement se caractérise donc par l'emploi de lignes courbes et enchevêtrées, d'éléments végétaux et floraux. L'emploi de la couleur rose saumon combinée à la couleur verte convient donc parfaitement à ce mouvement artistique. L'objectif de cette partie est de caractériser les couleurs roses et vertes trouvées sur les œuvres, afin de confirmer qu'il s'agit bien de gahnite au chrome d'une part, et de comprendre son emploi sur les œuvres d'autre part.

TABLE 6.5 – Pièces du musée national de la céramique, analysées avec le spectromètre portable. Lorsque le nom de la pièce est en italique, cela signifie qu'elle n'a pas de nom officiel. Il s'agit d'un nom d'usage donné pour simplifier la discussion. Elles n'apparaissent pas par ordre chronologique, mais par similitude dans l'utilisation de la couleur rose saumon.

Image	Numéro d'inventaire	Année de production	Nom	Description	Hauteur (cm)	Diamètre (cm)
a	MNC10863	1898	Vase d'Ouslan	décor floral, rose et marron	14.9	9.5
b	SN136	1900	<i>Vase bouquet</i>	décor floral, rose et vert	63	26.5
c	MNC10853.2	1900	Vase d'Achères	décor floral, rose et vert	26	11
d	D924-1-48	1900	Vase de Nesles	décor aux homards sur fond blanc	44.2	21.5
e	D924-1-102	1900	Vase de Bourges	décor de feuille, dégradé	49	24
f	MNC12652	1899	Vase de Chagny A	décor de chute de vigne vierge, dégradé	120	55
g	D922-2-10	1900	Vase de Nesles	vase à fond rose saumon, oliviers blancs	39	30
h	SCCXXX	1901	Vase de Beauvais	décor de divers personnages	165	80
i	MNC16177	1898	Vase de Montchanin	décor de danseuses	80	30



FIGURE 6.11 – Quelques exemples de pièces décorées avec une couleur rose saumon. Pour les échelles se reporter au tableau 6.5 où les dimensions sont données. Crédits photographiques a, c-g : ©RMN-Grand Palais.

### 6.3.2 Corpus d'échantillons sélectionnés

Les analyses sur quatre pièces des collections du musée sont présentées : le *vase bouquet* (b), le vase d'Achères (c), le vase de Bourges (e) et le vase de Chagny (f). Ces œuvres sont caractéristiques de différentes utilisations de la couleur rose saumon.

### 6.3.3 Utilisation du rose saumon avec un vert composé de chrome

Le décor du vase d'Achères (c) réalisé en 1900 est composé de deux couleurs sous-couvertes principales, un rose saumon et un vert. Les spectres optiques des motifs de couleur rose sont semblables à ceux acquis sur les plaquettes de décor composés de gahnite au chrome (figure 6.12). La position de la bande d'absorption  $\nu_1$  ( $18400\text{ cm}^{-1}$ ) est comprise entre celles des références  $\text{ZnAl}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_4$ , attestant d'un pigment assez riche en chrome. Les spectres optiques des motifs verts sont quant-à-eux semblables à la sous-couverte verte 3.162.06 de la demi-assiette d'essai. Il s'agit probablement d'un spinelle riche en Cr. Les couleurs obtenues sur le vase d'Achères ont donc toutes les deux pour origine des spinelles au chrome : de la gahnite au chrome  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  avec une teneur en Cr comprise entre 0.4 et 0.6 pour les décors roses, et un spinelle riche en Cr pour les décors verts.

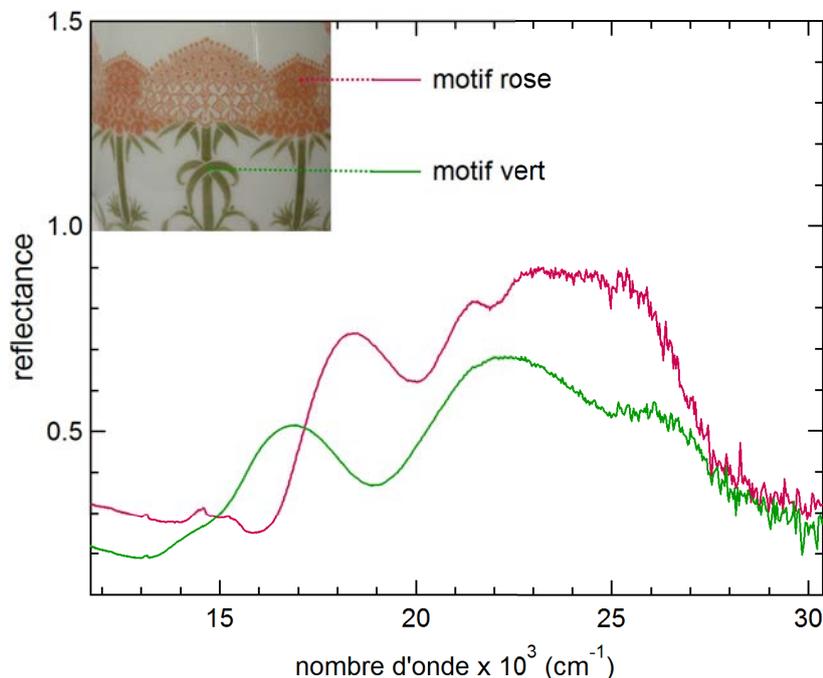


FIGURE 6.12 – Spectres de réflectance diffuse en deux régions du vase : rose et verte.

Les décors roses et verts du *vase bouquet* (b) ont la même signature spectroscopique que les décors du vase d'Achères (c) (spectres 1,2 et 7 figure 6.13). Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la zone des tiges, qui présente un dégradé de rose à vert (encarts figure 6.13) afin de comprendre par quelle technique celui-ci est obtenu. Quatre spectres ont été acquis, des fleurs (spectre 6) au milieu des tiges (spectre 3) avec un espace d'environ 2 mm entre chaque mesure. La bande d'absorption  $\nu_1$  du  $\text{Cr}^{3+}$  se décale progressivement lorsque que la zone analysée prend une nuance verte. Les spectres intermédiaires peuvent être recalculés par combinaison linéaire des spectres caractéristiques des zones roses et verts. Le dégradé est donc obtenu par mélange des deux sous-couvertes, rose et verte.

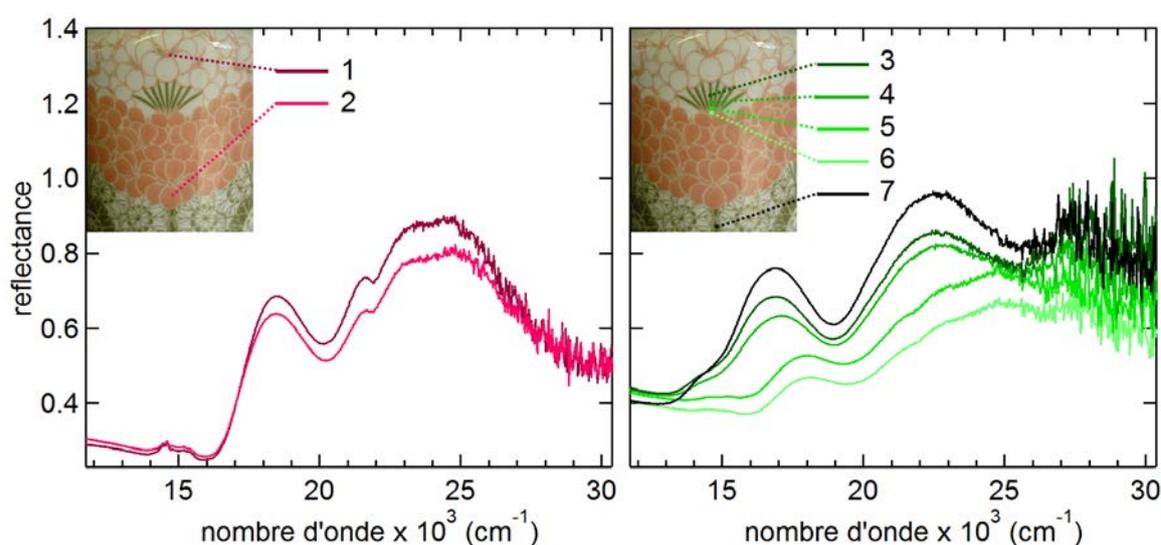


FIGURE 6.13 – Spectres de réflectance diffuse en sept points du vase.

### 6.3.4 Utilisation du rose saumon en dégradé

Les vases de Bourges (e) et de Chagny (f) sont caractérisés par un dégradé continu de rose à vert pâle. La figure 6.14 montre les spectres mesurés à l'aide du spectromètre portable en huit points différents du vase de Bourges, de la partie rose (point 1), au bas du vase de nuance verte (point 8). Le premier spectre est semblable au spectre acquis sur les essais de décors composés de gahnite au chrome. En descendant le long du dégradé, la bande  $\nu_1$  se décale progressivement, jusqu'à environ  $17000 \text{ cm}^{-1}$  en bas du dégradé. Le décalage de cette bande peut avoir deux origines : (i) réaction du pigment de départ conduisant à la formation d'une phase spinelle plus riche en chrome, ou (ii) utilisation de deux pigments avec des teneurs en chrome différentes.

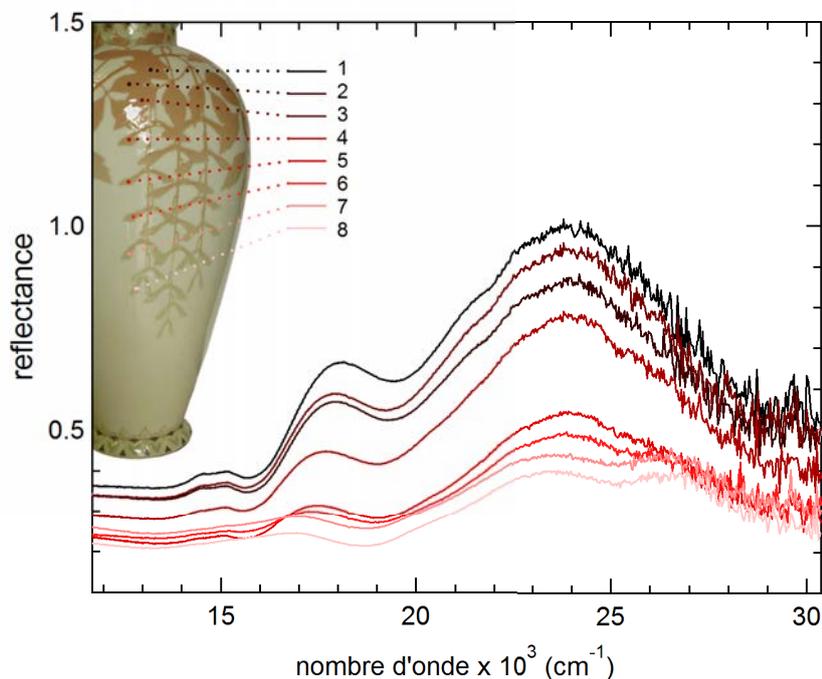


FIGURE 6.14 – Spectres de réflectance diffuse mesurée à l'aide du spectromètre portable en huit points du vase : du haut (1) au bas (8).

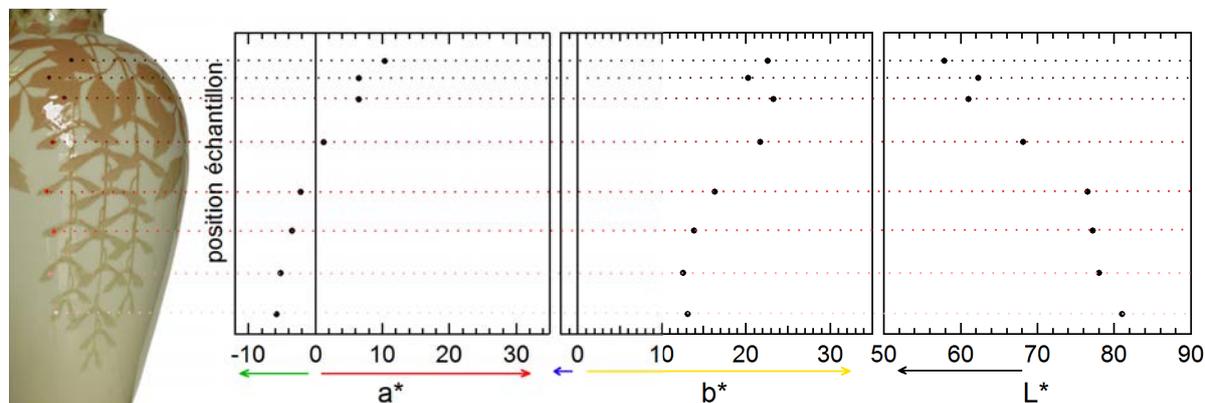


FIGURE 6.15 – De gauche à droite : coordonnées colorimétriques  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $L^*$  en fonction de la position d'analyse sur le vase.

Le dégradé de rose à vert se retrouve dans les données colorimétriques (figure 6.15) :  $a^*$  diminue progressivement jusqu'à devenir négative, traduisant l'apparition d'une nuance verte. En comparant ces résultats à ceux de la plaquette 2.360.96 (figure 6.7), la nuance verte obtenue sur ce vase est plus intense que celle obtenue par effet seul d'épaisseur de la sous-

couverte composée d'un pigment de gahnite au chrome. Cela se traduit par un décalage de la bande d'absorption  $\nu_1$  du  $\text{Cr}^{3+}$  qui n'est pas observé sur la plaquette. Il semblerait donc que cette nuance verte ne soit pas seulement obtenue par un effet d'épaisseur de la sous-couverte, mais aussi par ajout d'une autre sous-couverte, composée d'un pigment plus riche en Cr.  $L^*$  diminue continûment, ce qui est en accord avec l'aspect du décor de plus en plus éclairci.

Des mesures de spectroscopie optique ont également été effectuées en huit points du vase de Chagny. Contrairement au vase de Bourges, la bande d'absorption  $\nu_1$  ne se décale pas cette fois avec le dégradé de rose à vert clair (figure 6.16). Les valeurs colorimétriques  $a^*$  et  $L^*$  diminuent progressivement avec le dégradé, mais  $a^*$  reste proche de zéro. La teinte du décor est donc moins saturée en vert, ce qui est plus proche des résultats obtenus sur la plaquette 2.360.96 (figure 6.7). Le dégradé est donc sans doute obtenu par seul effet d'épaisseur d'une sous-couverte unique, composée d'un pigment de type gahnite au chrome. Il conviendrait de confirmer ces résultats par des techniques complémentaires, comme la spectroscopie Raman ou la DRX dont les utilisations sont discutées en conclusion.

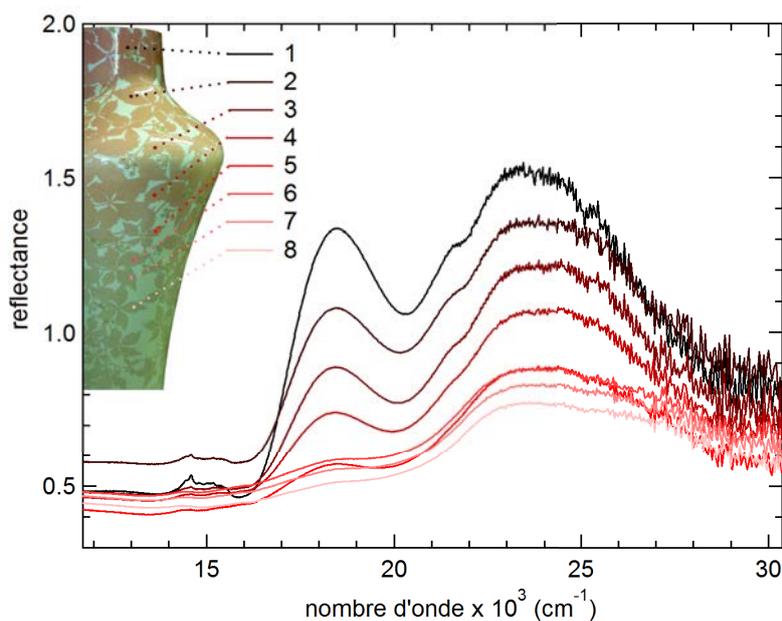


FIGURE 6.16 – Spectres de réflectance diffuse mesurée à l'aide du spectromètre portable en huit points du vase : du haut (1) au bas (8).

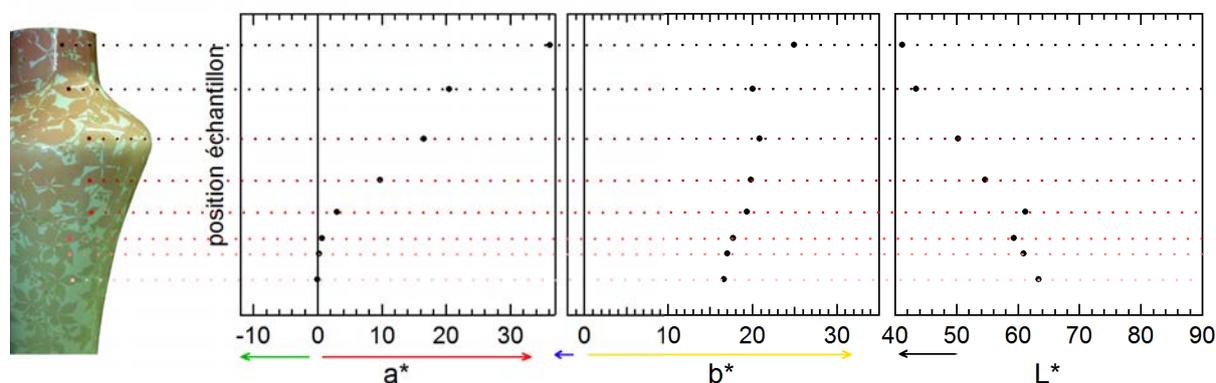


FIGURE 6.17 – De gauche à droite : coordonnées colorimétriques  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $L^*$  en fonction de la position d'analyse sur le vase.

## 6.4 Conclusion et perspectives

L'étude des essais du laboratoire a mis en évidence l'utilisation des pigments de type gahnite au chrome principalement dans des décors de sous-couverte et de pâte colorée de pâte dure à partir de 1898. Lorsque l'épaisseur de la sous-couverte diminue, le décor résultant s'éclaircit et prend une nuance verte. Le mécanisme à l'origine de cette composante verte n'est pas entièrement compris pour l'instant, mais des essais sur des échantillons modernes de références sont en cours. Des essais de décors floraux ont également été analysés, pour lesquels les sous-couvertes composées de gahnite au chrome sont posées avec des sous-couvertes vertes, composées de spinelles riches en chrome.

Ces résultats obtenus sur les essais du laboratoire permettent de retrouver les décors composés de gahnite au chrome parmi les pièces réalisées à la manufacture et conservées au musée national de la céramique. La couleur rose saumon caractéristique de la gahnite au chrome a été identifiée sur 17 pièces entre la fin du 19<sup>ème</sup> et le début du 20<sup>ème</sup> siècle. Les essais de décors de gahnite au chrome sont contemporains de l'utilisation de cette couleur sur les pièces. Est-ce la mise au point des pigments au laboratoire qui a suscité l'utilisation de cette couleur, ou s'agit-il d'un souhait de la part des peintres d'avoir cette couleur particulière? Même si nous n'avons pas la réponse, cet exemple illustre le lien entre les recherches menées au laboratoire et l'application direct dans les ateliers de production sur les œuvres.

Les mesures de spectroscopie optique effectuées à l'aide du montage portable sur ces pièces sont en accord avec l'utilisation du pigment de type gahnite au chrome pour obtenir la couleur rose saumon. Des mesures complémentaires avec des appareils portables pourraient permettre de confirmer ce résultat. La spectroscopie Raman notamment serait intéressante pour analyser les pigments composant les sous-couvertes ou pâtes colorées en focalisant le

faisceau sous la couche de verre [120, 113, 121]. En ce qui concerne la DRX, la couche de verre recouvrant les sous-couvertes et pâtes colorées nécessite d'utiliser une source de rayons X d'énergie supérieure que celle au cuivre, comme l'argent ou le molybdène.

Les résultats de spectroscopie optique ont mis en évidence que les colorations rose et verte de plusieurs œuvres ont pour origine le  $\text{Cr}^{3+}$  dans deux spinelles :  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  avec  $x$  compris entre 0.2 et 0.6 pour les décors roses, et un spinelle de type  $(\text{Mg,Fe})(\text{Al,Cr,Fe})_2\text{O}_4$  pour les décors verts et verts-bruns. Les techniques de pose de certains décors peuvent de plus être déduites. Par exemple, l'analyse de certaines œuvres révèle que deux types de pigment peuvent être mélangés pour obtenir des dégradés continus de rose à vert, comme au niveau des tiges du *vase bouquet*. Ce processus est sans doute également utilisé pour le vase de Bourges, mais des mesures complémentaires de DRX permettraient de s'en assurer. L'application d'une sous-couverte composée de gahnite au chrome en diminuant progressivement son épaisseur permet également d'obtenir un dégradé de rose à vert. Ce procédé est sans doute celui utilisé sur le vase de Chagny. Les dégradés rose-vert sont un bel exemple de la richesse de coloration due au Cr et aux spinelles, et une belle exploitation artistique de ces possibilités de coloration.

Ainsi, ce chapitre propose une méthodologie d'étude des œuvres de la manufacture basée sur la spectroscopie optique. L'étude des décors sur les œuvres des collections permet de retrouver des techniques de pose des décors, en raisonnant par analogie avec des essais du laboratoire effectués à la même époque, et en étudiant les cahiers de laboratoire. Il serait intéressant d'effectuer la même démarche sur d'autres pigments que la gahnite au chrome. Le chrome entre par exemple dans la composition de pâtes dites changeantes, dont la coloration prend une nuance rose ou verte suivant l'éclairage. La sculpture analysée sur la figure 6.1 au début du chapitre en est un exemple. Les techniques de fabrication de cette pâte ne sont plus connues, et constituent encore aujourd'hui un mystère qui pourrait être résolu par une approche d'analyses scientifiques.



