

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris

**Céramiques glaçurées de Bernard Palissy :
À la recherche des secrets d'un maître de la Renaissance**

Soutenue par

Gauthier Roisine

Le 13 décembre 2018

École doctorale n°397

**Physique et Chimie des Ma-
tériaux**

Spécialité

Chimie des matériaux

Composition du jury :

Philippe BARBOUX Professeur, Chimie Paristech	<i>Président</i>
Nadia PELLERIN Maître de conférences, Université d'Orléans	<i>Rapporteuse</i>
Philippe SCIAU Directeur de recherche, CEMES	<i>Rapporteur</i>
Myrtille HUNAUULT Ingénieure, Synchrotron Soleil	<i>Examinatrice</i>
Gérald LELONG Maître de conférences, Sorbonne Université	<i>Examineur</i>
Anne BOUQUILLON Ingénieure de Recherche, Chimie Paristech	<i>Directrice de thèse</i>

*It's a dangerous business, Frodo,
going out your door.
You step onto the road,
and if you don't keep your feet,
there's no knowing where you might be swept off to.*

J.R.R. Tolkien

Remerciements

Je tiens à remercier, en premier lieu, la région Île-de-France et le réseau DIM oxymore pour avoir financé ce projet. Vous m'avez, non seulement, permis de travailler confortablement pendant trois ans, mais aussi donné l'opportunité d'assister à plusieurs conférences pour aller à la rencontre de la communauté scientifique et lui présenter mes travaux.

Un grand merci bien sûr à Anne Bouquillon et à Daniel Caurant qui m'ont fait confiance pour mener à bien ce sujet. Merci d'avoir compris l'importance que j'accorde à l'enseignement et de m'avoir laissé la liberté de m'exercer et de me former pendant ces trois ans. Merci également pour votre disponibilité, nous avons eu de nombreuses et longues discussions, toujours riches et fructueuses, au cours desquels vous m'avez transmis énormément de connaissances, qui m'ont permis de m'épanouir tant sur le plan personnel que scientifique. Merci aussi d'avoir relu ce manuscrit avec tant de soin. Vos précieux conseils et vos nombreuses corrections m'ont beaucoup aidé au cours de cette entreprise et m'ont permis de délivrer un compte-rendu de ces trois années de travaux dont nous pouvons, il me semble, être fiers.

Vous m'avez accompagné avec exigence et bienveillance tout au long de ces travaux ; vos nombreux conseils et votre soutien dans les moments difficiles ont été essentiels pour moi. Cela a été un réel plaisir de travailler avec vous, un très très grand merci donc à vous deux.

Je voudrais également remercier tous les membres de l'équipe PCMTH pour leur accueil à l'IRCP comme au C2RMF. Vous avez su créer une ambiance chaleureuse dans ces laboratoires, où il fait bon travailler.

Table des matières

Introduction	1
1 De l'art de la céramique à Bernard Palissy	5
1.1 L'art de la céramique	6
1.1.1 Qu'est-ce qu'une céramique?	6
1.1.2 La céramique à travers les âges	7
1.1.3 Glaçures plombifères	16
1.2 Bernard Palissy : un maître céramiste de la Renaissance	18
1.2.1 Le libre penseur	18
1.2.2 Le céramiste	19
Conclusion du chapitre 1	27
Références du chapitre 1	27
2 Caractérisations des œuvres céramiques de Bernard Palissy	31
2.1 Caractérisation des pâtes de