# Conclusion générale et perspectives

Les objectifs majeurs de cette thèse étaient d'explorer la spéciation du chrome dans les pigments synthétisés à la manufacture de Sèvres d'une part, et d'étudier son devenir dans les décors de porcelaine d'autre part.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'histoire de la découverte du chrome et à l'origine des synthèses des différents pigments composés de chrome. Le lien précoce entre le chrome et la manufacture a été établi par Brongniart en 1802, qui introduit cet élément découvert en 1797 pour obtenir de nouvelles couleurs. Nous avons montré que les synthèses des pigments à la manufacture sont le résultat des travaux menés par Ebelmen à partir de 1847 sur la croissance cristalline par la méthode des flux, développée pour la première fois à la manufacture. C'est dans les fours de la manufacture qu'il obtient les premiers cristaux de spinelles. Les travaux de Brongniart et ses successeurs ont ainsi conduit à une palette de 76 pigments au chrome, régulièrement synthétisés selon les mêmes méthodes, pour approvisionner les ateliers de la manufacture.

L'étude multianalytique par DRX, spectroscopies d'absorption optique et de rayons X a permis de proposer une classification des pigments, suivant leur couleur et les phases cristallines qui en sont à l'origine : les verts composés d'eskolaïte, les verts tendres riches en uvarovite, la solution solide eskolaïte-corindon qui permet d'obtenir des couleurs de vertes à rose, les roses composés de cassitérite ou de malayaïte dopée au Cr, et enfin les spinelles donnant des couleurs rose, et par l'utilisation d'autres éléments de transitions, des bleus-vert, marron et noirs. Ce travail propose des axes à suivre pour obtenir une nouvelle série de pigments, simplifiée, mais toute aussi riche en couleurs.

Tous ces pigments sont utilisés dans une ou plusieurs des huit palettes de couleurs de porcelaine, conduisant à plus de 200 décors dont le chrome est à l'origine de la couleur. Nous avons décidé de nous concentrer sur les couvertes colorées de pâte dure nouvelle (CCPN), un des décors de grand feu\* le plus représenté à la manufacture. Les analyses ont été effectuées sur des échantillons modernes, selon les mêmes techniques de pose que sur les œuvres. L'étude de premiers cas a permis de distinguer des caractéristiques communes aux CCPN : au cours de la cuisson, elles peuvent être comparées à un silicate fondu, dans lequel sont inclus des cristaux riches en chrome de même nature que le pigment de départ, intacts ou partiellement

altérés.

Les changements de couleur particuliers intervenant dans le cas des pigments composés de spinelles lors de la cuisson de CCPN, nous ont conduit à nous intéresser au rôle du chrome dans la couleur le long des solutions solides de spinelles, en particulier  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ . Cette étude combinant outils expérimentaux et théoriques permet de fournir des clés de compréhension pour l'étude de matériaux plus complexes tels que les pigments ou les décors de porcelaine. La stabilité des pigments composés de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  dans la couverte incolore utilisée pour les CCPN a ensuite été étudiée. Un mécanisme de dissolution progressive des grains de pigments en faveur d'une phase appartenant à  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  plus riche en chrome a été mis en évidence. L'enrichissement apparent du spinelle résulte de la migration de l'aluminium et du zinc dans le verre. Nous observons une tendance systématique de l'aluminium à migrer dans le verre quelque soit la teneur en chrome dans la phase de départ, la température de cuisson imposée et la nature du cation divalent dans la phase de départ ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Co}^{2+}$ ). Le rôle clé de la per-aluminosité de la couverte incolore a été mise en évidence : la teneur en Al par rapport aux alcalins et alcalino-terreux dans le composant incolore permet de contrôler la teneur en Al dans la phase spinelle. Ces résultats expliquent pourquoi les pigments composés de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  ne sont pas utilisés à la manufacture dans le composant incolore spécifique à la pâte dure nouvelle, mais dans des composants incolores plus riches en Al.

L'utilisation de l'ensemble des résultats obtenus sur les décors composés de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  a permis de retrouver la trace de l'utilisation de ce type de pigment dans la production de la manufacture de Sèvres. Grâce à l'utilisation d'un spectromètre optique portable, nous avons mis en évidence que ce pigment a été principalement utilisé à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle et au début du 20<sup>ème</sup> siècle. Cette période correspond au mouvement de l'art nouveau, et la couleur rose saumon obtenue à partir de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  se prête parfaitement à la représentation de décors floraux et animaux. La caractérisation complémentaire des plaquettes d'essais du laboratoire et des oeuvres des collections apporte une richesse d'informations sur les techniques de pose des décors de porcelaine.

Compte-tenu de la multitude de possibilité de décors obtenus avec le chrome, cette thèse s'est finalement principalement focalisée sur les spinelles au chrome. Cette étude offre donc de nombreuses perspectives de recherches.

La reproduction de décors de porcelaine sur des supports se prêtant à des analyses multiples (MEB, DRX, XANES, optique, etc) permet de comprendre les mécanismes à l'origine de la couleur des décors de porcelaine. La méthodologie mise en place au chapitre 3 peut être employée sur d'autres éléments (Cu, Co par exemple) et sur d'autres types de décors. L'étude des peintures de petit feu\* de la manufacture, dont le composant incolore est composé d'oxyde de plomb, permettra de compléter la compréhension du rôle des éléments de transition dans la coloration des décors de porcelaine. Au delà de l'utilisation du chrome à la manufacture, les émaux composés de plomb ont été largement utilisés en céramique, notamment par Bernard Palissy au 16<sup>ème</sup> siècle [122], et l'élaboration de tels émaux demeurent mal connue.

---

En ce qui concerne les solutions solides, ces phases sont d'un intérêt majeur non seulement pour l'industrie céramique, mais apportent aussi des réponses plus fondamentales sur l'origine de la couleur. Une étude couplant une approche théorique et expérimentale telle que celle réalisée au chapitre 4 permet de donner une description détaillée de l'environnement structurale et électronique du chrome. Elle offre des pistes pour la compréhension de la couleur le long d'une solution solide d'une part et sert de référence pour l'étude de matériaux plus complexe d'autre part. Un travail a notamment été initié sur la solution solide  $\text{CoAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ , combinant deux éléments de transitions, qu'il serait intéressant de poursuivre par des analyses XANES et EXAFS aux seuils K du Cr et du Co.

Les solutions solides sont également d'un intérêt majeur pour la compréhension de l'origine de la formation des minéraux. Cette compréhension passe par la connaissance des conditions de synthèses de tels minéraux. Pour cela, le rapport en éléments chimiques, tel que Cr/Al, permet de donner des indications sur l'environnement autour des minéraux ayant conduit à une telle composition. L'analyse plus fine de la cinétique de diffusion de l'aluminium et du zinc dans le silicate fondu permettrait de mieux comprendre leurs propriétés physico-chimiques à l'interface cristal/amorphe. Nous avons notamment constaté que la dissolution du spinelle et donc la diffusion de l'aluminium dépend de la taille des cristaux de départ, de leur concentration dans le verre et du volume de verre considéré. Au-delà de la problématique du patrimoine, les émaux de porcelaine étudiés ici peuvent donc être comparés à des systèmes rencontrés en géologie.

Enfin, l'étude des plaquettes du laboratoire en parallèle des œuvres produites à la manufacture apporte des informations sur l'histoire des techniques à la manufacture de Sèvres. La spectroscopie optique a été utilisée dans cette thèse. L'utilisation d'autres techniques portables telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman ou la fluorescence des rayons X permettrait d'apporter des informations complémentaires précieuses, et de cibler les études. En poursuivant ce travail sur d'autres pigments, décors et époques, il serait possible de retracer l'utilisation des certaines couleurs, en écho avec le mouvement artistique de l'époque, et apporter des informations précieuses sur la compréhension des techniques.



# Glossaire

**Biscuit :** Porcelaine cuite à haute température (température de cuisson de la pâte) sans décor.

**Cendre d'os :** la cendre d'os est obtenue par calcination d'ossements animaux (chevaux ou animaux à cornes). Le produit résultant est presque exclusivement composé de phosphate de calcium  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Elle entre notamment dans la nouvelle composition de la pâte tendre, en apportant de la plasticité à la pâte qui serait sinon très difficile à façonner car elle ne comporte que 25% de kaolin.

**Couleur de grand feu :** Les couleurs de grand feu cuisent à plus de  $1200^\circ\text{C}$ . Elles ne se retouchent pas après cuisson.

**Couleurs de petit feu :** Les couleurs de petit feu étaient appelées couleur de moufles au 19<sup>ème</sup> siècle. Elles cuisent à moins de  $1000^\circ\text{C}$ . Elles peuvent être retouchées après cuisson ; la pièce est alors cuite de nouveau mais à une température inférieure.

**Cuisson de dégourdi :** correspond à la cuisson préliminaire de la porcelaine crue à  $980^\circ\text{C}$ . Elle permet d'enlever lentement l'eau présente dans la porcelaine crue et provoquer la métakaolinisation, ce qui confère une solidité à l'objet tout en conservant une porosité nécessaire pour appliquer un émail. La montée en température varie suivant la taille de l'objet à dégourdir. Elle est en moyenne de 10h.

**Feldspath :** les feldspaths sont des minéraux qui entrent dans la composition des pâtes de porcelaine. Ils jouent le rôle de fondant car ils sont riches en alcalins et alcalino-terreux. Trois types de feldspath sont distingués : le feldspath sodique ou albite  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , le feldspath potassique ou orthose  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  et le feldspath calcique ou anorthite  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Les feldspaths sont rarement trouvés purs naturellement et présentent des teneurs variées en sodium, potassium et calcium. Suivant l'origine géographique du feldspath utilisé, la composition de la pâte de porcelaine doit donc être ajustée.

**Kaolin :** le kaolin est une argile qui se distingue par sa blancheur. Il est le constituant essentiel de la pâte dure de porcelaine. Il apporte de la plasticité à la pâte et lui procure également une bonne tenue au feu.

**Palette de couleurs :** Ensemble de couleurs obtenues à partir d'un type de décor, déposé sur un type de pâte. Exemple : palette des couvertes colorées de pâte dure nouvelle (CCPN).

**Pegmatite de Marcognac :** roche composée de feldspath et de quartz, issue de la carrière de Marcognac (Haute-Vienne). Sa composition chimique en pourcentage massique est la suivante : 75.52 SiO<sub>2</sub>, 15.68 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.10 TiO<sub>2</sub>, 0.30 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.98 K<sub>2</sub>O, 3.34 Na<sub>2</sub>O, 1.88 CaO, 0.20 MgO [6].

**Porcelaine crue :** désigne une porcelaine n'ayant subi aucune cuisson.

**Porcelaine dégourdie :** porcelaine qui a subi la cuisson de dégourdi à 980°C.

**Porcelaine émaillée :** porcelaine recouverte d'émail coloré ou incolore, cuite à la température de cuisson de la pâte.

# Annexe A

## Méthodes expérimentales

### A.1 Diffraction des rayons X et affinement Rietveld

#### A.1.1 Principe

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse des matériaux qui va de la simple identification de phases cristallines, à la détermination de facteurs structuraux (paramètres de maille, positions atomiques,...) et microstructuraux (taille et morphologie des cristallites) de l'échantillon grâce à la méthode de Rietveld.

La méthode de Rietveld [123] repose sur l'affinement du diffractogramme de poudre d'un échantillon cristallin afin d'obtenir des informations de structures et microstructures. Un modèle de structure de départ proche du modèle réel est nécessaire (groupe d'espace, paramètres de maille et positions atomiques) dont les paramètres sont représentés par le vecteur  $\vec{\alpha}_0$ . La méthode de Rietveld consiste à affiner la structure cristalline en minimisant la différence au carré entre les intensités observées  $y_i$  et les intensités calculées  $y_{c,i}(\vec{\alpha})$  selon les paramètres représentés par le vecteur  $\vec{\alpha}$  :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_i^2} (y_i - y_{c,i}(\vec{\alpha}))^2 \quad (\text{A.1})$$

où  $\sigma_i^2$  est la déviation standard des observations. Les déviations de chaque paramètre du modèle initial  $\vec{\alpha}_0$  notées  $\delta_{\alpha_0}^{\vec{}}$  obtenues par inversion de la matrice de moindres carrés conduisent à une nouvelle série de paramètres  $\vec{\alpha}_1 = \vec{\alpha}_0 + \delta_{\alpha_0}^{\vec{}}$ . Cette nouvelle série donne une meilleure estimation des paramètres et elle remplace le modèle initial. Le processus est répété jusqu'à ce que les variations de  $\delta_{\alpha_0}^{\vec{}}$  soient négligeables.

Le modèle initial comprend des paramètres structuraux tels que le groupe d'espace, les paramètres de maille et la position des atomes, mais également des paramètres modélisant le bruit de fond. Le bruit de fond des diffractogrammes des références cristallines  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  et des pigments a été modélisé par un polynôme de degré 8. Dans le cas des pigments com-

posés d'une phase amorphe et des décors de porcelaine le bruit de fond a été modélisé en imposant des points. La forme des pics est modélisée par une fonction pseudo-Voigt.

Les affinements Rietveld ont été effectués avec le programme FullProf Suite [124]. Tous les paramètres ne sont pas affinés en même temps. Pour chaque échantillon, nous avons affiné les paramètres suivants :

- le bruit de fond, modélisé par un polynôme ou une série de points.
- le décalage du zéro : il s'agit du décalage de hauteur de l'échantillon par rapport à l'appareil. Dans le cas des poudres, ce décalage est en général faible (de  $0.001$  à  $0.01^\circ$ ). Dans le cas des émaux, il est plus difficile d'aligner la surface de l'échantillon avec le plan d'incidence de l'appareil, le paramètre du décalage du zéro peut augmenter jusqu'à  $0.1^\circ$ .
- le facteur d'échelle : il dépend du temps d'acquisition du diffractogramme, et joue sur l'intensité de tous les pics.
- les paramètres de maille ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ) modifient la position des pics de diffraction.
- le taux d'occupation du site : dans le cas notamment de la solution solide  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ , le chrome peut se substituer à l'aluminium en teneur variable. Les facteurs de diffusion atomique du chrome et de l'aluminium sont suffisamment différents pour modifier l'intensité des pics suivant la teneur en Cr dans  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ .
- les positions atomiques : les atomes peuvent avoir une position légèrement différente que celle rapportée dans la littérature.
- les facteurs d'agitation thermique  $B_{iso}$  des atomes.
- la taille des cristallites et les microdéformations.
- les facteurs d'asymétrie.

En général, les paramètres du bruit de fond, du décalage du zéro et du facteur d'intensité sont affinés en même temps. Une fois affinés, les paramètres ne sont pas forcément fixés à leur nouvelle valeur, ils sont en général laissés libres de varier.

### A.1.2 Acquisition des diffractogrammes sur poudre ou sur émail

#### Conditions d'analyse

Les diagrammes DRX ont été acquis sur un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO avec la radiation  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda_{\text{Cu},K\alpha_1}=1.54056\text{\AA}$ ,  $\lambda_{\text{Cu},K\alpha_2}=1.54439\text{\AA}$ ). Les mesures ont été faites entre  $5$  et  $130^\circ$  sur les pigments, et entre  $15$  et  $130^\circ$  sur les émaux, ce qui permet d'avoir une bonne précision sur les affinements Rietveld. Néanmoins, les diagrammes sont en général représentés sur les figures jusqu'à  $80^\circ$  pour plus de clarté. Pour les échantillons bien cristallisés, comme par exemple la plupart des pigments, le pas de mesure a été fixé à  $0.00836^\circ$  et le temps d'acquisition à 20 secondes par pas. Pour les émaux, majoritairement composé d'une phase amorphe, le pas de mesure est augmenté à  $0.0167^\circ$  et le temps d'acquisition varie de 100 à 550 secondes par pas, ce qui permet d'améliorer le rapport signal sur bruit.

## Discussion sur la préparation des échantillons

Les diagrammes DRX des pigments ont été acquis sur poudre. Dans le cas des décors de porcelaine, les premières analyses ont été effectuées sous forme d'émail en poudre (échantillons CCPN4, CCPN5, CCPN19bis et CCPN20 du chapitre 3). Pour cela, une épaisseur importante d'émail est appliquée sur un support en porcelaine (au moins 3 mm), ce qui permet de scier l'émail après cuisson pour le séparer du support et le réduire en poudre.

Dans le cas de l'étude du chapitre 5, la plupart des diffractogrammes ont été obtenus directement sur l'émail. La méthode Rietveld se base sur des diffractogrammes obtenus à partir de poudres. Les grains de pigment étant dispersés de façon aléatoire dans un émail, il semble également possible d'effectuer les affinements sur des diagrammes acquis directement sur l'émail. Il convient cependant de comparer les deux méthodes.

La figure A.1 compare l'affinement Rietveld du même émail, mais à partir de deux diffractogrammes différents : un est acquis directement sur l'émail (D-émail) et l'autre est acquis sur l'émail réduit en poudre (D-poudre). Il s'agit d'un échantillon de la couverte R-AlCr10 (cf chapitre 5, tableau 5.2) pour lequel la phase initiale  $\text{ZnAlCrO}_4$  réagit avec la couverte incolore pour former une phase spinelle  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  avec une teneur en Cr plus importante. Le quartz présent dans les échantillons n'a pas été affiné car seuls les affinements des deux phases spinelles nous intéressent.

Nous pouvons tout d'abord noter que pour un même temps d'acquisition, le diffractogramme acquis sur émail est plus bruité que celui acquis sur poudre. De plus, la proportion d'amorphe et de quartz  $\text{SiO}_2$  ( $2\theta \simeq 26^\circ$ ) détectée est plus importante directement sur l'émail que pour l'échantillon sous forme de poudre. Cela indique que la couverte incolore se vitrifie plus facilement lorsque l'émail est déposé en volume, que lorsqu'il est déposé finement sur la porcelaine. La diffusion des éléments constituant le mélange en cours de vitrification est donc facilitée lorsque l'émail est en épaisseur.

La teneur en Cr dans la phase finale trouvée à partir du diffractogramme D-émail est de 1.67 et celle trouvée à partir de D-poudre est 1.68. Il s'agit de l'écart typiquement observé sur un même émail cuit sur des supports différents. L'écart est donc compris dans la marge d'erreur sur ce type de calculs. Les deux mesures sont donc comparables en terme de composition  $x$ . La différence majeure se situe au niveau de la proportion relative des deux phases spinelles : la phase initiale ( $2\theta$  plus faible) est présente en plus grande quantité dans D-émail que dans D-poudre. Cela ne vient pas de l'analyse mais de l'échantillon lui-même. Lorsque l'émail est cuit en épaisseur, comme c'est le cas pour obtenir une poudre, la dissolution du pigment en faveur de la phase plus riche en Cr se fait donc plus rapidement que dans le cas où l'émail est posé en fine couche sur la porcelaine. Ce résultat corrobore les observations concernant  $\text{SiO}_2$  : la cinétique de diffusion des éléments n'est pas la même en fonction de la façon dont est déposé l'émail. La diffusion des éléments étant facilitée lorsque l'émail est en épaisseur, la vitesse de vitrification et de dissolution des grains est augmentée.

Pour conclure, malgré un rapport signal sur bruit meilleur dans le cas des échantillons ana-

lysés sous forme de poudre, les analyses effectuées directement sur l'émail donnent le même résultat de teneur en Cr  $x$ . Afin de simplifier la préparation des échantillons, la grande majorité des diffractogrammes ont donc été acquis directement sur l'émail. Cela permet par ailleurs de reproduire plus fidèlement les cinétiques de vitrification et de dissolution mises en jeu lors de la cuisson d'un décor sur une œuvre de porcelaine de la manufacture.

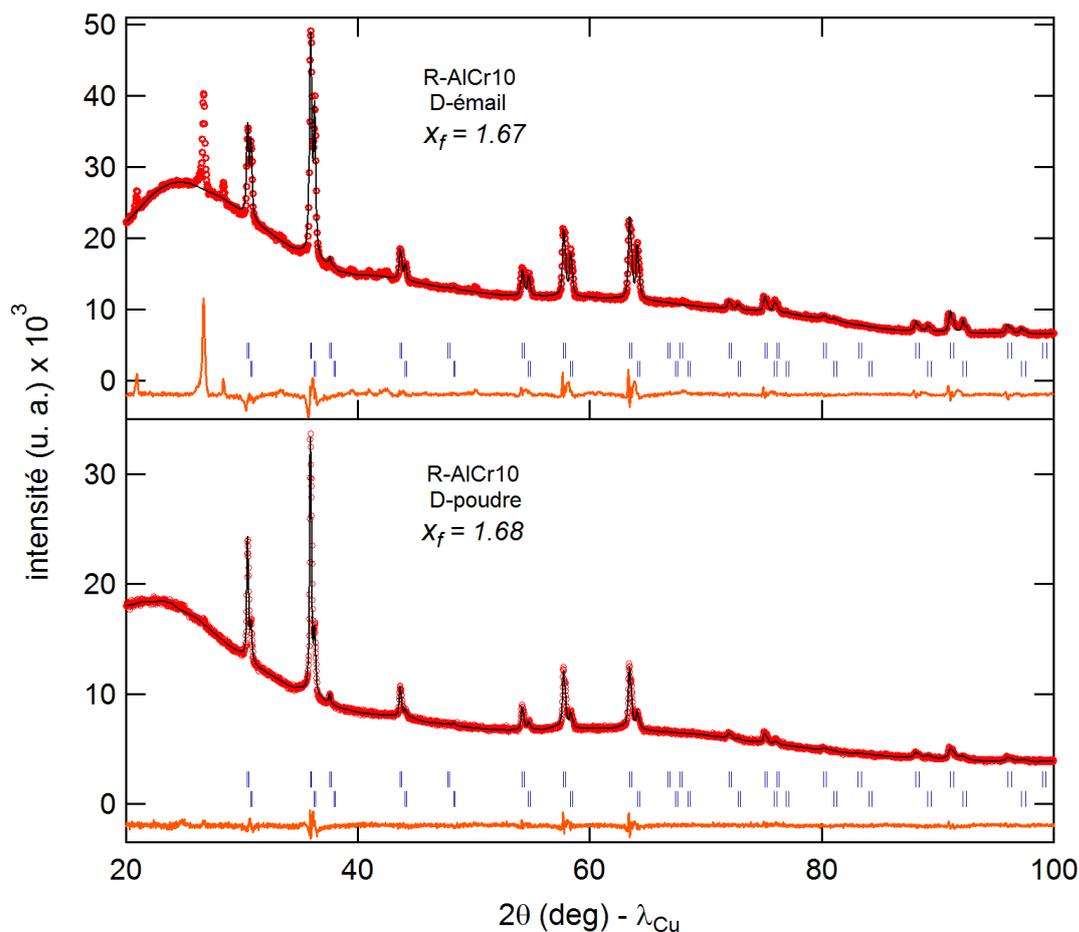


FIGURE A.1 – Affinement Rietveld de l'émail R-AlCr10 selon deux modes de préparation différents. (D-émail) R-AlCr10 est déposé sur les supports en porcelaine selon le processus habituel et cuit ; le diffractogramme est acquis directement sur l'émail. (D-poudre) R-AlCr10 est déposé en épaisseur, cuit, scié du support en porcelaine et réduit en poudre ; le diffractogramme est acquis sur poudre. Les points rouges sont les intensités observées, le trait noir est l'intensité calculée. Les marqueurs bleus verticaux sont les positions de Bragg dans le groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  des deux spinelles. La courbe orange est la différence entre les intensités calculées et observées. Les pics non pris en compte dans l'affinement de D-émail correspondent au quartz.

## A.2 Spectroscopie optique

### A.2.1 Principe

La spectroscopie UV-visible-proche IR (ou spectroscopie optique) est une technique de mesure du spectre d'absorption de la lumière pour des longueurs d'ondes comprises entre 250 et 2500 nm (c'est à dire entre 4000 et 40000  $\text{cm}^{-1}$  ou encore 0.5 et 5 eV). La première série des métaux de transitions absorbe dans ce domaine de longueur d'onde selon des transitions électroniques entre les niveaux  $3d$ . Les transitions dans le domaine du visible permettent d'expliquer l'origine de la coloration des échantillons.

### A.2.2 Mise en œuvre expérimentale

Les spectres optiques présentés dans cette thèse ont été réalisés avec les deux spectromètres suivant :

- spectromètre Perkin Elmer Lambda 1050 au laboratoire de l'IMPMC,
- spectromètre portable permettant des mesures directement dans les collections de la Cité de la céramique.

### Mesures effectuées au laboratoire

Le spectromètre Perkin Elmer est constitué de deux sources lumineuses : une lampe à deutérium pour le domaine UV ( $250 < \lambda < 319.2$  nm) et une lampe halogène-tungstène pour le domaine visible-proche IR ( $319.2 < \lambda < 3100$  nm). Trois détecteurs sont employés : un photomultiplicateur ( $250 < \lambda < 860.8$  nm), une photodiode InGaAs ( $860.8 < \lambda < 2500$  nm) et un photoconducteur PbS ( $2500 < \lambda < 3100$  nm).

Les échantillons de pigments ou de décors étant opaques, les spectres ont été mesurés en réflectance diffuse à l'aide d'une sphère d'intégration. La sphère est recouverte d'un dépôt de spectralon permettant de collecter la composante spéculaire du rayonnement réfléchi par l'échantillon. Une mesure de l'intensité de référence  $I_0$  est effectuée avant chaque série de mesure sur une référence de  $\text{BaSO}_4$ . Les échantillons sont analysés sous forme de poudre (pigments ou références synthétisées) ou directement sur la surface de l'émail. Le spectromètre mesure l'absorbance définie par :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (\text{A.2})$$

où  $I$  correspond à l'intensité du rayonnement détecté. Les spectres ont été mesurés entre 250 et 2500 nm, avec un pas de 1 nm et une vitesse d'acquisition de 284.37  $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ .

## Spectromètre portable

Le spectromètre portable utilisé a été conçu par Myrtille Hunault durant sa thèse pour mesurer les spectres optiques de vitraux. Les émaux étant opaques, une fibre optique permettant des mesures en réflectance a été acquise. Les explications techniques des différents composants du montage peuvent être trouvés dans la thèse de M. Hunault [117]. Le montage du spectromètre avec la fibre en réflectance peut être trouvé au début de chapitre 6.

## Conversion des spectres mesurés en fonction de rémission

Les mesures effectuées en réflectance diffuse ont été converties en fonction de rémission  $F(\rho_\infty)$  suivant la formule de Kubelka-Munk [41] :

$$F(\rho_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - \rho_\infty)^2}{2\rho_\infty} \quad (\text{A.3})$$

où  $K$  correspond au coefficient d'absorption,  $S$  au coefficient de diffusion, et  $\rho_\infty$  au facteur de réflectance d'une couche d'échantillon d'épaisseur infinie, ou un pratique d'un échantillon opaque. Les spectres étant mesurés en absorbance  $A$ , le facteur de réflectance  $\rho_\infty = 10^{-A}$  est calculé.  $F(\rho_\infty)$  est une bonne approximation de l'absorption d'un solide d'épaisseur infinie et diffusant la lumière. Les spectres obtenus n'apportent pas une valeur du coefficient d'extinction molaire, mais peuvent être utilisés pour comparer les échantillons entre eux lorsqu'ils ont été acquis dans des conditions semblables.

### A.2.3 Calcul des coordonnées colorimétriques

Afin d'obtenir des données quantitatives sur la couleur, les coordonnées colorimétriques  $L^*a^*b^*$  et  $x, y$  ont été calculées à partir des spectres optiques. Ces coordonnées correspondent à deux espaces de couleurs définies par la CIE (Commission Internationale de l'Éclairage). La couleur perçue dépend de l'illuminant, de l'objet, et de l'observateur. Il convient donc de définir un illuminant et un observateur de référence pour reproduire la couleur de l'objet de façon standard. L'illuminant D65 publié par la CIE a été utilisé dans les calculs colorimétriques de cette thèse. Il correspond à la lumière du jour à midi. L'observateur standard est défini par trois fonctions,  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$  et  $\bar{z}$ , qui correspondent à la sensibilité spectrale des différentes cônes de l'œil humain (figure A.2). En intégrant le produit de chacune de ces fonctions par le spectre optique mesuré en transmission  $T$  dans la région du visible, les composantes tristimulus  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  sont obtenues :

$$X = k \cdot \int_{380}^{780} T(\lambda) D_{65} \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad (\text{A.4})$$

$$Y = k. \int_{380}^{780} T(\lambda) D_{65} \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (\text{A.5})$$

$$Z = k. \int_{380}^{780} T(\lambda) D_{65} \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (\text{A.6})$$

où k est une constante définie par l'expression :

$$k = \frac{100}{\int_{380}^{780} \bar{y} D_{65} dx} \quad (\text{A.7})$$

Les coordonnées colorimétriques  $L^*a^*b^*$  sont ensuite définies par les formules :

$$L^* = 116. f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - 16 \quad (\text{A.8})$$

$$a^* = 500. \left( f\left(\frac{X}{X_n}\right) - f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) \right) \quad (\text{A.9})$$

$$b^* = 200. \left( f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - f\left(\frac{Z}{Z_n}\right) \right) \quad (\text{A.10})$$

avec

$$f(t) = t^{\frac{1}{3}} \text{ si } t > \frac{6}{29} \quad (\text{A.11})$$

$$f(t) = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{29}{6}\right)^2 \cdot t + \frac{4}{29} \text{ si } t < \frac{6}{29} \quad (\text{A.12})$$

$X_n$ ,  $Y_n$  et  $Z_n$  sont les valeurs du tristimulus pour l'illuminant utilisé, ici D65. Dans l'espace à trois dimensions ainsi défini,  $L^*$  représente la luminosité de la couleur, variant entre 0 (noir) et 100 (blanc) ;  $a^*$  la composante verte-rouge, variant des valeurs négatives (vertes) aux valeurs positives (rouges) ; et  $b^*$  est la composante bleu-jaune variant des valeurs négatives (bleues) aux valeurs positives (jaunes). Plus les valeurs  $a^*$  et  $b^*$  sont élevées, plus la couleur est saturée, dite pure. Les coordonnées peuvent ainsi être placées dans un diagramme tridimensionnel (figure A.3 droite).

Un autre espace peut être utilisé pour représenter la couleur : le diagramme de chromaticité y en fonction de x dont les valeurs sont calculées à partir des équations suivantes :

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (\text{A.13})$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (\text{A.14})$$

Le diagramme de chromaticité correspond à une valeur  $Y$  donnée, c'est-à-dire à une luminosité donnée. C'est pourquoi il ne contient pas les gris. Le centre correspond à l'illuminant utilisé. Le pourtour du diagramme correspond aux couleurs ne contenant qu'une seule longueur d'onde, il s'agit des couleurs saturées (figure A.3 gauche).

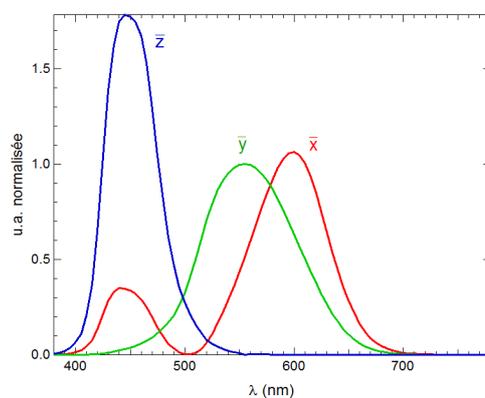


FIGURE A.2 – Fonctions colorimétriques  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$ ,  $\bar{z}$  d'un observateur standard définies par la CIE.

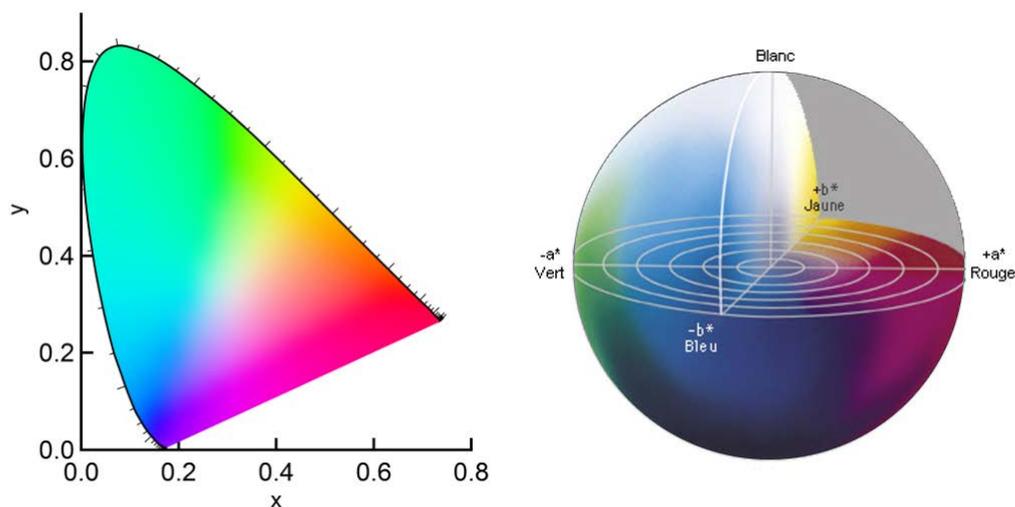


FIGURE A.3 – (Gauche) Diagramme de chromaticité  $y$  en fonction de  $x$ , (droite) Diagramme CIE  $L^*a^*b^*$ .

Les deux espaces ainsi définis permettent de quantifier la couleur perçue d'un objet.

Cependant, dans le cas d'échantillons transparents, l'absorbance varie linéairement avec l'épaisseur de l'échantillon selon la loi de Beer-Lambert. Or le calcul des coordonnées colorimétriques ne prend pas en compte l'épaisseur. Afin de comparer deux échantillons transparents, il convient donc qu'ils aient la même épaisseur.

Dans le cas qui nous intéresse d'échantillons opaques, il convient de spécifier que l'intensité des bandes d'absorption d'un échantillon varie selon son état de surface, et selon la morphologie et la taille des particules le composant.

## A.3 Spectroscopie d'absorption des rayons X

### A.3.1 Principe

L'absorption des rayons X au seuil K permet de sonder les propriétés structurales et électroniques de la matière. Cette technique est chimiosélective car l'énergie d'un seuil K est propre à un élément chimique donné et l'écart en énergie des seuils entre deux éléments est généralement suffisamment grand pour que les seuils ne se superposent pas. L'absorption au seuil K consiste à exciter un électron de coeur  $1s$  vers les états de valence. Dans le cas du Cr métallique, l'énergie du seuil est de 5989 eV. Trois régions sont distinguées dans le seuil K (figure A.4) :

- le pré-seuil,
- le seuil ou XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure),
- la région EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).

Chacune des régions correspond à des transitions électroniques spécifiques, et apporte ainsi des informations différentes sur l'atome absorbeur.

#### Le pré-seuil K

Trois transitions électroniques interviennent au niveau du pré-seuil K des éléments de transitions [101] :

- les transitions quadrupolaires électriques locales (E2)  $1s \rightarrow 3d$ ,
- les transitions dipolaires électriques non locales (E1)  $1s \rightarrow p$  où les états  $p$  vides de l'atome absorbeur sont hybridés avec les états  $3d$  vides de l'atome métallique le plus proche *via* les états  $p$  vides des ligands,
- les transitions dipolaires électriques locales (E1)  $1s \rightarrow p$  où les états vides  $p$  de l'atome absorbeur sont hybridés avec les états  $3d$  vides de l'atome absorbeur.

L'hybridation  $p - d$  nécessaire au dernier type de transition n'est possible que si le site de l'atome absorbeur est non-centrosymétrique ou si la centrosymétrie est brisée par les vibrations atomiques. Ces transitions électroniques étant sensibles à la symétrie du site, à l'hybridation entre orbitales ainsi qu'à la valence et à la coordination de l'atome absorbeur,

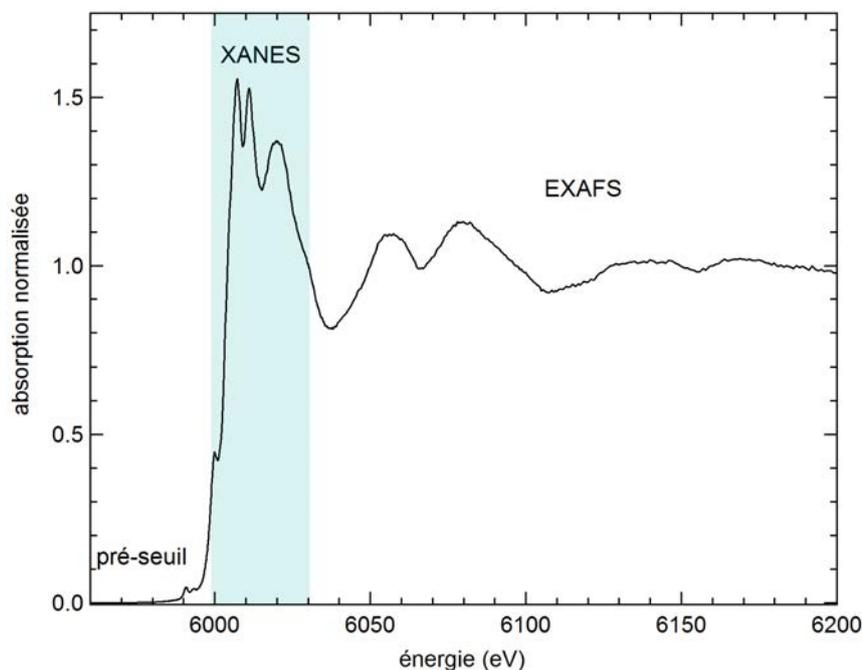


FIGURE A.4 – Spectre d’absorption des rayons X au seuil K du chrome normalisé (pigment 10098).

la région du pré-seuil renseigne donc sur la coordinence, la géométrie du site et la valence de l’atome absorbeur.

### **XANES au seuil K**

La région XANES s’étend à environ 50 eV au-delà du seuil. Elle correspond au passage d’un électron  $1s$  vers le continuum avec une énergie cinétique faible et un libre parcours moyen grand. Ce photoélectron est alors impliqué dans des phénomènes de diffusion multiple avec les atomes voisins. La position en énergie du seuil dépend de la valence de l’élément de transition. L’interprétation de la région du seuil est assez complexe et se fait suivant deux méthodes : (i) la méthode *fingerpint* qui compare un échantillon inconnu à des références de façon à déduire des informations sur la coordinence ou la valence de l’atome absorbeur (utilisée aux chapitres 2, 3 et 5), ou (ii) des calculs théoriques (chapitre 4).

### **EXAFS**

La région au-delà du XANES correspond à la région EXAFS pour laquelle l’électron de cœur  $1s$  est éjecté vers les états délocalisés du continuum. Par rapport à la région XANES,

le photoélectron a une énergie cinétique plus importante et un libre parcours moyen plus faible. Il est alors impliqué dans des phénomènes de diffusion simple avec les atomes voisins de l'atome absorbeur. L'onde associée au photoélectron est rétrodiffusée par les atomes de la sphère de coordination et interfère avec l'onde absorbée par l'ion central. Ce phénomène se traduit par des oscillations EXAFS dont l'analyse permet de caractériser la nature et le nombre de voisins de l'atome absorbeur, la distance entre l'atome absorbeur et ses voisins et le désordre structural de l'environnement de l'élément sondé.

### A.3.2 Intérêt de l'absorption des rayons X dans le cadre de cette étude

La spectroscopie d'absorption des rayons X a été utilisée dans le cadre de cette étude car elle est particulièrement adaptée à l'étude de matériaux hétérogènes tels que les émaux. Elle est en effet non-invasive, chimiosélective, et peut être spatialement résolue en utilisant un micro-faisceau. Ces caractéristiques en font d'ailleurs une technique de plus en plus utilisée dans le domaine du patrimoine [125]. Les régions du pré-seuil et XANES ont été exploitées afin de déterminer la valence et la coordination du chrome.

### A.3.3 Mise en œuvre expérimentale

Deux sessions de mesures ont été effectuées au cours de cette thèse : une au synchrotron Soleil sur la ligne LUCIA et une à l'ESRF sur la ligne ID21. Dans les deux cas, des cartographies en fluorescence des rayons X (XRF) et des spectres XANES au seuil K du Cr ont été acquis sur les pigments et les émaux.

#### Expérience sur la ligne Lucia au synchrotron Soleil

Les mesures effectuées sur la ligne LUCIA ont été réalisées avec un monochromateur Si(311). Les échantillons sous forme de poudre ont été placés sur du scotch carbone. Les mesures sur les émaux ont été effectuées avec un faisceau focalisé de  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ . Entre 5 et 20 spectres ont été réalisés suivant la teneur en Cr dans l'échantillon. Les spectres ont été sommés et normalisés avec la suite de logiciel ATHENA [126].

#### Expérience sur la ligne ID21 à l'ESRF

Les mesures effectuées sur la ligne ID21 ont été réalisées avec un monochromateur Si(220). Les échantillons sous forme de poudre ont été fixés sur du scotch et recouvert d'un film ultralene. Les spectres ont été mesurés en transmission, avec une taille de faisceau d'environ  $200 \mu\text{m}$ . En ce qui concerne les émaux, le faisceau a été focalisé jusqu'à  $0.2 \times 0.7 \mu\text{m}^2$ . Les cartographies  $\mu$ -XRF ont été exploitées en utilisant le logiciel PyMCA [127] afin de générer des cartographies élémentaires. Les spectres XANES ont été acquis entre 5960 eV et 6210 eV

avec un pas de 0.2 eV et un temps d'accumulation de 1 s.pas<sup>-1</sup>. Entre 5 et 15 spectres ont été réalisés suivant l'échantillon analysé. Les spectres obtenus sont sommés et le résultat est normalisé avec le logiciel PyMCA.

## A.4 Microscopie Électronique à Balayage

Un microscope électronique à balayage Zeiss Ultra55 a été utilisé. Les images ont été réalisées avec une tension d'accélération de 15 kV. Le détecteur le plus adapté dans notre cas est le détecteur AsB à sélectivité angulaire. Le contraste apparaissant sur ce type d'image correspond à un contraste de composition chimique en fonction de leur numéro atomique. Les zones composées de chrome sont ainsi facilement distinguées. Des coupes d'émaux ont été observés au MEB. Les échantillons ont été polis et métallisés par dépôt carbone.

## A.5 Microscopie Électronique en Transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) permet l'observation des échantillons avec une résolution de l'ordre du nm typiquement. Il s'agit d'une méthode de choix pour cette étude afin de comprendre les interactions pigments-couverte incolore au cours de la cuisson de l'émail. Les images de MET sont obtenues par analyse des électrons ayant traversés l'échantillon. L'échantillon analysé doit être suffisamment fin pour le permettre, c'est à dire d'épaisseur comprise entre environ 20 et 200 nm typiquement, suivant la composition chimique et le type d'analyse à effectuer. Les échantillons peuvent être sous forme de poudres déposées sur un film de carbone sur une grille. Dans notre cas, l'étude des interactions entre le pigment et la couverte incolore ne peut pas se faire avec des échantillons sous forme de poudre car la taille des grains de pigments dans l'émail est trop importante (de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{m}$ ). Il est donc nécessaire de réaliser des lames minces, découpées par faisceau d'ions (FIB).

### A.5.1 Préparation des échantillons : découpe de lames FIB

Des lames minces d'épaisseur d'environ 50 nm, de longueur 14  $\mu\text{m}$  et de hauteur 6  $\mu\text{m}$  ont été réalisées par David Troadec à l'Institut d'électronique, de micro-électronique et de nanotechnologie à Lille par découpe par faisceau d'ions (FIB).

Le principe de la découpe de lames FIB est illustré figure A.5 sur une lame réalisée par Imène Estève à l'IMPMC. La zone d'intérêt est tout d'abord recouverte d'une couche protectrice de platine (B). L'échantillon est ensuite creusé par faisceau d'ion Ga<sup>+</sup> de chaque côté afin d'excaver la lame (C et D). La lame est ensuite découpée sur trois côtés, puis fixée à une pointe de verre par dépôt de platine. Le dernier côté est découpé et la lame peut être

libéré du reste de l'échantillon (E). La lame est ensuite fixé à une grille MET, et de nouveau affinée pour obtenir l'épaisseur désirée (F, G et H).

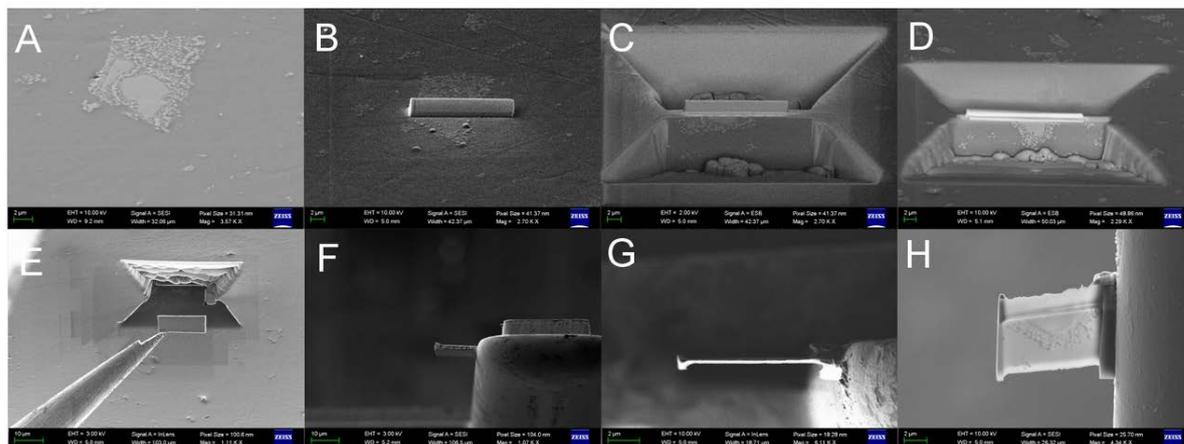


FIGURE A.5 – Principe de la découpe de lame FIB.

### A.5.2 Analyses effectuées sur les lames FIB

Les analyses sur les lames FIB ont été effectuées à l'IMPMC avec Nicolas Menguy sur un microscope Jeol 2100 F composé d'un canon à électrons de type FEG porté à un voltage de travail de 200 kV.

Le protocole d'analyse des lames a été le suivant :

- observation de la lame en imagerie STEM-HAADF (scanning transmission electron microscopy, high angle annular dark-field imaging) : les électrons à grand angles sont détectés ; le contraste correspond à un contraste de numéro atomique ;
- cartographie chimique par analyse EDX en mode STEM sur une partie de la lame. Les cartographies acquises nous permettent d'émettre des hypothèses sur les phases en présence ;
- vérification des phases par diffraction électronique.



## Annexe B

# Images MEB supplémentaires des CCPN20, CCPN19b, CCPN4 et CCPN5

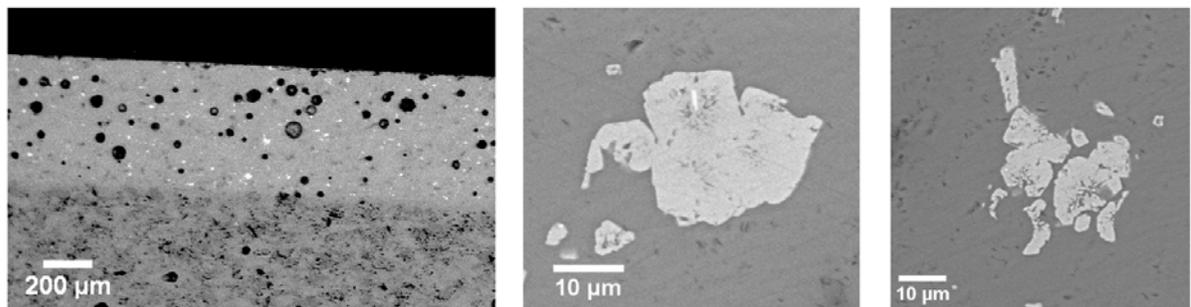


FIGURE B.1 – Images MEB analysées par électrons rétrodiffusés de la CCPN19b

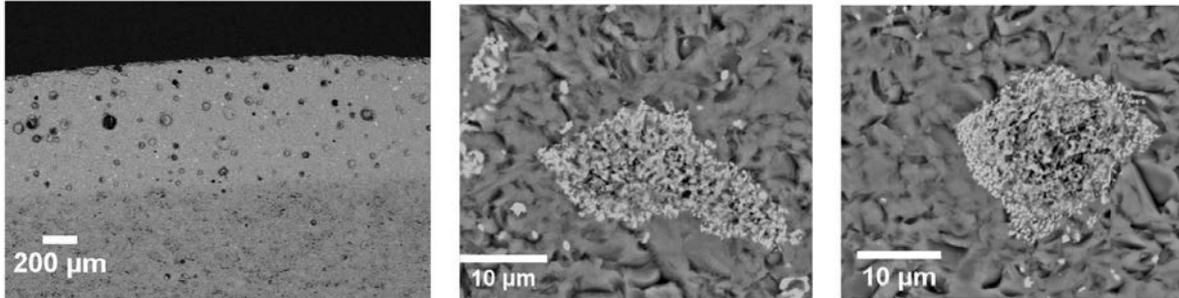


FIGURE B.2 – Images MEB analysées par électrons rétrodiffusés de la CCPN20

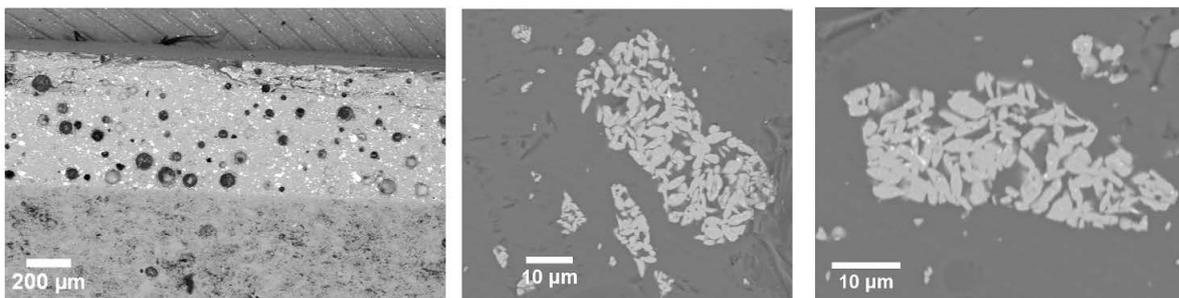


FIGURE B.3 – Images MEB analysées par électrons rétrodiffusés de la CCPN4

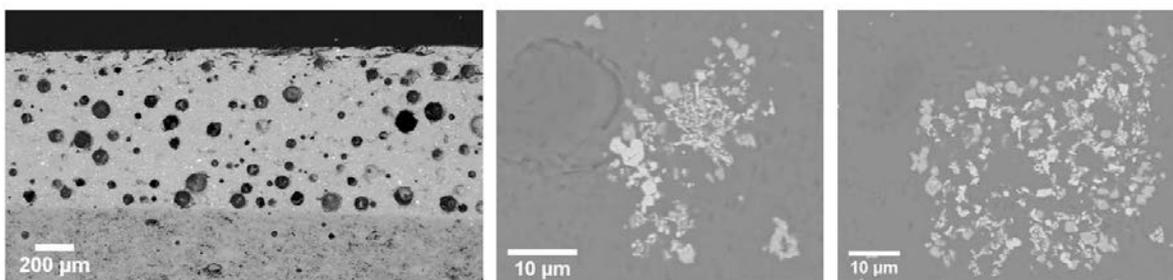


FIGURE B.4 – Images MEB analysées par électrons rétrodiffusés de la CCPN5

## Annexe C

# Article : Spectroscopic Properties of $\text{Cr}^{3+}$ in the Spinel Solid Solution $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$

# Spectroscopic properties of Cr<sup>3+</sup> in the spinel solid solution ZnAl<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub>

Louisiane Verger<sup>1,2</sup> · Olivier Dargaud<sup>2</sup> · Gwenaëlle Rousse<sup>1,3</sup> · Emese Rozsályi<sup>4</sup> · Amélie Juhin<sup>1</sup> · Delphine Cabaret<sup>1</sup> · Marine Cotte<sup>5,6</sup> · Pieter Glatzel<sup>5</sup> · Laurent Cormier<sup>1</sup>

Received: 24 April 2015 / Accepted: 30 July 2015  
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2015

**Abstract** The evolution of the structural environment of Cr<sup>3+</sup> along the solid solution ZnAl<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub> has been investigated using a multi-analytical approach. X-ray diffraction confirms that the system follows Vegard's law. Diffuse reflectance spectra show a decrease of the crystal field parameter with the Cr content, usually related to the increase of the Cr–O bond length in a point charge model. This interpretation is discussed and compared to the data obtained by first-principle calculations based on density functional theory. X-ray absorption near edge

structure spectra at the Cr K-edge show a pronounced evolution in the pre-edge with the Cr content, characterised by the appearance of a third feature. Calculations enable to assign the origin of this feature to Cr neighbours. The colour change from pink to brownish pink and eventually green along the solid solution has also been quantified by calculating the L\*, a\*, b\* and x, y coefficients in the system defined by the International Commission on Illumination.

**Keywords** Cr<sup>3+</sup> · Spinel · XANES · Optical spectroscopy · DFT · Pre-edge · Solid solution · Cr-K edge

**Electronic supplementary material** The online version of this article (doi:10.1007/s00269-015-0771-8) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Laurent Cormier  
laurent.cormier@impmc.upmc.fr

Olivier Dargaud  
olivier.dargaud@sevresciteramique.fr  
<http://www.sevresciteramique.fr>

<sup>1</sup> Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS UMR 7590, Museum National d'Histoire Naturelle, IRD UMR 206, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France

<sup>2</sup> Cité de la Céramique - Sèvres et Limoges, 2 Place de la Manufacture, 92310 Sèvres, France

<sup>3</sup> Chimie de Solide et Energie, FRE 3677, Collège de France, 11 place Marcelin Berthelot, 75005 Paris, France

<sup>4</sup> Wigner Research Centre for Physics, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, P.O. Box 49, 1525, Hungary

<sup>5</sup> European Synchrotron Radiation Facility, 71 Avenue des Martyrs, 38300 Grenoble, France

<sup>6</sup> Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale, CNRS-UPMC, UMR 8220, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France

## Introduction

Spinel is a common phase found in igneous, metamorphic and detrital rocks from the Earth's upper mantle to the crust (Lenaz and Princivalle 2005; Evans and Frost 1975; Barnes and Roeder 2001). Although recognized as accessory minerals, spinels are widely considered to be important petrogenetic indicators (Irvine 1965, 1967; Lenaz and Princivalle 2005; Barnes and Roeder 2001; Balan et al. 2006; Perinelli et al. 2014). Extensive solid-solutions of chromium-bearing spinels can occur, playing an important role during fractional crystallization of the melt. For instance, the presence of Cr is known to strongly increase the stability of the spinel phase MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Klemme 2004; Brigida et al. 2007).

Moreover, due to their mechanical, optical and magnetical properties, spinels are of considerable technological importance as catalysts, refractories and pigments (Fernández-Osorio et al. 2012; Prim et al. 2013). Among these properties, colour has been widely investigated because addition of various chromophores (mainly transition

elements) leads to a great variety of colouration, making spinel structure the basis of most ceramic pigments (Martos et al. 2007; Prim et al. 2013).

Recently, several studies have focused on the spinel solid solution gahnite-zincochromite  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  because of its change in colouration from pink to green with the chromium content (Halenius et al. 2010; Prim et al. 2013; Bosi et al. 2011). In order to understand the evolution of the colour in the solid solution, knowledge of the local structural environment of the chromophore cation (chromium) is required.

The spinel structure is based on an almost-perfect cubic close-packed array of oxygen atoms forming tetrahedral (T) and octahedral (M) cavities, with  $Fd\bar{3}m$  space group. The general formula can be expressed as  $\text{AB}_2\text{X}_4$  where A and B are cations occupying respectively tetrahedral and octahedral sites, and X can be  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  or  $\text{Se}^{2-}$  (Biagioni and Pasero 2014). The cation distribution in the  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  system is fully ordered, corresponding to normal spinel, with  $\text{Zn}^{2+}$  ions occupying the T sites and  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  distributed on the M sites (Bosi et al. 2011; O'Neill and Dollase 1994; Kashii et al. 1999). Modifications of TO and MO bond lengths to accommodate cations with different sizes result in variations in the  $u$  oxygen fractional coordinate and the  $a$  unit-cell parameter (Lavina et al. 2002).

In Cr-bearing spinels, colour variation occurs even though Cr is essentially present in trivalent state in octahedral environments. The colour changes are related to the  $\text{Al}^{3+}$  by  $\text{Cr}^{3+}$  substitution. The ionic radius of  $\text{Cr}^{3+}$  (0.615 Å) being larger than the one of  $\text{Al}^{3+}$  (0.535 Å), the substitution of an element by the other implies structural modification. Besides X-ray diffraction, different techniques are often used to probe this structural modification: UV-visible absorption spectroscopy and chemically selective spectroscopies such as extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) or X-ray absorption near edge structure (XANES). UV-visible spectra are usually interpreted within ligand field theory (Halenius et al. 2010). The colour change can be related to the diminution of the crystal field parameter  $\Delta_0$  along the solid solution. In a point charge model, this modification of  $\Delta_0$  is linked to the increase of the Cr–O bond length,  $R_{\text{Cr-O}}$ , according to the relation (Burns 1993):

$$\Delta_0 = 10Dq = \frac{5}{3} \frac{q\langle r^4 \rangle}{R_{\text{Cr-O}}^5} \quad (1)$$

where  $q$  is the effective charge of the ligands and  $\langle r^4 \rangle$  is the mean value of the fourth power of the radial distance between  $d$  electrons and the nucleus. The  $q\langle r^4 \rangle$  quantity is considered constant. However, this interpretation differs from data obtained by EXAFS or XANES (Galoisy 1996). It has been demonstrated that differently from the interpretation of optical absorption spectra, the Cr–O distance determined by EXAFS in spinel containing dilute

concentration of Cr  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ :Cr or ruby  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :Cr is close to the one in the corresponding end-member, magniesochromite  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  (Juhin et al. 2007, 2008a) or eskolaite  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Gaudry et al. 2003, 2005), respectively.

In this work, we aim to explore the modification in the UV-visible spectra and XANES spectra with the Cr concentration in the solid solution  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ . This will bring information on the local structure of  $\text{Cr}^{3+}$  and on the origin of the colour modification with the chromium content.

## Materials and methods

### Sample preparation

The two end-members of the solid solution, i.e.  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , were first synthesised. Reagent-grade chemicals  $\text{ZnO}$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  were weighted in the right stoichiometric proportions, mixed, ground in an agate mortar with ethanol and calcined in a platinum crucible at 1400 °C during 20 hours. Then, using the same procedure, nine compounds in the solid solutions  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  with  $x$  from 0.2 to 1.8 were synthesised from the end-members.

To support our interpretation, we also present XANES data measured on synthetic samples (Malézieux and Piriou 1988) belonging to  $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  solid solution, for which the Cr diluted compound has already been investigated (Juhin et al. 2008a). Five compositions were selected:  $x = 0.05, 0.5, 1.0, 1.5$  and 1.95.

### Analytical methods

X-ray powder diffraction (XRD) data were collected using a PANalytical X'Pert PRO diffractometer with Cu K $\alpha$  radiations ( $\lambda_{\text{Cu,K}\alpha_1} = 1.54056$  Å,  $\lambda_{\text{Cu,K}\alpha_2} = 1.54439$  Å). Lattice parameters of the different  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  compounds were determined using the Rietveld method (Rietveld 1969) as implemented in the FullProf Suite program (Rodríguez-Carvajal 1993).

Diffuse reflectance spectra were measured using a Perkin Elmer Lambda 1050 spectrometer with an integrating sphere. The samples were finely grounded and the powders were deposited on a metallic sample holder. The spectra were recorded between 4000 and 36000  $\text{cm}^{-1}$ . The white reference was a perfectly flat tablet of  $\text{BaSO}_4$ . Reflectance data were converted into absorption spectra using the Kubelka-Munk remission function  $F(\rho_\infty)$  (Kubelka and Munk 1931):

$$F(\rho_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - \rho_\infty)^2}{2\rho_\infty} \quad (2)$$

where  $K$  is the absorption coefficient,  $S$  the scattering coefficient, and  $\rho_\infty$  is the reflectance factor for a layer with an infinite depth, in practice an opaque layer. The spectra

were recorded in absorbance  $A$ , so we firstly calculated the reflectance factor  $\rho_{\infty} = 10^{-A}$ . Diffuse reflectance spectra do not provide a direct value of the molar extinction coefficient, but they can be used to compare one sample with one another.

We use the parameters  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  to quantify the colour in the system defined in 1976 by the International Commission on Illumination (abbreviated CIE). The parameters were calculated from the experimental spectra, using the equation given by Wyszecki and Stiles (2008). The coefficients  $x$  and  $y$  were also calculated. They correspond to the coordinates of the compound in the chromaticity diagram.

XANES data were collected at the Cr K-edge (5989 eV) in transmission mode on the solid solution  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  at the ID21 beamline of the ESRF (Grenoble, France). Powders were fixed on a thin film XRF tape and covered with ultralene film. The monochromator position was calibrated using a Cr metallic foil. The incident beam was monochromatized using a Si(220) monochromator. The beam size on the sample was 200  $\mu\text{m}$ . XANES spectra were recorded between 5.96 and 6.21 keV with a step of 0.2 eV and an accumulation time of 1 s/step. A total of 10 scans was recorded for samples less concentrated in Cr, and 5 scans were enough for the 4 more concentrated samples. For each sample, the scans were summed and the resulting spectrum was normalized using the software PyMCA (Solé and Papillon 2004). XANES data on the solid solution  $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  were collected at the Cr K-edge at the ID26 beamline of the ESRF in Total Fluorescence Yield. The sample were grounded and packed to form pellets. The incident beam was monochromatized using a Si(111) monochromator. The spectra were corrected from self-absorption using the software FLUO Haskel (1999).

### XANES first-principles calculations

Structural relaxations and self-consistent field (SCF) calculations were done with the PWscf code (Gianozzi et al. 2009) and the XANES calculations with the XSpectra code (Gougoussis et al. 2009; Taillefumier et al. 2002), both included in the QUANTUM ESPRESSO plane-waves based density functional theory (DFT) suite of codes. We used spin-polarised generalised gradient approximation (GGA) functionals with the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) parameterisation (Perdew et al. 1996), and norm conserving pseudopotentials in the Kleinman-Bylander form. The parameters used for the pseudopotential generation are given by Juhin et al. (2007). The cut-off energies were determined from convergence tests and set to 90 Ry.

In order to understand the experimental XANES spectra obtained on the powdered samples, we have focused on two compounds and calculated the corresponding XANES spectra. The first one is a compound diluted in Cr, with the composition  $\text{ZnAl}_{1.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_4$  which we use to interpret the origin of the spectral features visible in the spectrum of the most diluted sample,  $\text{ZnAl}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ . The second compound is the end-member of the solid solution serie,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ .

We started from structures of  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , which are obtained by a total energy minimization calculation. The lattice parameters were fixed to their experimental values, as determined by Rietveld refinement on the synthetic sample, while the atomic positions were allowed to vary to minimize the total energy and the interatomic forces. The cubic cells considered contained 56 atoms: 8 Zn, 32 O and respectively 16 Al or 16 Cr. For  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , the collinear antiferromagnetic structure of Chan et al. (2007) was used. For the dilute compound, a Cr impurity was added in the structure  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  by replacing one Al by one Cr and the structure was relaxed imposing  $S_z = 3/2$ . The atomic positions in the cell were allowed to vary in order to minimize the total energy and the inter-atomic forces. We used a single  $k$ -point sampling in the Brillouin zone. The Cr site, after relaxation, still exhibits a  $D_{3d}$  symmetry.

From both  $\text{ZnAl}_{1.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_4$  and  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  relaxed structures, the Cr K-edge absorption cross sections were calculated in the electric dipole (E1) and electric quadrupole (E2) approximation. First, we calculated self-consistently the charge density of the system, with a  $1s$  core hole on the substitutional Cr atom in  $\text{ZnAl}_{1.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_4$  and a  $1s$  core hole on one Cr among the 16 in  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . Then, the all-electron wave functions were reconstructed within the projector augmented wave framework. The E1 and E2 absorption cross sections were computed as continued fractions using a Lanczos basis constructed recursively. We used one  $k$ -point for the self-consistent spin-polarized charge-density calculation including the core-hole, and a Monkhorst-Pack grid of  $2 \times 2 \times 2k$ -points in the Brillouin zone for the absorption cross-section calculation. For the convolution of the continued fraction, we used an energy dependent broadening parameter, which takes the main photoelectron damping modes into account. The broadening parameter used in this study is that of Bordage et al. (2012). The E2 cross-section is calculated as a combination of three well-chosen contributions according to Juhin et al. (2008a). Finally, in order to interpret the pre-edge features, partial density of states (DOS) are calculated on the systems having the core hole, using Löwdin projections,  $2 \times 2 \times 2$  Monkhorst-Pack  $k$ -points grid and a Gaussian broadening of 0.00368 eV.

**Table 1** Crystallographic data determined by the Rietveld refinement

Sample	(M – O) (Å)	<i>u</i>	<i>a</i> (Å)
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1.9092(9)	0.26472(11)	8.08301(3)
ZnAl <sub>1.8</sub> Cr <sub>0.2</sub> O <sub>4</sub>	1.9202(11)	0.26406(13)	8.10997(3)
ZnAl <sub>1.6</sub> Cr <sub>0.4</sub> O <sub>4</sub>	1.9296(15)	0.26364(18)	8.13658(3)
ZnAl <sub>1.4</sub> Cr <sub>0.6</sub> O <sub>4</sub>	1.9333(13)	0.26392(16)	8.16072(3)
ZnAl <sub>1.2</sub> Cr <sub>0.8</sub> O <sub>4</sub>	1.9420(16)	0.2635(2)	8.18459(3)
ZnAl <sub>1.0</sub> Cr <sub>1.0</sub> O <sub>4</sub>	1.9506(16)	0.2631(2)	8.20896(3)
ZnAl <sub>0.8</sub> Cr <sub>1.2</sub> O <sub>4</sub>	1.9577(16)	0.26292(19)	8.23317(3)
ZnAl <sub>0.6</sub> Cr <sub>1.4</sub> O <sub>4</sub>	1.9590(17)	0.2635(2)	8.25644(4)
ZnAl <sub>0.4</sub> Cr <sub>1.6</sub> O <sub>4</sub>	1.9706(17)	0.2627(2)	8.28056(4)
ZnAl <sub>0.2</sub> Cr <sub>1.8</sub> O <sub>4</sub>	1.9746(16)	0.26297(19)	8.30589(3)
ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1.9923(13)	0.26126(16)	8.32661(1)

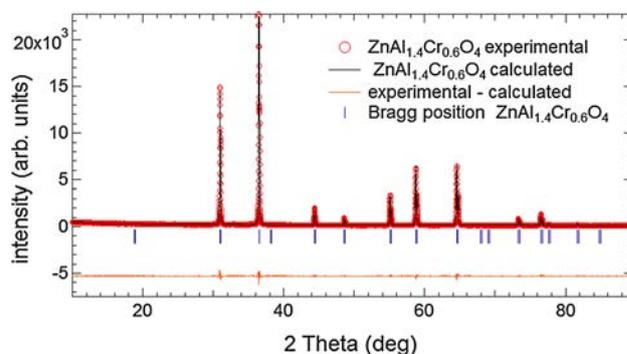
The space group is for all samples  $Fd\bar{3}m$ . (M – O) is the average bond length between M (Al or Cr) and O, *u* is the oxygen coordinate, and *a* is the lattice parameter. Standard deviations on the last digit are under brackets

## Results and discussion

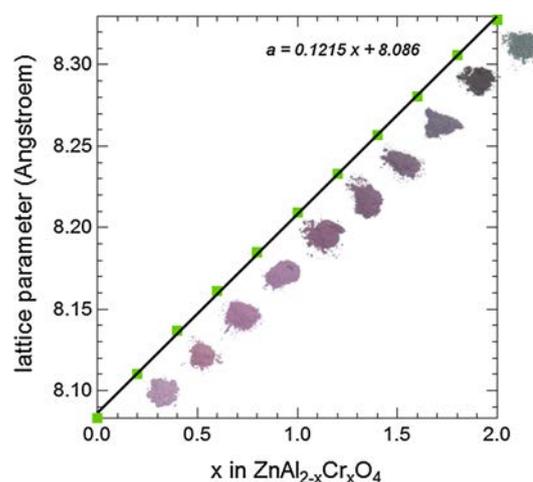
### X-ray diffraction

The XRD patterns of the different samples indicate that all samples are single phase corresponding to spinel. The results of the Rietveld refinement are presented in Table 1 and in supplementary information. Figure 1 shows the structural refinement performed on the sample ZnAl<sub>1.4</sub>Cr<sub>0.6</sub>O<sub>4</sub>.

We have determined the lattice parameter *a* as a function of the chromium content *x* in the ZnAl<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub> series (Fig. 2). There is a gradual increase in the lattice parameter when substituting Al by Cr. A linear regression points out that this solid solution obeys Vegard's law with the following equation:  $a = 0.1215x + 8.086$  with *a* the cell parameter in Å, and *x* the molar fraction in chromium (Fig. 2). This is in good agreement with previous studies (Prim et al. 2013; Bosi et al. 2011). It was suggested that this variation is correlated with M-O bond length, though Zn-O bond lengths show also significant variations (Bosi et al. 2011; Ardit et al. 2012). This results from the difference in ionic radii sizes when Al<sup>3+</sup> substitutes for Cr<sup>3+</sup>. The (M – O) distance corresponds to an average value of Al–O and Cr–O distances (Table 1). This graph can be seen as a standard line, which can be used to determine the concentration of chromium in a gahnite phase doped with chromium (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr) thanks to the determination of the lattice parameter.



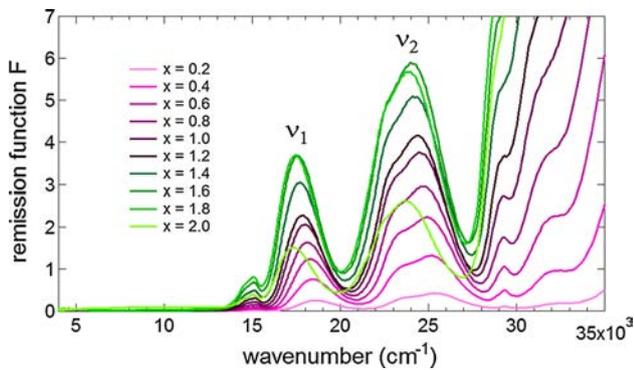
**Fig. 1** Rietveld refinement for sample ZnAl<sub>1.4</sub>Cr<sub>0.6</sub>O<sub>4</sub>. The red dots are the observed intensities, the black line is the calculated intensity. Blue vertical tick marks indicate Bragg positions in space group  $Fd\bar{3}m$  and the orange line plots the difference between observed and calculated intensities.  $R_{Bragg} = 2.17\%$  and  $\chi^2 = 3.414$  for this sample



**Fig. 2** In green, variation of the cubic lattice parameters *a* of ZnAl<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub> calculated with Rietveld refinement as a function of the chromium concentration *x*; in black the linear regression; for each composition the pictures of the powders is on the right, except for *x* = 0 (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) which is the colourless gahnite

### Optical spectroscopy

The colour of the samples varies with the chromium content (Fig. 2). The introduction of a few ppm of chromium in the colourless gahnite (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) leads to a pink colour. This colour intensifies with Cr concentration *x*. From *x* = 1.0 a brownish hue appears which intensifies until *x* = 1.6. The powder at *x* = 1.8 appears brownish green and the zincchromite (ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) is green. This colour variation from pink to green with the Cr content was also observed on the solid solutions MgAl<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (Juhin et al. 2007), Al<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (Gaudry et al. 2003) and MgAl<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (Juhin et al. 2008b).

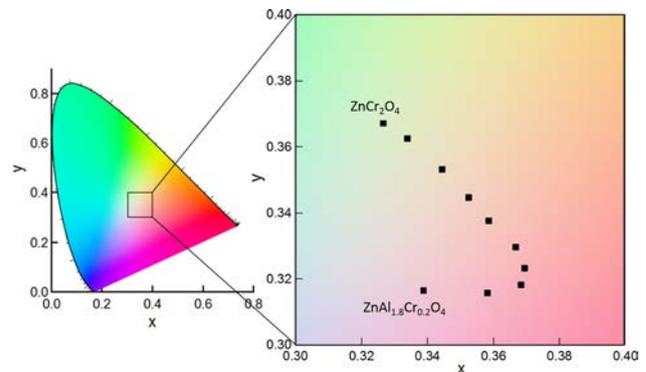


**Fig. 3** Diffuse reflectance spectra of the samples  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  with  $x$  between 0.2 and 2

**Table 2** Colour parameters  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $x$  and  $y$  of the 10 samples calculated from the reflectance spectra

Sample	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$x$	$y$
$\text{ZnAl}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$	83.17	17.28	-0.01450	0.3388	0.3165
$\text{ZnAl}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$	72.66	23.20	2.663	0.3581	0.3157
$\text{ZnAl}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_4$	66.46	24.12	4.683	0.3684	0.3183
$\text{ZnAl}_{1.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_4$	61.97	21.26	5.954	0.3694	0.3233
$\text{ZnAl}_{1.0}\text{Cr}_{1.0}\text{O}_4$	58.21	17.22	6.948	0.3667	0.3297
$\text{ZnAl}_{0.8}\text{Cr}_{1.2}\text{O}_4$	56.08	11.72	7.650	0.3586	0.3376
$\text{ZnAl}_{0.6}\text{Cr}_{1.4}\text{O}_4$	51.29	7.144	8.003	0.3524	0.3447
$\text{ZnAl}_{0.4}\text{Cr}_{1.6}\text{O}_4$	48.18	2.415	8.505	0.3445	0.3531
$\text{ZnAl}_{0.2}\text{Cr}_{1.8}\text{O}_4$	47.90	-2.870	9.235	0.3339	0.3625
$\text{ZnCr}_2\text{O}_4$	63.39	-7.462	11.62	0.3266	0.3671

Figure 3 shows the remission function  $F(\rho_\infty)$  calculated from the diffuse reflectance spectra of the ten powdered samples  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ . The overall intensity of the two most concentrated compounds ( $x = 1.8$  and  $x = 2$ ) is lower than the one of the other samples. This is due to the dependence of the intensity with the grain size distribution of the powder when reflectance data are acquired. The spectra show two main intense absorption bands, typical of trivalent chromium,  $\text{Cr}^{3+}$ , in an octahedral symmetry. Their positions vary with the chromium content, from 18600 to 17500  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ) and from 25200 to 24000  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) approximately. The shift in energy is linked with the diminution of the crystal field parameter along the solid solution. The two main peaks can be assigned to the spin-allowed electronic  $d-d$  transitions in a regular octahedron between the  ${}^4A_{2g}$  level and the  ${}^4T_{2g}$  ( $\nu_1$ ) and  ${}^4T_{1g}$  ( $\nu_2$ ) levels, respectively. The spectra also show two weak peaks at approximately 15000 and 29500  $\text{cm}^{-1}$ . They can be assigned to the spin-forbidden transitions from the energy levels  ${}^4A_{2g}$  to  ${}^2T_{1g}$  and  ${}^2A_{1g}$ . The two main absorption bands  $\nu_1$  and  $\nu_2$  present a shoulder at lower wave numbers, especially visible on  $\nu_1$ . This is due



**Fig. 4** Chromaticity diagram ( $y$  as a function of  $x$ ) with the 10 samples in the solid solution

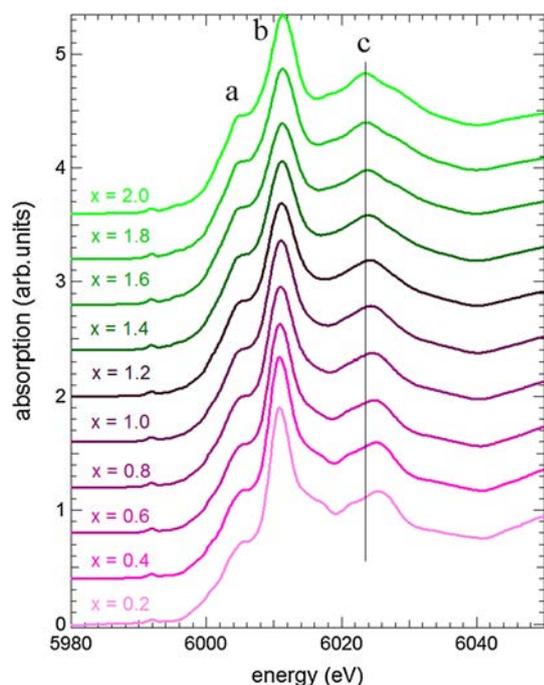
to the distortion of the  $\text{CrO}_6$  octahedron. Indeed, because of the displacements of O atoms along the  $[111]$  direction, the symmetry around  $\text{Cr}^{3+}$  in spinel is lowered from  $O_h$  to  $D_{3d}$  creating a splitting of the energy levels  ${}^4T_{1g}$  and  ${}^4T_{2g}$  into two levels (Wood 1968; Ikeda et al. 1997). In agreement with the literature, the two intense broad bands of the spectra can then be assigned to the spin allowed  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4E_g$  and  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4A_{1g}$  transitions for  $\nu_1$ , and to  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4E_g$  and  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  transitions for  $\nu_2$ .

To go further with these experimental data, we calculated the colour parameters  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  and  $x$ ,  $y$  (Table 2). We also placed  $x$  and  $y$  in a chromaticity diagram, which can be used to interpret the colour in terms of Cr concentration of more complexed materials composed of the solid solution  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  (Fig. 4). This representation was chosen because the relationship between the value of the parameter and the resulting colour is more straightforward than in the  $a^* = f(b^*)$  graph. The positions of the samples are consistent with the colour of the powders, varying from pink to green.

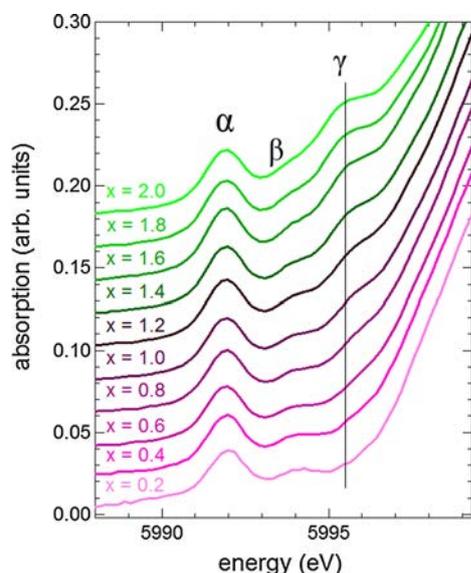
## XANES

### Evolution of the XANES spectra with the Cr concentration

XANES spectra at the Cr K-edge of the solid solution  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  are shown in Fig. 5. All spectra present three main features, labelled a, b and c. While the position in energy of a and b is not much modified, c is shifted by 2.2 eV towards lower energies between the two extreme compositions  $\text{ZnAl}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$  and  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . The pre-edge region exhibits two or three peaks ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) according to the Cr concentration. Feature  $\alpha$  is at the same energy for all samples, whereas the position of the feature  $\beta$  is shifted to lower energies and feature  $\gamma$  appears as the chromium content increases (Fig. 6).

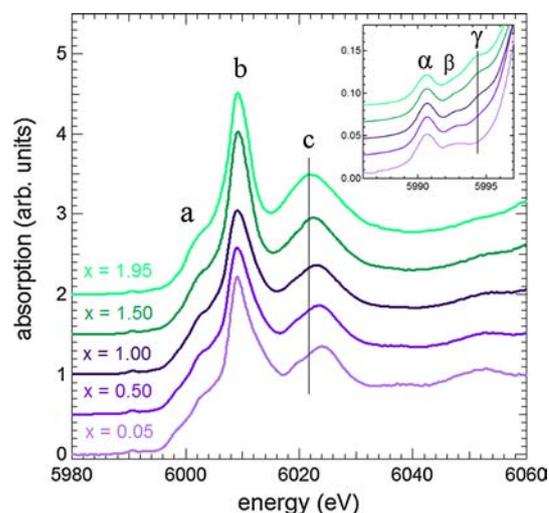


**Fig. 5** XANES spectra at the Cr K-edge for the different compositions  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ,  $x$  between 0.2 and 2



**Fig. 6** Pre-edge region at the Cr K-edge for the different compositions  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ,  $x$  between 0.2 and 2

Other solid solutions present interesting continuous colour changes such as the system  $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ , very similar to the one studied here, which also varies from pink to green with the chromium concentration. For this solid solution, we observed the same evolution of the XANES spectra and pre-edge: a shift towards lower



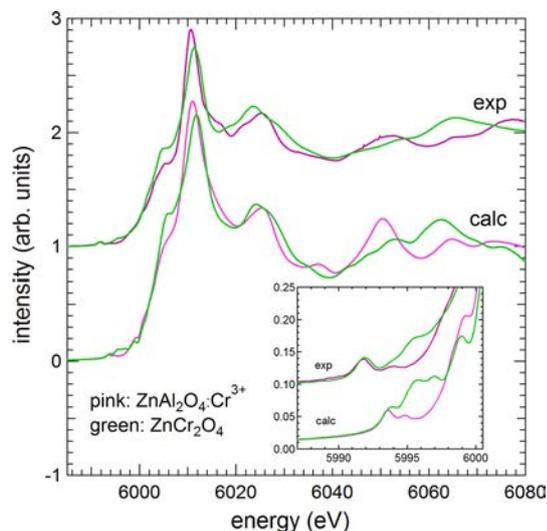
**Fig. 7** XANES spectra at the Cr K-edge for different compositions in the solid solution  $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ . The inset is a focus on the pre-edge region

energies of the features c and  $\beta$ , and the appearance of a third structure  $\gamma$  with the increasing chromium content (see Fig. 7). This  $\gamma$  feature was also observed in chromite  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (Farges 2009). These spectra are then characteristic of  $\text{Cr}^{3+}$  in octahedral symmetry in spinels. Their evolution with the Cr content is particularly pronounced on the pre-edge region which will be interpreted in the next part.

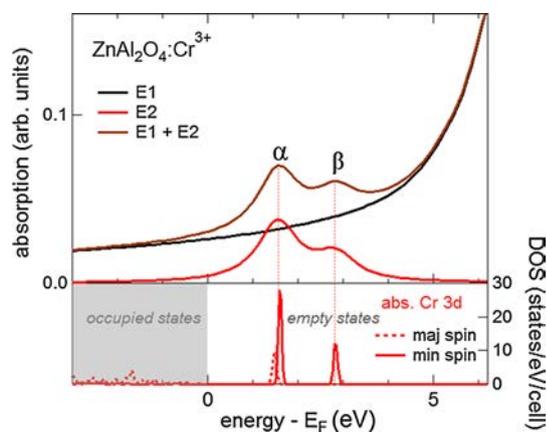
#### Comparison with calculations

The calculated isotropic XANES spectra of the dilute compound  $\text{ZnAl}_{1.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_4$  and the end-member compound  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  are compared with the experimental spectra of the samples  $\text{ZnAl}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$  and  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  in Fig. 8. The agreement between the experimental and theoretical spectra is good since all the main features are well reproduced. The shift towards lower energies of the peak c on the calculated spectra of  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  mimics the behavior of the experimental spectra. The inset in Fig. 8 is a focus on the pre-edge region. The peaks are quite well reproduced in the calculation for both the dilute and the concentrated samples. However, two peaks are distinguished on the feature  $\gamma$ , while it is not as distinct on the experimental spectra. Furthermore, the pre-edge in the calculated spectrum is found at too high energies (i.e., too close to the main edge) because the calculation is limited in the modelling of electron-hole effects. This effect is well known and understood (Cabaret et al. 2010).

The upper panel in Fig. 9 shows the pre-edge area of the calculated spectrum of the dilute compound  $\text{ZnAl}_{1.875}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_4$ , and its decomposition into electric



**Fig. 8** Comparison between the experimental (*up*) and the calculated (*bottom*) XANES spectra at the Cr K-edge of the dilute compound (*pink line*) and the end-member compound  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  (*green line*). The calculated XANES spectra are aligned with the experimental ones with respect to the energy position of the main XANES peak. The inset is a focus on the pre-edge region



**Fig. 9** Analysis of the pre-edge transition of the dilute compound. *Upper panel* calculated pre-edge spectra (*brown*) and its decomposition into electric quadrupole transitions E2 (*red*) and electric dipole transitions E1 (*black*). *Lower panel* projected density of states 3d of the Cr absorber

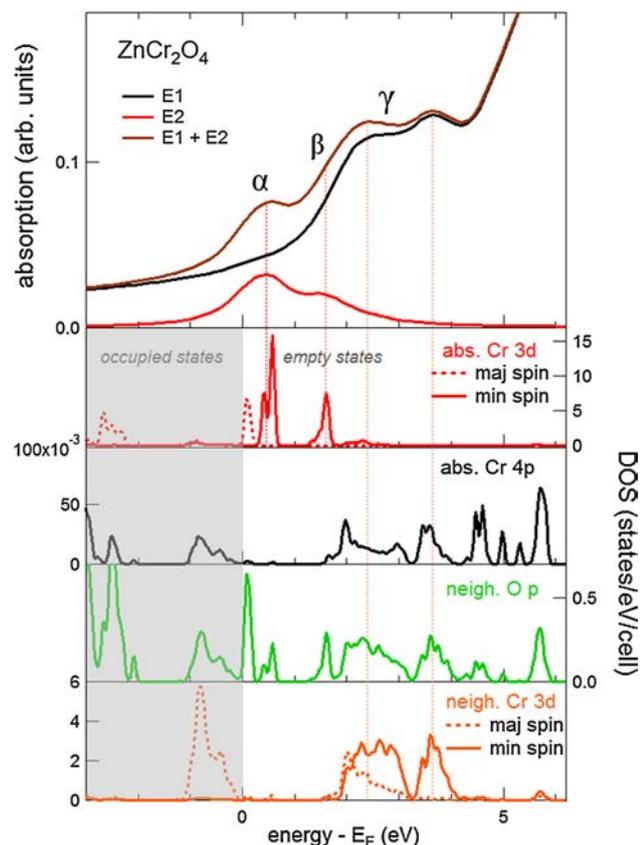
quadrupole transitions E2 and electric dipole transitions E1. As expected, it indicates that the pre-edge is only due to  $1s \rightarrow 3d$  E2 transitions. Indeed, E1 transitions do not occur because the absorbing Cr site is centrosymmetric. E1 transitions only contribute to the background which is the tail of the absorption edge. In order to assign the E2 transitions, the density of states (DOS) projected on the absorbing Cr atom was plotted on the lower panel. It represents the empty states accessible by the photoelectron. In the monoenergetic picture in octahedron symmetry, the initial

electronic configuration of  $\text{Cr}^{3+}$  3d states is  $(t_{2g}^{\uparrow})^3(e_g)^0$ . In the excited state, the photoelectron can probe the empty  $t_{2g}$  orbitals for spin down (minority spin), or the empty orbitals  $e_g$  for spin up (majority spin) and spin down as detailed by Cabaret et al. (2010). These transitions are found on the calculated spectra: the first peak  $\alpha$  at 1.55 eV ( $E-E_F$  where  $E_F$  is the Fermi energy) is the result of the two transitions to the  $t_{2g}^{\downarrow}$  and  $e_g^{\uparrow}$  levels while the second feature  $\beta$  at 2.82 eV is due to the transition to the  $e_g^{\downarrow}$  level. This interpretation is similar to the one given for the spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}$  (Juhin et al. 2008a). When the Cr concentration increases along the solid solution  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ , the difference in energy position between peak  $\alpha$  and peak  $\beta$  decreases (Fig. 6) which is consistent with the diminution of the crystal field. Indeed, a rough estimate of crystal field splitting is given by the difference in energy between these two peaks. This will be discussed later in part 3.3.3.

The upper panel in Fig. 10 shows the pre-edge region of the calculated spectrum for the concentrated compound,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , and its decomposition into E1 and E2 transitions. Contrary to the dilute compound, E1 transitions are observed at 2.4 and 3.6 eV. These E1 transitions cannot be local,  $p-d$  mixing being forbidden because the absorbing atom site is centrosymmetric ( $D_{3d}$ ). The observed E1 contributions in the pre-edge are then only due to non-local electric dipole transitions occurring when the empty  $p$  states of the absorbing atom are orbitally mixed with the empty 3d states of the nearest metal neighbours through the empty  $p$  states of the ligands (Cabaret et al. 2010). The lower panels of Fig. 10 show empty DOS projected on (i) the 4p absorbing Cr, (ii) the  $p$  neighbouring O and (iii) the 3d neighbouring Cr, all at the energies of feature  $\gamma$ . The  $\gamma$  feature observed on the experimental pre-edge is then due to electric dipole transitions to the  $p$  states of the absorbing Cr, orbitally mixed with the 3d orbitals of the neighbouring Cr. Two peaks are contained in this feature because of the crystal field splitting of the neighbouring Cr 3d orbitals. Feature  $\gamma$  is absent from the experimental spectra of the dilute compound  $\text{ZnAl}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ : it confirms the absence of Cr “clusters” in this sample.

#### Link with the UV-visible spectroscopy

*Comparison of crystal field parameters  $\Delta_0$  determined by optical absorption or XAS.* In  $O_h$  symmetry, the  $\Delta_0$  crystal field parameter is defined as the energy difference between an  $e_g$  orbital occupied by one electron and a  $t_{2g}$  orbital occupied by one electron (König and Kremer 1977). Values of  $\Delta_0$  can be estimated from both optical and X-ray absorption spectroscopies, using respective approximations that are described in detail by Gaudry et al. (2005). From UV-visible data, the Tanabe-Sugano diagram in  $O_h$  symmetry equals the energy of the first absorption band  $\nu_1$  directly to  $\Delta_0$ . For the dilute and the concentrated compounds we



**Fig. 10** Analysis of the pre-edge transition of the concentrated compound. *Upper panel* calculated pre-edge spectra (*brown*) and its decomposition into electric quadrupole transitions E2 (*red*) and electric dipole transitions E1 (*black*). *Lower panels* projected density of states 3d (*red*) and p (*black*) projected on the Cr absorber, p (*green*) on O first neighbours and 3d (*orange*) on Cr next-nearest neighbours

find  $\Delta_0$  (opt. abs.) equals to 2.31 and 2.15 eV respectively. Another estimate of  $\Delta_0$  can be obtained from the pre-edge in XAS spectra. Indeed, as discussed in 3.3.2, the pre-edge region shows two peaks  $\alpha$  and  $\beta$ , which can be attributed, respectively, to  $t_{2g}$  empty states for minority spin +  $e_g$  empty states for majority spin, and to  $e_g$  empty states for minority spin. We define  $\Delta_0$  (XAS) as the energy separation between the  $\alpha$  and  $\beta$  peaks.  $\Delta_0$  (XAS) can thus be understood as an estimate of the  $t_{2g}$ - $e_g$  splitting in the presence of a 1s core-hole.  $\Delta_0$  (XAS) of the dilute and the concentrated compound is determined from the experimental spectra (2.2 and 1.8 eV respectively) and from the calculated ones (1.25 and 1.09 eV respectively). All values are summarized in Table 3. The values of  $\Delta_0$  (XAS) determined from the experiments and the calculations are significantly different due to the limitation of the calculation in the modelling of electron-hole interaction and interelectronic repulsions. Moreover the values of  $\Delta_0$  (opt. abs.) and  $\Delta_0$  (XAS) are also quite different. Ligand Field Multiplet calculations of the pre-edge have been performed in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$

**Table 3** Evolution of the crystal field parameter  $\Delta_0$  and the Racah parameter  $B$  for the dilute compound  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  and the concentrated compound  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  determined from the UV-visible data, the XANES data and the DFT calculation

	$\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$	$\text{ZnCr}_2\text{O}_4$	Difference
$\Delta_0$ (opt. abs.) (eV)	2.31	2.15	0.16
$\Delta_0$ (XAS) exp. (eV)	2.2(1)	1.8(1)	0.4
$\Delta_0$ (XAS) DFT (eV)	1.25	1.09	0.16
$B$ (opt. abs.) (eV)	0.0813	0.0765	–

The error on  $\Delta_0$  determined with the experimental XANES spectra is given under brackets. The uncertainty in the position of the peak  $\beta$  allows to derive only an estimated value

using different values of crystal field parameter and different reduction factors of the intra-atomic electronic repulsions (Juhin et al. 2008a; Juhin 2008). They indicate that the energy splitting between  $\alpha$  and  $\beta$  peaks in the pre-edge is not only due to the crystal field splitting but also to the multielectronic 3d-3d Coulomb repulsions. This effect is highly multielectronic and complicates the interpretation given by the DFT single particle picture. Hence, although their respective values are found relatively close (Table 3),  $\Delta_0$  (XAS) is not directly related to  $\Delta_0$  (opt. abs.). Nevertheless one can still notice that  $\Delta_0$  (XAS) is decreased for a higher Cr content, a trend that is similar to the one measured for  $\Delta_0$  (opt. abs.).

*Determination of the relaxation parameter and link with  $\Delta_0$ .* The Cr–O distance obtained by DFT calculations in the dilute compound  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  (1.98 Å) is close to the Cr–O distance obtained by Rietveld refinement in the concentrated compound  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  (1.992 Å) (Table 4). The Al–O distance being 1.909 Å in  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (determined by Rietveld refinement), we calculated a relaxation parameter of  $\zeta = 0.85$  as defined by Martins and Zunger (1984). From optical data, Halenius et al. (2010) found  $\zeta = 0.60$ . Both optical absorption and DFT calculations show a relaxation of the atomic positions when Al substitutes by Cr, but not in the same extent. The relaxation parameter is strongly related to the host structure (Ardit et al. 2014). The value we found from DFT calculation is consistent with other relaxation parameters found in the literature on systems belonging to the spinel group (Halenius et al. 2010; Juhin et al. 2007).

According to optical absorption data, the crystal field parameter decreases by 7.4 % between the dilute compound and the concentrated one. In the point charge model, the diminution of the crystal field parameter  $\Delta_0$  is linked with the increase of the Cr–O bond length,  $R_{\text{Cr-O}}$ , through the equation (1) detailed in the introduction. According to equation (1) the expected variation on the Cr–O distance is then 1.5 %, or 0.03 Å between the dilute compound and

**Table 4** Distances in Å between Al and the first neighbouring O atoms for the compound ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and between Cr and the first neighbouring O atoms for the compounds ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup> ( $x = 0.125$ ) and ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> XRD	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Cr <sup>3+</sup> calc	ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> XRD
Al–O (Å)	1.909	1.91(1)	–
Cr–O (Å)	–	1.98(1)	1.992

Distances are determined by XRD through Rietveld refinement or by DFT calculations

the concentrated one. However, according to DFT calculations, the variation of the Cr–O distance is slightly lower, which may indicate that the difference in crystal field splitting cannot be fully explained by the variation of the Cr–O distance. The environment beyond the first shell of O neighbours around the Cr absorber and the modification of the Cr–O chemical bond have to be taken into account to understand the modification on the crystal field parameter (García-Lastra et al. 2005, 2006). The electrostatic potential generated by other ions of the crystal contributes also to the separation between  $e_g$  and  $t_{2g}$  orbitals and therefore plays a key role for explaining the strong differences of  $\Delta_0$  between ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup> and ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. It may also arise from changes in the orbital mixing between the Cr  $d$  states and the neighbouring O  $p$  states, as it is reflected in the value of the  $B$  Racah parameter measured from optical absorption (Table 3) using the formula  $B = ((2E_{v_1} - E_{v_2})/3)(E_{v_2} - E_{v_1})/(9E_{v_1} - 5E_{v_2})$  ( $E_{v_i}$  being the energy position of the band  $v_i$ ) (Marfunin et al. 1979). The role of Cr neighbours has been emphasized in this study and the Cr–Cr pairs might have an impact on the colour along the solid solution ZnAl<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub>.

## Conclusion

The Al<sup>3+</sup> by Cr<sup>3+</sup> substitution and the Cr structural environment have been explored in the solid solution ZnAl<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub> using X-ray diffraction, UV-visible spectra, and X-ray absorption spectroscopy at Cr K-edge. The system follows Vegard's law: a linear relationship is obtained between the cell parameter  $a$  and the chromium content  $x$  expressed by  $a = 0.1215x + 8.086$  ( $a$  in Å). UV-visible spectra indicate the presence of Cr<sup>3+</sup> in octahedral sites and allow the calculation of chromaticity parameters. They show a continuous evolution of the colour with the Cr content which reproduces the visual aspect of the powders. The local environment of Cr has been characterized using XANES spectroscopy. Calculations based on the DFT reproduce the variation in the edge and the pre-edge as a

function of the Cr content. They allow the assignment of a pre-edge feature to Cr–Cr pairs, visible in the spectra with high Cr content. These results indicate that the local Cr environment (coordination, Cr–O distance) is little modified by the Al/Cr substitution, while the second shell is increasingly composed of Cr neighbours with increasing Cr content. To conclude, this study provides detailed structural information on the solid solution ZnAl<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub> to understand the differences in colours, which can be useful to more complex heterogeneous materials such as pigments, enamels, and glasses.

**Acknowledgments** This work was supported by the Réseau Francilien sur les oxydes fonctionnels (DIM Oxymore) and the Région Ile-de-France. We acknowledge the European Synchrotron Radiation Facility for provision of synchrotron radiation facilities at beamline ID21, through the proposal HG43. The calculations were partly performed using HPC resources from GENCI-IDRIS (100172-2015). L.V. acknowledges M. Chassé for his help with the chromaticity parameters and fruitful discussions. E.R. gratefully acknowledges the support of the Postdoctoral Fellowship of the Hungarian Academy of Sciences, the European Research Council (ERC Starting Grant No. 259709), and the French-Hungarian Balaton-TéT bilateral research program (Project No. TET\_11\_FR-XTHEOEXP) as well.

## References

- Ardit M, Cruciani G, Dondi M (2012) Structural relaxation in tetrahedrally coordinated Co<sup>2+</sup> along the gahnite-Co-aluminate spinel solid solution. *Am Mineral* 97(8–9):1394–1401
- Ardit M, Dondi M, Cruciani G (2014) On the structural relaxation around Cr<sup>3+</sup> along binary solid solutions. *Eur J Mineral* 26(3):359–370
- Balan E, De Villiers JPR, Griet Eeckhout S, Glatzel P, Toplis MJ, Fritsch E, Allard T, Galois L, Calas G (2006) The oxidation state of vanadium in titanomagnetite from layered basic intrusions. *Am Mineral* 91(5–6):953–956
- Barnes SJ, Roeder P (2001) The range of spinel compositions in terrestrial mafic and ultramafic rocks. *J Petrol* 42(12):2279–2302
- Biagioni C, Pasero M (2014) The systematics of the spinel-type minerals: an overview. *Am Mineral* 99(7):1254–1264
- Bordage A, Rossano S, Horn AH, Fuchs Y (2012) Site partitioning of Cr<sup>3+</sup> in the trichroic alexandrite BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup> crystal: contribution from X-ray absorption spectroscopy. *J Phys Condens Matter* 24(22):225, 401
- Bosi F, Andreozzi GB, Halenius U, Skogby H (2011) Zn-O tetrahedral bond length variations in normal spinel oxides. *Am Mineral* 96(4):594–598
- Brigida C, Poli S, Valle M (2007) High-temperature phase relations and topological constraints in the quaternary system MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: an experimental study. *Am Mineral* 92(5–6):735–747
- Burns RG (1993) Mineralogical applications of crystal field theory, vol 5. Cambridge University Press, Cambridge
- Cabaret D, Bordage A, Juhin A, Arfaoui M, Gaudry E (2010) First-principles calculations of X-ray absorption spectra at the K-edge of 3d transition metals: an electronic structure analysis of the pre-edge. *PCCP* 12(21):5619–5633
- Chan K, Sau J, Zhang P, Cohen M (2007) Ab Initio calculations of phonon splitting in antiferromagnetic ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Phys Rev B* 75(5):054,304

- Evans BW, Frost B (1975) Chrome-spinel in progressive metamorphism: preliminary analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 39(6–7):959–972
- Farges F (2009) Chromium speciation in oxide-type compounds: application to minerals, gems, aqueous solutions and silicate glasses. *Phys Chem Minerals* 36(8):463–481
- Fernández-Osorio A, Pineda-Villanueva E, Chávez-Fernández J (2012) Synthesis of nanosized  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$  spinels: new pink ceramic pigments. *Mater Res Bull* 47(2):445–452
- Galoisy L (1996) Local versus average structure around cations in minerals from spectroscopic and diffraction measurements. *Phys Chem Minerals* 23:217
- García-Lastra J, Barriuso M, Aramburu J, Moreno M (2005) Origin of the different color of ruby and emerald. *Phys Rev B* 72(11):113,104
- García-Lastra J, Aramburu J, Barriuso M, Moreno M (2006) Optical properties of  $\text{Cr}^{3+}$ -doped oxides: different behavior of two centers in alexandrite. *Phys Rev B* 74(11):115,118
- Gaudry E, Kiratisin A, Sainctavit P, Brouder C, Mauri F, Ramos A, Rogalev A, Goulon J (2003) Structural and electronic relaxations around substitutional  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions in corundum. *Phys Rev B* 67(9):094,108
- Gaudry E, Sainctavit P, Juillot F, Bondioli F, Ohresser P, Letard I (2005) From the green color of eskolaite to the red color of ruby: an X-ray absorption spectroscopy study. *Phys Chem Minerals* 32(10):710–720
- Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, Ceresoli D, Chiarotti GL, Cococcioni M, Dabo I, Dal Corso A, de Gironcoli S, Fabris S, Fratesi G, Gebauer R, Gerstmann U, Gougoussis C, Kokalj A, Lazzeri M, Martin-Samos L, Marzari N, Mauri F, Mazzarello R, Paolini S, Pasquarello A, Paulatto L, Sbraccia C, Scandolo S, Sclauzero G, Seitsonen AP, Smogunov A, Umari P, Wentzcovitch RM (2009) QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J Phys Condens Matter* 21(39):395,502
- Gougoussis C, Calandra M, Seitsonen A, Mauri F (2009) First-principles calculations of X-ray absorption in a scheme based on ultrasoft pseudopotentials: from  $\alpha$ -quartz to high-Tc compounds. *Phys Rev B* 80(7):075,102
- Halenius U, Andreozzi GB, Skogby H (2010) Structural relaxation around  $\text{Cr}^{3+}$  and the red-green color change in the spinel (sensu stricto)-magnesiocromite ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ - $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ) and gahnite-zincochromite ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ - $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ) solid-solution series. *Am Mineral* 95(4):456–462
- Haskel D (1999) <http://www.aps.anl.gov/~haskel/fluio.html>
- Ikeda K, Nakamura Y, Masumoto K, Shima H (1997) Optical spectra of synthetic spinels in the system  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ - $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ . *J Am Ceram Soc* 80(10):2672–2676
- Irvine TN (1965) Chromian spinel as a petrogenetic indicator: part 1. Theory. *Can J Earth Sci* 2(6):648–672
- Irvine TN (1967) Chromian spinel as a petrogenetic indicator: part 2. Petrologic applications. *Can J Earth Sci* 4(1):71–103
- Juhin A (2008) Propriétés électroniques et structurales du chrome en impureté dans les cristaux. Approche expérimentale et théorique. Sciences des matériaux. Paris, Paris 6. PhD thesis, thèse de doctorat
- Juhin A, Calas G, Cabaret D, Galoisy L, Hazemann JL (2007) Structural relaxation around substitutional  $\text{Cr}^{3+}$  in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . *Phys Rev B* 76(5):054,105
- Juhin A, Brouder C, Arrio MA, Cabaret D, Sainctavit P, Balan E, Bordage A, Seitsonen A, Calas G, Eeckhout S, Glatzel P (2008a) X-ray linear dichroism in cubic compounds: the case of  $\text{Cr}^{3+}$  in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . *Phys Rev B* 78(19):195,103
- Juhin A, Calas G, Cabaret D, Galoisy L, Hazemann JL (2008b) Structural relaxation around substitutional  $\text{Cr}^{3+}$  in pyrope garnet. *Am Mineral* 93(5–6):800–805
- Kashii N, Maekawa H, Hinatsu Y (1999) Dynamics of the Cation Mixing of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  Spinel. *J Am Ceram Soc* 82(7):1844–1848
- Klemme S (2004) The influence of Cr on the garnet-spinel transition in the Earth's mantle: experiments in the system  $\text{MgO}:\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  and thermodynamic modelling. *Lithos* 77(1–4):639–646
- König E, Kremer S (1977) Ligand field energy diagrams. Plenum Publishing Corporation, New York
- Kubelka P, Munk F (1931) Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Z Tech Phys* 12(11a):593–601
- Lavina B, Salviulo G, Giusta AD (2002) Cation distribution and structure modelling of spinel solid solutions. *Phys Chem Minerals* 29(1):10–18
- Lenaz D, Princivalle F (2005) The crystal chemistry of detrital chromian spinel from the southeastern alps and outer dinarides: the discrimination of supplies from areas of similar tectonic setting? *Can Mineral* 43(4):1305–1314
- Malézieux JM, Piriou B (1988) Relation entre la composition chimique et le comportement vibrationnel de spinelles de synthèse et de chromites naturelles en microspectrométrie Raman. *Bulletin de minéralogie* 111(6):649–669
- Marfunin AS, Egorova NG, Mishchenko AG (1979) Physics of minerals and inorganic materials: an introduction. Springer, Berlin
- Martins J, Zunger A (1984) Bond lengths around isovalent impurities and in semiconductor solid solutions. *Phys Rev B* 30(10):6217–6220
- Martos M, Martínez M, Cordoncillo E, Escribano P (2007) Towards more ecological ceramic pigments: study of the influence of glass composition on the colour stability of a pink chromium-doped ceramic pigment. *J Eur Ceram Soc* 27(16):4561–4567
- O'Neill HSC, Dollase WA (1994) Crystal structures and cation distributions in simple spinels from powder XRD structural refinements:  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and the temperature dependence of the cation distribution in  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . *Phys Chem Minerals* 20(8):541–555
- Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M (1996) Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett* 77(18):3865–3868
- Perinelli C, Bosi F, Andreozzi GB, Conte AM, Armienti P (2014) Geothermometric study of Cr-spinels of peridotite mantle xenoliths from northern Victoria Land (Antarctica). *Am Mineral* 99(4):839–846
- Prim S, García A, Galindo R, Cerro S, Llusar M, Folgueras M, Monrós G (2013) Pink ceramic pigments based on chromium doped  $\text{M}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ ,  $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}$ , normal spinel. *Ceram Int* 39(6):6981–6989
- Rietveld HM (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J Appl Crystallography* 2(2):65–71
- Rodríguez-Carvajal J (1993) Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Phys B Condens Matter* 192(1–2):55–69
- Solé VA, Papillon E (2004) PyMCA: X-Ray Spectra Visualization and Analysis in Python. In: NOBUGS 2004 conference, Paul Scherrer Institute, Villigen PSI, Switzerland
- Taillefumier M, Cabaret D, Flank AM, Mauri F (2002) X-ray absorption near-edge structure calculations with the pseudopotentials: application to the K edge in diamond and  $\alpha$ -quartz. *Phys Rev B* 66(19):195,107
- Wood DL (1968) Optical spectrum of  $\text{Cr}^{3+}$  ions in spinels. *J Chem Phys* 48(11):5255
- Wyszecki G, Stiles WS (2008) Color science: concepts and methods, quantitative data and formulae. Wiley, Chichester

# Spectroscopic Properties of $\text{Cr}^{3+}$ in the Spinel Solid Solution $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$

## Supporting Information

L. Verger<sup>a,b</sup>, O. Dargaud<sup>b</sup>, G. Rousse<sup>a,c</sup>, E. Rozsályi<sup>d</sup>, A. Juhin<sup>a</sup>, D. Cabaret<sup>a</sup>, M. Cotte<sup>e,f</sup>, P. Glatzel<sup>e</sup>, L. Cormier<sup>a</sup>

a: Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS UMR 7590, Museum National d'Histoire Naturelle, IRD UMR 206, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France.

b: Cité de la Céramique - Sèvres et Limoges, 2 Place de la Manufacture, 92310 Sèvres, France.

c: Chimie de Solide et Energie, FRE 3677, Collège de France, 11 place Marcelin Berthelot, 75005 Paris, France.

d: Wigner Research Centre for Physics, Hungarian Academy of Sciences, P.O. Box 49, H-1525 Budapest, Hungary.

e: European Synchrotron Radiation Facility, 71 Avenue des Martyrs, 38300 Grenoble, France.

f: Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale, CNRS-UPMC, UMR 8220, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France.

## 1 XRD pattern of the samples

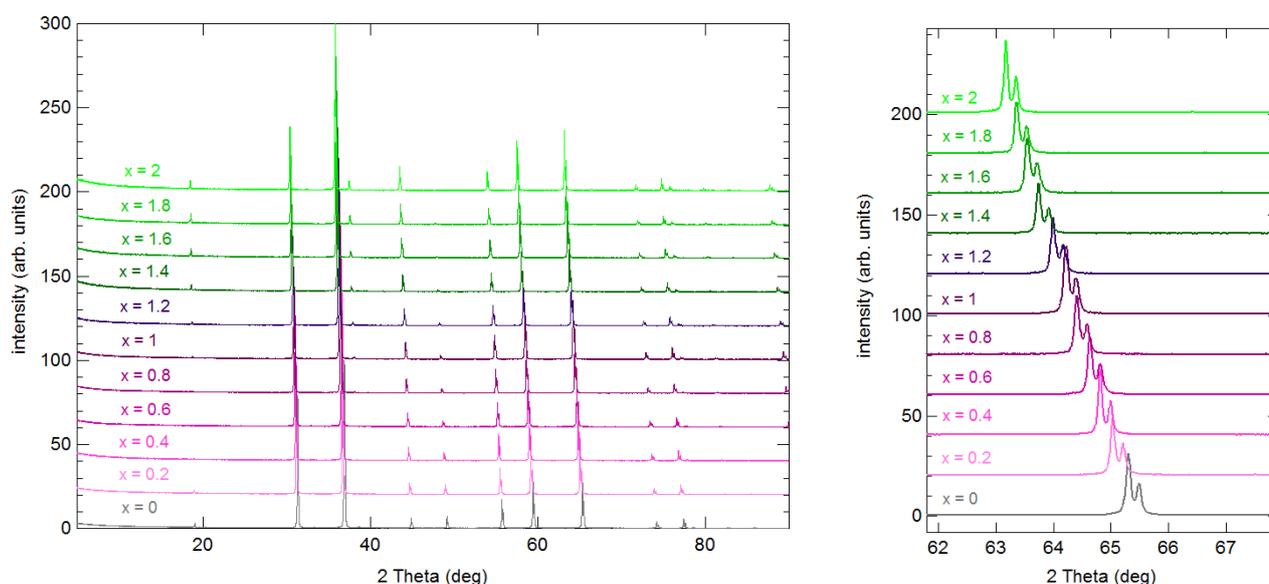


Figure 1: XRD pattern of the samples  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  with  $x$  between 0 and 2. The linear shift towards lower 2 Theta with the increase of the chromium content is due to the linear increase of the lattice parameters.

## 2 Crystallographic data and atomic positions of the samples

Table 1: Crystallographic data and atomic positions of  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  determined from the Rietveld refinement of its XRD pattern.

$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$						
$Fd\bar{3}m$	$R_{\text{Bragg}} = 2.37 \%$	$\chi^2 = 9.32$	$a = 8.08301(3)\text{\AA}$	$\langle \text{M} - \text{O} \rangle = 1.9092(9)\text{\AA}$	$\langle \text{T} - \text{O} \rangle = 1.9561(9)\text{\AA}$	
Atom	Wyckoff position	Occupancy	x	y	z	Biso ( $\text{\AA}^2$ )
Zn	$8a$	1	0.125	0.125	0.125	1.98
Al	$16d$	1	0.5	0.5	0.5	1.67
O	$32e$	1	0.26472(11)	0.26472(11)	0.26472(11)	1.17

Table 2: Crystallographic data and atomic positions of  $\text{ZnAl}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$  determined from the Rietveld refinement of its XRD pattern.

$\text{ZnAl}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$						
$Fd\bar{3}m$	$R_{\text{Bragg}} = 3.03 \%$	$\chi^2 = 4.602$	$a = 8.10997(3)\text{\AA}$	$\langle \text{M} - \text{O} \rangle = 1.9202(11)\text{\AA}$	$\langle \text{T} - \text{O} \rangle = 1.9534(11)\text{\AA}$	
Atom	Wyckoff position	Occupancy	x	y	z	Biso ( $\text{\AA}^2$ )
Zn	$8a$	1	0.125	0.125	0.125	2.09
Al	$16d$	0.9	0.5	0.5	0.5	2.06
Cr	$16d$	0.1	0.5	0.5	0.5	2.06
O	$32e$	1	0.26406(13)	0.26406(13)	0.26406(13)	1.72

Table 3: Crystallographic data and atomic positions of  $\text{ZnAl}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$  determined from the Rietveld refinement of its XRD pattern.

$\text{ZnAl}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$							
$Fd\bar{3}m$	$R_{\text{Bragg}} = 4.79 \%$	$\chi^2 = 4.449$	$a = 8.13658(3)\text{\AA}$	$\langle \text{M} - \text{O} \rangle = 1.9296(15)\text{\AA}$	$\langle \text{T} - \text{O} \rangle = 1.9538(15)\text{\AA}$		
Atom	Wyckoff position	Occupancy	x	y	z	Biso ( $\text{\AA}^2$ )	
Zn	$8a$	1	0.125	0.125	0.125	1.50	
Al	$16d$	0.8	0.5	0.5	0.5	1.29	
Cr	$16d$	0.2	0.5	0.5	0.5	1.29	
O	$32e$	1	0.26364(18)	0.26364(18)	0.26364(18)	1.15	

Table 4: Crystallographic data and atomic positions of  $\text{ZnAl}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_4$  determined from the Rietveld refinement of its XRD pattern.

$\text{ZnAl}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_4$							
$Fd\bar{3}m$	$R_{\text{Bragg}} = 2.17 \%$	$\chi^2 = 3.414$	$a = 8.16072(3)\text{\AA}$	$\langle \text{M} - \text{O} \rangle = 1.9333(13)\text{\AA}$	$\langle \text{T} - \text{O} \rangle = 1.9636(13)\text{\AA}$		
Atom	Wyckoff position	Occupancy	x	y	z	Biso ( $\text{\AA}^2$ )	
Zn	$8a$	1	0.125	0.125	0.125	1.82	
Al	$16d$	0.7	0.5	0.5	0.5	1.74	
Cr	$16d$	0.3	0.5	0.5	0.5	1.74	
O	$32e$	1	0.26392(16)	0.26392(16)	0.26392(16)	1.73	

Table 5: Crystallographic data and atomic positions of  $\text{ZnAl}_{1.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_4$  determined from the Rietveld refinement of its XRD pattern.

$\text{ZnAl}_{1.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_4$							
$Fd\bar{3}m$	$R_{\text{Bragg}} = 3.09 \%$	$\chi^2 = 4.970$	$a = 8.18459(3)\text{\AA}$	$\langle \text{M} - \text{O} \rangle = 1.9420(16)\text{\AA}$	$\langle \text{T} - \text{O} \rangle = 1.9634(16)\text{\AA}$		
Atom	Wyckoff position	Occupancy	x	y	z	Biso ( $\text{\AA}^2$ )	
Zn	$8a$	1	0.125	0.125	0.125	1.46	
Al	$16d$	0.6	0.5	0.5	0.5	1.47	
Cr	$16d$	0.4	0.5	0.5	0.5	1.47	
O	$32e$	1	0.2635(2)	0.2635(2)	0.2635(2)	1.29	

Table 6: Crystallographic data and atomic positions of  $\text{ZnAlCrO}_4$  determined from the Rietveld refinement of its XRD pattern.

$\text{ZnAlCrO}_4$							
$Fd\bar{3}m$	$R_{\text{Bragg}} = 2.85 \%$	$\chi^2 = 6.300$	$a = 8.20896(3)\text{\AA}$	$\langle \text{M} - \text{O} \rangle = 1.9506(16)\text{\AA}$	$\langle \text{T} - \text{O} \rangle = 1.9634(16)\text{\AA}$		
Atom	Wyckoff position	Occupancy	x	y	z	Biso ( $\text{\AA}^2$ )	
Zn	$8a$	1	0.125	0.125	0.125	0.79	
Al	$16d$	0.5	0.5	0.5	0.5	0.64	
Cr	$16d$	0.5	0.5	0.5	0.5	0.64	
O	$32e$	1	0.2631(2)	0.2631(2)	0.2631(2)	0.55	

Table 7: Crystallographic data and atomic positions of  $\text{ZnAl}_{0.8}\text{Cr}_{1.2}\text{O}_4$  determined from the Rietveld refinement of its XRD pattern.

$\text{ZnAl}_{0.8}\text{Cr}_{1.2}\text{O}_4$							
$Fd\bar{3}m$	$R_{\text{Bragg}} = 3.19 \%$	$\chi^2 = 4.407$	$a = 8.23317(3)\text{\AA}$	$\langle \text{M} - \text{O} \rangle = 1.9577(16)\text{\AA}$	$\langle \text{T} - \text{O} \rangle = 1.9668(16)\text{\AA}$		
Atom	Wyckoff position	Occupancy	x	y	z	Biso ( $\text{\AA}^2$ )	
Zn	$8a$	1	0.125	0.125	0.125	1.65	
Al	$16d$	0.4	0.5	0.5	0.5	1.60	
Cr	$16d$	0.6	0.5	0.5	0.5	1.60	
O	$32e$	1	0.26292(19)	0.26292(19)	0.26292(19)	1.45	

Table 8: Crystallographic data and atomic positions of  $\text{ZnAl}_{0.6}\text{Cr}_{1.4}\text{O}_4$  determined from the Rietveld refinement of its XRD pattern.

$\text{ZnAl}_{0.6}\text{Cr}_{1.4}\text{O}_4$							
$Fd\bar{3}m$	$R_{\text{Bragg}} = 3.86 \%$	$\chi^2 = 3.364$	$a = 8.25644(4)\text{\AA}$	$\langle \text{M} - \text{O} \rangle = 1.9590(17)\text{\AA}$	$\langle \text{T} - \text{O} \rangle = 1.9806(17)\text{\AA}$		
Atom	Wyckoff position	Occupancy	x	y	z	Biso ( $\text{\AA}^2$ )	
Zn	$8a$	1	0.125	0.125	0.125	1.99	
Al	$16d$	0.3	0.5	0.5	0.5	2.05	
Cr	$16d$	0.7	0.5	0.5	0.5	2.05	
O	$32e$	1	0.2635(2)	0.2635(2)	0.2635(2)	2.00	

Table 9: Crystallographic data and atomic positions of  $\text{ZnAl}_{0.4}\text{Cr}_{1.6}\text{O}_4$  determined from the Rietveld refinement of its XRD pattern.

$\text{ZnAl}_{0.4}\text{Cr}_{1.6}\text{O}_4$							
$Fd\bar{3}m$	$R_{\text{Bragg}} = 3.24 \%$	$\chi^2 = 4.079$	$a = 8.28056(4)\text{\AA}$	$\langle \text{M} - \text{O} \rangle = 1.9706(17)\text{\AA}$	$\langle \text{T} - \text{O} \rangle = 1.9749(17)\text{\AA}$		
Atom	Wyckoff position	Occupancy	x	y	z	Biso ( $\text{\AA}^2$ )	
Zn	$8a$	1	0.125	0.125	0.125	1.53	
Al	$16d$	0.2	0.5	0.5	0.5	1.55	
Cr	$16d$	0.8	0.5	0.5	0.5	1.55	
O	$32e$	1	0.2627(2)	0.2627(2)	0.2627(2)	1.45	

Table 10: Crystallographic data and atomic positions of  $\text{ZnAl}_{0.2}\text{Cr}_{1.8}\text{O}_4$  determined from the Rietveld refinement of its XRD pattern.

$\text{ZnAl}_{0.2}\text{Cr}_{1.8}\text{O}_4$							
$Fd\bar{3}m$	$R_{\text{Bragg}} = 3.37 \%$	$\chi^2 = 3.550$	$a = 8.30589(3)\text{\AA}$	$\langle \text{M} - \text{O} \rangle = 1.9746(16)\text{\AA}$	$\langle \text{T} - \text{O} \rangle = 1.9849(15)\text{\AA}$		
Atom	Wyckoff position	Occupancy	x	y	z	Biso ( $\text{\AA}^2$ )	
Zn	$8a$	1	0.125	0.125	0.125	1.70	
Al	$16d$	0.1	0.5	0.5	0.5	1.74	
Cr	$16d$	0.9	0.5	0.5	0.5	1.74	
O	$32e$	1	0.26297(19)	0.26297(19)	0.26297(19)	1.64	

Table 11: Crystallographic data and atomic positions of  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  determined from the Rietveld refinement of its XRD pattern.

$\text{ZnCr}_2\text{O}_4$							
$Fd\bar{3}m$	$R_{\text{Bragg}} = 3.92 \%$	$\chi^2 = 5.984$	$a = 8.32661(1)\text{\AA}$	$\langle \text{M} - \text{O} \rangle = 1.9923(13)\text{\AA}$	$\langle \text{T} - \text{O} \rangle = 1.9652(13)\text{\AA}$		
Atom	Wyckoff position	Occupancy	x	y	z	Biso ( $\text{\AA}^2$ )	
Zn	$8a$	1	0.125	0.125	0.125	0.45	
Cr	$16d$	1	0.5	0.5	0.5	0.30	
O	$32e$	1	0.26126(16)	0.26126(16)	0.26126(16)	0.27	

## Annexe D

# Étude de la solution solide de spinelles $\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{-CoCr}_2\text{O}_4$

### D.1 Synthèse des échantillons

Le protocole de synthèse pour ce système a été le même que pour la solution solide  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ . Onze compositions différentes ont été synthétisées,  $x$  variant de 0 à 2 avec un pas 0.2. Les deux pôles purs ont tout d'abord été synthétisés, i.e.  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ . A partir de ces pôles purs, les neuf compositions intermédiaires de  $x=0.2$  à 1.8 ont été obtenues.

### D.2 Caractérisation par diffraction des rayons X

Le diagramme DRX de chaque composition met en évidence la formation d'une seule phase spinelle. Le paramètre de maille  $a$  de la phase a été calculé par affinement Rietveld à partir des diagrammes DRX.  $a$  est tracé en fonction de la teneur  $x$  en chrome sur la figure D.1. La solution solide  $\text{CoAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  obéit à la loi de Vegard selon l'équation suivante :  $a(\text{Å}) = 0.1153x + 8.107(\text{Å})$ . Cette dépendance du paramètre de maille  $a$  avec la composition en chrome se traduit sur les diagrammes DRX par un décalage progressif des pics caractéristiques du spinelle vers les plus faibles  $2\theta$  (figure D.2).

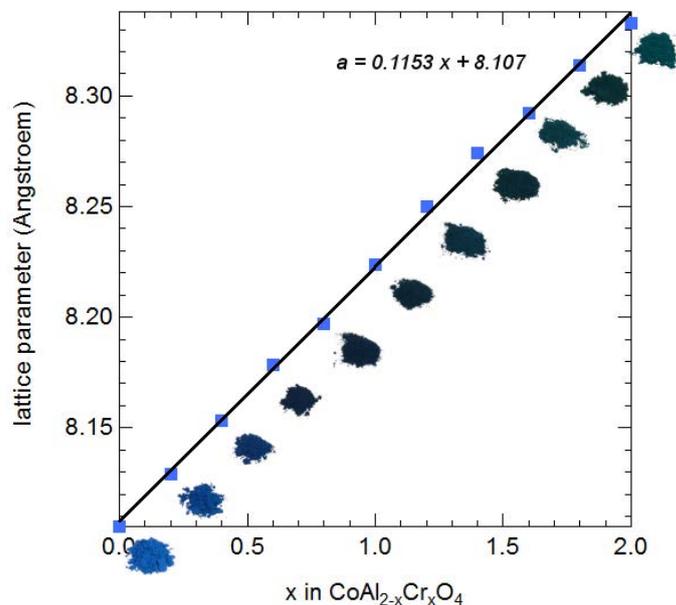


FIGURE D.1 – En bleu, variation du paramètre de maille cubique  $a$  de  $\text{CoAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  calculé par affinement Rietveld en fonction de la teneur en Cr  $x$  ; en noir la régression linéaire ; pour chaque composition, une photographie de la poudre se trouve sur la droite.

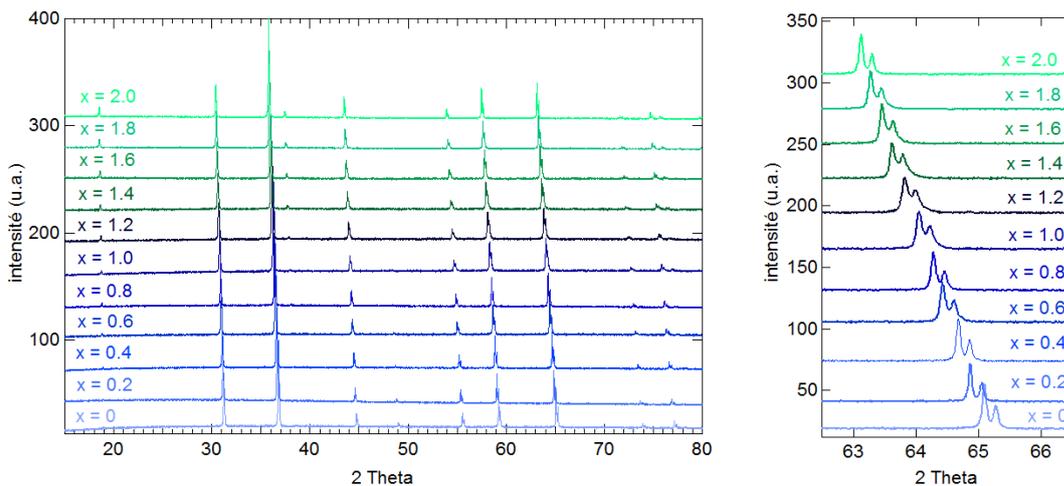


FIGURE D.2 – Diagramme DRX des échantillons  $\text{CoAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ,  $x$  de 0 à 2.

# Bibliographie

- [1] H. Tan, H. Tian, J. Verbeeck, L. Monico, K. Janssens, and G. Van Tendeloo. Nanoscale Investigation of the Degradation Mechanism of a Historical Chrome Yellow Paint by Quantitative Electron Energy Loss spectroscopy Mapping of Chromium Species. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 52(43) :11360–3, October 2013.
- [2] G. Anger, J. Halstenberg, K. Hochgeschwender, C. Scherhag, U. Korallus, H. Knopf, P. Schmidt, and M. Ohlinger. Chromium compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2005.
- [3] F. J. Berry, N. Costantini, and L. E. Smart. Synthesis of chromium-containing pigments from chromium recovered from leather waste. *Waste Management*, 22(7) :761–772, November 2002.
- [4] Directive Européenne. Directive n94/62/CE du 20/12/94 relative aux emballages et aux déchets d'emballages. Technical report, 1994.
- [5] J.M. Haussonne, J. L. Barton, P. Bowen, and C. P. Carry. *Céramiques et verres : principes et techniques d'élaboration*, volume 16. PPUR presses polytechniques, 2005.
- [6] A. D'Albis. *Traité de la Porcelaine de Sèvres*. Editions Faton, 2003.
- [7] N. L. Vauquelin. Mémoire sur la découverte d'un nouveau métal à l'état d'acide et d'oxide dans le plomb rouge de Sibérie, le rubis et l'émeraude, et d'une nouvelle terre dans l'émeraude et le béryl. In *Journal de la Société des Pharmaciens de Paris ou recueil d'observations de chimie et de pharmacie, publié pendant les années VI, VII et VIII de la République par les citoyens Fourcroy, Vauquelin, Parmentier, Déjeux et Bouillon-Lagrange*, pages 126, 174–176. Chez Bernard, 1797.
- [8] M. Spiesser. Nicolas Louis Vauquelin - La découverte de deux nouveaux éléments : le chrome (1797) et le glucinium (béryllium 1798). *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 807 :1403–1416, 1998.
- [9] M. Spiesser and E. Fritsch. Découverte du chrome et du béryllium dans l'émeraude par Louis-Nicolas Vauquelin, 200ème anniversaire. In *L'émeraude*, pages 43–46. IRD Editions, 1998.
- [10] T. Préaud and D. E. Ostergard. *The Sèvres porcelain manufactory : Alexandre Brongniart and the triumph of art and industry, 1800-1847*. Yale University Press, 1997.

- [11] A. Brongniart. *Traité des arts céramiques ou des poteries : considérées dans leur histoire, leur pratique et leur théorie*, volume 2. Béchét jeune, 1854.
- [12] A. L. Salvétat. *Leçons de Céramique - Tome 1 et 2*. 1857.
- [13] B. Ducrot. *Second Empire et IIIème République, de l'audace à la jubilation - Sèvres, une histoire céramique*. Editions courtes et longues.
- [14] M. Pastoureau. *Vert : histoire d'une couleur*. Seuil, 2013.
- [15] J. J. Ebelmen. Sur une nouvelle méthode pour obtenir des combinaisons cristallisées par la voie sèche, et sur ses applications à la reproduction des espèces minérales. In *Chimie, Céramique, Géologie, Métallurgie*, pages 125–225. 1861.
- [16] U. Halenius, G. B. Andreozzi, and H. Skogby. Structural relaxation around  $\text{Cr}^{3+}$  and the red-green color change in the spinel (sensu stricto)-magnesiochromite ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ - $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ) and gahnite-zincochromite ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ - $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ) solid-solution series. *American Mineralogist*, 95(4) :456–462, March 2010.
- [17] F. Bosi, U. Halenius, V. D'Ippolito, and G. B. Andreozzi. Blue spinel crystals in the  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ - $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  series : Part II. Cation ordering over short-range and long-range scales. *American Mineralogist*, 97(11-12) :1834–1840, October 2012.
- [18] V. D'Ippolito, G. B. Andreozzi, F. Bosi, and U. Halenius. Blue spinel crystals in the  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ - $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  series : Part I. Flux growth and chemical characterization. *American Mineralogist*, 97(11-12) :1828–1833, October 2012.
- [19] G. B. Andreozzi, S. Lucchesi, H. Skogby, and A. della Giusta. Compositional dependence of cation distribution in some synthetic  $(\text{Mg,Zn})(\text{Al,Fe}^{3+})\text{O}_4$  spinels. *European Journal of Mineralogy*, 13(2) :391–402, April 2001.
- [20] M. Andrut and M. Wildner. The crystal chemistry of birefringent natural uvarovites. Part III. Application of the superposition model of crystal fields with a characterization of synthetic cubic uvarovite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 29(9) :595–608, October 2002.
- [21] J. Lowell, A. Navrotsky, and J. R. Holloway. Synthesis of Uvarovite Using a Sodium-Potassium-Borate Flux. *Journal of the American Ceramic Society*, 54(9) :466–466, September 1971.
- [22] A. Pichard. INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques - Chrome et ses dérivés. Technical report, INERIS, 2005.
- [23] S. Rossano, Ch. Brouder, M. Alouani, and M. A. Arrio. Calculated optical absorption spectra of  $\text{Ni}^{2+}$  - bearing compounds. *Physics and Chemistry of Minerals*, 27(3) :170–178, February 2000.
- [24] O. Villain, G. Calas, L. Galois, L. Cormier, and J. L. Hazemann. XANES Determination of Chromium Oxidation States in Glasses : Comparison With Optical Absorption Spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(11) :3578–3581, November 2007.

- 
- [25] G. Calas, A. Manceau, A. Novikoff, and H. Boukili. Comportement du chrome dans les minéraux d'altération du gisement de Campo Formoso (Bahia, Brésil). *Bulletin Minéralogie*, 107 :755–766, 1984.
- [26] L. D. Ashwal and B. Cairncross. Mineralogy and origin of stichtite in chromite-bearing serpentinites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 127(1-2) :75–86, March 1997.
- [27] K. Nassau. The fifteen causes of color : The physics and chemistry of color. *Color Research and Application*, 12(1) :4–26, February 1987.
- [28] Y. Tanabe and S. Sugano. On the absorption spectra of complex ions II. *Journal of the Physical Society of Japan*, 9(5) :766–779, 1954.
- [29] D. Reinen. Ligand-field spectroscopy and chemical bonding in  $\text{Cr}^{3+}$ -containing oxidic solids. *Structure and bonding*, 6 :30–51, 1969.
- [30] R. G. Burns. *Mineralogical applications of crystal field theory*, volume 5. Cambridge University Press, 1993.
- [31] E. Gaudry, P. Sainctavit, F. Juillot, F. Bondioli, P. Ohresser, and I. Letard. From the green color of eskolaite to the red color of ruby : an X-ray absorption spectroscopy study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 32(10) :710–720, December 2005.
- [32] A. Juhin, G. Calas, D. Cabaret, L. Galois, and J.-L. Hazemann. Structural relaxation around substitutional  $\text{Cr}^{3+}$  in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . *Physical Review B*, 76(5) :054105, August 2007.
- [33] A. Juhin, G. Calas, D. Cabaret, L. Galois, and J.-L. Hazemann. Structural relaxation around substitutional  $\text{Cr}^{3+}$  in pyrope garnet. *American Mineralogist*, 93(5-6) :800–805, May 2008.
- [34] A. Juhin. *Propriétés électroniques et structurales du chrome en impureté dans les cristaux. Approche expérimentale et théorique*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008.
- [35] E. Gaudry, D. Cabaret, C. Brouder, I. Letard, A. Rogalev, F. Wilhlem, N. Jaouen, and P. Sainctavit. Relaxations around the substitutional chromium site in emerald : X-ray absorption experiments and density functional calculations. *Physical Review B*, 76(9) :094110, September 2007.
- [36] J. García-Lastra, J. Aramburu, M. Barriuso, and M. Moreno. Optical properties of  $\text{Cr}^{3+}$ -doped oxides : Different behavior of two centers in alexandrite. *Physical Review B*, 74(11) :115118, September 2006.
- [37] E. Gaudry. *Structure locale autour des impuretés dans les gemmes, étudiée par spectroscopies et calculs ab initio*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2004.
- [38] J. García-Lastra, M. Barriuso, J. Aramburu, and M. Moreno. Origin of the different color of ruby and emerald. *Physical Review B*, 72(11) :113104, September 2005.

- [39] J. A. Aramburu, P. Garcia-Fernandez, J. M. García-Lastra, M. T. Barriuso, and M. Moreno. Internal electric fields and color shift in  $\text{Cr}^{3+}$ -based gemstones. *Physical Review B*, 85(24) :245118, June 2012.
- [40] J. García-Lastra, M. T. Barriuso, J. A. Aramburu, and M. Moreno. Microscopic origin of the different colors displayed by  $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$  and emerald. *Physical Review B*, 78(8) :085117, August 2008.
- [41] P. Kubelka and F. Munk. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Z. Tech. Phys.*, (11a) :593–601, 1931.
- [42] M. Andrut and M. Wildner. The crystal chemistry of birefringent natural uvarovites : Part I. Optical investigations and UV-VIS-IR absorption spectroscopy. *American Mineralogist*, 86(10) :1219–1230, October 2001.
- [43] M. L. Peterson, G. E. Brown, G. A. Parks, and C. L. Stein. Differential redox and sorption of Cr (III/VI) on natural silicate and oxide minerals : EXAFS and XANES results. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(16) :3399–3412, August 1997.
- [44] J. M. Zachara, C. C. Ainsworth, G. E. Brown, J. G. Catalano, J. P. McKinley, O. Qafoku, S. C. Smith, J. E. Szecsody, S. J. Traina, and J. A. Warner. Chromium speciation and mobility in a high level nuclear waste vadose zone plume. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(1) :13–30, January 2004.
- [45] F. Farges. Chromium speciation in oxide-type compounds : application to minerals, gems, aqueous solutions and silicate glasses. *Physics and Chemistry of Minerals*, 36(8) :463–481, March 2009.
- [46] E. Gaudry, A. Kiratisin, P. Sainctavit, C. Brouder, F. Mauri, A. Ramos, A. Rogalev, and J. Goulon. Structural and electronic relaxations around substitutional  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions in corundum. *Physical Review B*, 67(9) :094108, March 2003.
- [47] L. R. Rossi and W. G. Lawrence. Elastic Properties of Oxide Solid Solutions : The System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . *Journal of the American Ceramic Society*, 53(11) :604–608, November 1970.
- [48] J. B. Higgins and P. H. Ribbe. The structure of malayaite,  $\text{CaSnOSiO}_4$ , a tin analog of titanite. *American Mineralogist*, 62(7-8) :801–806, August 1977.
- [49] E. Lopez-Navarrete, A. Caballero, V. M. Orera, F. J. Lázaro, and M. Ocaña. Oxidation state and localization of chromium ions in Cr-doped cassiterite and Cr-doped malayaite. *Acta Materialia*, 51(8) :2371–2381, May 2003.
- [50] G. Cruciani, M. Dondi, M. Ardit, T. S. Lyubenova, J. B. Carda, F. Matteucci, and A. L. Costa. Malayaite ceramic pigments : A combined optical spectroscopy and neutron/X-ray diffraction study. *Materials Research Bulletin*, 44(8) :1778–1785, August 2009.
- [51] A. Doménech, F. J. Torres, E. Ruiz de Sola, and J. Alarcón. Electrochemical Detection of High Oxidation States of Chromium(IV and V) in Chromium-Doped Cassiterite and

- Tin-Sphene Ceramic Pigmenting Systems. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2006(3) :638–648, February 2006.
- [52] A. M. Heyns and P. M. Harden. Evidence for the existence of Cr(IV) in chromium-doped malayaite  $\text{Cr}^{4+}:\text{CaSnOSiO}_4$  : a resonance Raman Study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 60(2) :277–284, February 1999.
- [53] F. Ren, S. Ishida, N. Takeuchi, and K. Fujiyoshi. Chromium-based based ceramic colors. *American Ceramic Society bulletin*, 71(5) :759–764, 1992.
- [54] H.-S. Lee and B.-H. Lee. Synthesis of Sphene ( $\text{CaSnSiO}_5$ )-Pink pigments with  $\text{CrCl}_3$ . *Journal of the Korean Ceramic Society*, 46(4) :405–412, 2009.
- [55] P. G. Harrison, N. C. Lloyd, W. Daniell, C. Bailey, and W. Azelee. Evolution of Microstructure during the Thermal Activation of Chromium-Promoted Tin(IV) Oxide Catalysts : An FT-IR, FT-Raman, XRD, TEM, and XANES/EXAFS Study. *Chemistry of Materials*, 11(4) :896–909, April 1999.
- [56] Gay-Lussac and Arago. *Annales de Chimie et de Physique, Tome LXI*. 1836.
- [57] E. J. Bouillon-Lagrange, L. A. Planche, P. F. G. Boullay, J. P. Boudet, J. J. Virey, J. Pelletier, A. Bussy, E. Soubeiran, O. Henry, F. Boudet, L. R. Le Canu, A. G. Vallet, P. A. Cap, and A. F. Boutron-Charlard. *Journal de pharmacie et des sciences accessoires*. 1836.
- [58] *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences, Tome deuxième*. 1836.
- [59] Ch. Lauth and G. Dutailly. *Recherches sur la porcelaine*. Publication du journal Le génie civil, 1888.
- [60] G. de Ruiter, T. Gupta, and M. E. Van der Boom. Selective optical recognition and quantification of parts per million levels of  $\text{Cr}^{6+}$  in aqueous and organic media by immobilized polypyridyl complexes on glass. *Journal of the American Chemical Society*, 130(9) :2744–5, March 2008.
- [61] S. Brice-Profeta. *Etude de l'ordre chimique et magnétique d'oxydes spinelles de taille nanométrique par dichroïsme magnétique circulaire des rayons X*. PhD thesis, Paris 6, 2004.
- [62] C. Biagioni and M. Pasero. The systematics of the spinel-type minerals : An overview. *American Mineralogist*, 99(7) :1254–1264, July 2014.
- [63] G. B. Andreozzi and F. Princivalle. Kinetics of cation ordering in synthetic  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel. *American Mineralogist*, 87(7) :838–844, July 2002.
- [64] C. Pontbriant and N. Viot. *Johan Creten Sculptures - Manufacture nationale de Sèvres*. Editions courtes et longues.
- [65] L. Figuier. *Les merveilles de l'industrie ou description des principales industries modernes*. 1876.

- [66] P. Richet, M. Roskosz, and J. Roux. Glass formation in silicates : Insights from composition. *Chemical Geology*, 225(3-4) :388–401, January 2006.
- [67] J. E. Shelby. Formation and Properties of Calcium Aluminosilicate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 68(3) :155–158, March 1985.
- [68] A. J. Irving. A review of experimental studies of crystal/liquid trace element partitioning. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(6) :743–770, June 1978.
- [69] P. L. Roeder and I. Reynolds. Crystallization of Chromite and Chromium Solubility in Basaltic Melts. *Journal of Petrology*, 32(5) :909–934, October 1991.
- [70] M. F. Zhou, P. T. Robinson, and W. J. Bai. Formation of podiform chromitites by melt/rock interaction in the upper mantle. *Mineralium Deposita*, 29(1) :98–101, September 2013.
- [71] H. Khedim, R. Podor, C. Rapin, and M. Vilasi. Redox-Control Solubility of Chromium Oxide in Soda-Silicate Melts. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(11) :3571–3579, November 2008.
- [72] H. Khedim, R. Podor, P. J. Panteix, C. Rapin, and M. Vilasi. Solubility of chromium oxide in binary soda-silicate melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(50-51) :2734–2741, November 2010.
- [73] H. Khedim, S. Abdelouhab, R. Podor, C. Rapin, M. Vilasi, P.-J. Panteix, M. Toplis, and F. Faure. Kinetic and equilibrium factors affecting saturation of chromium oxide in soda-silicate melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(1) :31–42, January 2011.
- [74] A. A. Poustovetov and P. L. Roeder. The distribution of Cr between basaltic melt and chromium spinel as an oxygen geobarometer. *The Canadian Mineralogist*, 39(2) :309–317, April 2001.
- [75] B. Hanson and J. H. Jones. The systematics of  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{2+}$  partitioning between olivine and liquid in the presence of spinel. *American Mineralogist*, 83(7) :669–684, 1998.
- [76] H. Khedim. *Etude de la limite de solubilité de la chromine ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) dans les liquides sodo-silicatés : Détermination de grandeurs thermodynamique et physicochimique*. PhD thesis, Université Henri Poincaré, Nancy 1, 2008.
- [77] G. N. Greaves, W. Bras, M. Oversluizen, and S. M. Clark. A SAXS/WAXS XAFS study of crystallisation in cordierite glass. *Faraday Discussions*, 122 :299–314, October 2003.
- [78] L.M. Schabbach, F. Bondioli, A.M. Ferrari, T. Manfredini, C.O. Petter, and M.C. Fredel. Color in ceramic glazes : Analysis of pigment and opacifier grain size distribution effect by spectrophotometer. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(9) :1777–1781, January 2008.
- [79] L.M. Schabbach, F. Bondioli, A.M. Ferrari, C.O. Petter, and M.C. Fredel. Colour in ceramic glazes : Efficiency of the Kubelka–Munk model in glazes with a black pigment

- and opacifier. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(13) :2685–2690, October 2009.
- [80] L.M. Schabbach, F. Bondioli, and M.C. Fredel. Colouring of opaque ceramic glaze with zircon pigments : Formulation with simplified Kubelka–Munk model. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(5) :659–664, May 2011.
- [81] P.M.T. Cavalcante, M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo, and G. Baldi. Colour performance of ceramic nano-pigments. *Dyes and Pigments*, 80(2) :226–232, February 2009.
- [82] D. Visinescu, C. Paraschiv, A. Ianculescu, B. Jurca, B. Vasile, and O. Carp. The environmentally benign synthesis of nanosized  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  blue pigments. *Dyes and Pigments*, 87(2) :125–131, October 2010.
- [83] A. Fernandez-Osorio, E. Pineda-Villanueva, and J. Chavez-Fernandez. Synthesis of nanosized  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  spinels : New pink ceramic pigments. *Materials Research Bulletin*, 47(2) :445–452, February 2012.
- [84] L. Verger, O. Dargaud, G. Rousse, E. Rozsályi, A. Juhin, D. Cabaret, M. Cotte, P. Glatzel, and L. Cormier. Spectroscopic properties of  $\text{Cr}^{3+}$  in the spinel solid solution  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ . *Physics and Chemistry of Minerals*, 43(1) :33–42, September 2015.
- [85] D. Lenaz and F. Princivalle. The crystal chemistry of detrital chromian spinel from the southeastern alps and outer dinarides : the discrimination of supplies from areas of similar tectonic setting? *The Canadian Mineralogist*, 43(4) :1305–1314, August 2005.
- [86] B. W. Evans and B. R. Frost. Chrome-spinel in progressive metamorphism—a preliminary analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39(6-7) :959–972, June 1975.
- [87] S. J. Barnes and P.L. Roeder. The Range of Spinel Compositions in Terrestrial Mafic and Ultramafic Rocks. *Journal of Petrology*, 42(12) :2279–2302, December 2001.
- [88] S. Klemme. The influence of Cr on the garnet–spinel transition in the Earth’s mantle : experiments in the system  $\text{MgO–Cr}_2\text{O}_3\text{–SiO}_2$  and thermodynamic modelling. *Lithos*, 77(1-4) :639–646, September 2004.
- [89] C. Brigida, S. Poli, and M. Valle. High-temperature phase relations and topological constraints in the quaternary system  $\text{MgO–Al}_2\text{O}_3\text{–SiO}_2\text{–Cr}_2\text{O}_3$  : An experimental study. *American Mineralogist*, 92(5-6) :735–747, May 2007.
- [90] S.R. Prim, A. García, R. Galindo, S. Cerro, M. Llusar, M.V. Folgueras, and G. Monrós. Pink ceramic pigments based on chromium doped  $\text{M}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ ,  $\text{M}=\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$ , normal spinel. *Ceramics International*, 39(6) :6981–6989, August 2013.
- [91] M. Martos, M. Martínez, E. Cordoncillo, and P. Escribano. Towards more ecological ceramic pigments : Study of the influence of glass composition on the colour stability of a pink chromium-doped ceramic pigment. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(16) :4561–4567, January 2007.
- [92] F. Bosi, G. B. Andreozzi, U. Halenius, and H. Skogby. Zn–O tetrahedral bond length variations in normal spinel oxides. *American Mineralogist*, 96(4) :594–598, March 2011.

- [93] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch. QUANTUM ESPRESSO : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, 21(39) :395502, September 2009.
- [94] C. Gougoussis, M. Calandra, A. Seitsonen, and F. Mauri. First-principles calculations of x-ray absorption in a scheme based on ultrasoft pseudopotentials : From  $\alpha$ -quartz to high-Tc compounds. *Physical Review B*, 80(7) :075102, August 2009.
- [95] M. Taillefumier, D. Cabaret, A.-M. Flank, and F. Mauri. X-ray absorption near-edge structure calculations with the pseudopotentials : Application to the K edge in diamond and  $\alpha$ -quartz. *Physical Review B*, 66(19) :195107, November 2002.
- [96] A. Juhin, C. Brouder, M.-A. Arrio, D. Cabaret, P. Saintavit, E. Balan, A. Bordage, A. Seitsonen, G. Calas, S. Eeckhout, and P. Glatzel. X-ray linear dichroism in cubic compounds : The case of  $\text{Cr}^{3+}$  in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . *Physical Review B*, 78(19) :195103, November 2008.
- [97] A. Bordage, S. Rossano, A. H. Horn, and Y. Fuchs. Site partitioning of  $\text{Cr}^{3+}$  in the trichroic alexandrite  $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  crystal : contribution from x-ray absorption spectroscopy. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, 24(22) :225401, June 2012.
- [98] M. Ardit, G. Cruciani, and M. Dondi. Structural relaxation in tetrahedrally coordinated  $\text{Co}^{2+}$  along the gahnite-Co-aluminate spinel solid solution. *American Mineralogist*, 97(8-9) :1394–1401, August 2012.
- [99] D. L. Wood. Optical Spectrum of  $\text{Cr}^{3+}$  Ions in Spinel. *The Journal of Chemical Physics*, 48(11) :5255, 1968.
- [100] K. Ikeda, Y. Nakamura, K. Masumoto, and H. Shima. Optical spectra of synthetic spinels in the system  $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-MgCr}_2\text{O}_4$ . *Journal of the American Ceramic Society*, 80(10) :2672–2676, October 1997.
- [101] D. Cabaret, A. Bordage, A. Juhin, M. Arfaoui, and E. Gaudry. First-principles calculations of X-ray absorption spectra at the K-edge of 3d transition metals : an electronic structure analysis of the pre-edge. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 12(21) :5619–33, June 2010.
- [102] E. König and S. Kremer. *Ligand field energy diagrams*. Plenum Publishing Corporation, 1977.
- [103] J. Martins and A. Zunger. Bond lengths around isovalent impurities and in semiconductor solid solutions. *Physical Review B*, 30(10) :6217–6220, November 1984.

- 
- [104] A. S. Marfunin, N. G. Egorova, and A. G. Mishchenko. *Physics of minerals and inorganic materials : an introduction*. Springer-Verlag Berlin, 1979.
- [105] L. Verger, O. Dargaud, G. Rousse, M. Cotte, and L. Cormier. The stability of  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  : $\text{Cr}^{3+}$  chromium spinel pigments in glazes from the manufacture of Sèvres. *Submitted*.
- [106] E. M. Levin, C. R. Robbins, and H. F. McMurdie. *Phase diagrams for ceramists*. The American Ceramic Society, 1964.
- [107] T. N. Irvine. Chromian spinel as a petrogenetic indicator : Part 1. Theory. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 2(6) :648–672, December 1965.
- [108] T. N. Irvine. Chromian spinel as a petrogenetic indicator : Part 2. Petrologic Applications. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 4(1) :71–103, February 1967.
- [109] C. Perinelli, F. Bosi, G. B. Andreozzi, A. M. Conte, and P. Armienti. Geothermometric study of Cr-spinels of peridotite mantle xenoliths from northern Victoria Land (Antarctica). *American Mineralogist*, 99(4) :839–846, April 2014.
- [110] F. Rossi, G. Pucker, M. Montagna, M. Ferrari, and A. Boukenter. Fluorescence line narrowing study of  $\text{Cr}^{3+}$  ions in cordierite glass nucleating  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  nanocrystals. *Optical Materials*, 13(4) :373–379, January 2000.
- [111] Cz. Koepke, K. Wiśniewski, M. Grinberg, and G.H. Beall. Excited state absorption in the gahnite glass ceramics and its parent glass doped with chromium. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 54(11) :1725–1734, September 1998.
- [112] K.A. Subbotin, V.A. Smirnov, E.V. Zharikov, L.D. Iskhakova, V.G. Senin, V.V. Voronov, and I.A. Shcherbakov. Nano-glass–ceramics containing chromium-doped  $\text{LiGaSiO}_4$  crystalline phases. *Optical Materials*, 32(9) :896–902, July 2010.
- [113] P. Colomban. Raman spectrometry, a unique tool to analyze and classify ancient ceramics and glasses. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 79(2) :167–170, July 2004.
- [114] L. de Viguerie, P. Walter, E. Laval, B. Mottin, and V. A. Solé. Revealing the sfumato Technique of Leonardo da Vinci by X-Ray Fluorescence Spectroscopy. *Angewandte Chemie*, 122(35) :6261–6264, August 2010.
- [115] A. Gianoncelli, J. Castaing, L. Ortega, E. Dooryhée, J. Salomon, P. Walter, J.-L. Hodeau, and P. Bordet. A portable instrument for in situ determination of the chemical and phase compositions of cultural heritage objects. *X-Ray Spectrometry*, 37(4) :418–423, July 2008.
- [116] R. Garcia Moreno, D. Strivay, and B. Gilbert. Maya blue-green pigments found in Calakmul, Mexico : a study by Raman and UV-visible spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 39(8) :1050–1056, August 2008.

- [117] M. Hunault. *Rôle des éléments de transition (Co, Cu) dans la coloration des verres : application aux vitraux du moyen âge*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014.
- [118] D. Lenaz, H. Skogby, F. Princivalle, and U. Halenius. Structural changes and valence states in the  $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-FeCr}_2\text{O}_4$  solid solution series. *Physics and Chemistry of Minerals*, 31(9) :633–642, December 2004.
- [119] J.-M. Leniaud. *L'art nouveau*. Citadelles & Mazenod, 2009.
- [120] P. Colomban, G. Sagon, and X. Faurel. Differentiation of antique ceramics from the Raman spectra of their coloured glazes and paintings. *Journal of Raman Spectroscopy*, 32(5) :351–360, May 2001.
- [121] P. Colomban, I. Robert, C. Roche, G. Sagon, and V. Milande. Identification des porcelaines «tendres» du 18e siècle par spectroscopie Raman : Saint-Cloud, Chantilly, Menecy et Vincennes/Sèvres. *Revue d'Archéométrie*, 28(1) :153–167, 2004.
- [122] A. Bouquillon, L. Robinet, M. Elias, C. Charbonneau, I. Katona, S. Pages-Camagna, T. Calligaro, N. Huet, N. Sarzeau, I. Pallot-Frossard, M.-P. Etcheverry, and L. Galois. Méthodes portables non destructives d'analyse de l'altération des verres au plomb. *Techné*, pages 104–113.
- [123] H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2(2) :65–71, 1969.
- [124] J. Rodríguez-Carvajal. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B : Condensed Matter*, 192(1-2) :55–69, October 1993.
- [125] M. Cotte, J. Susini, J. Dik, and K. Janssens. Synchrotron-based X-ray absorption spectroscopy for art conservation : looking back and looking forward. *Accounts of chemical research*, 43(6) :705–14, July 2010.
- [126] B. Ravel and M. Newville. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS : data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of synchrotron radiation*, 12(4) :537–541, 2005.
- [127] V.A. Solé, E. Papillon, M. Cotte, Ph. Walter, and J. Susini. A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 62(1) :63–68, January 2007.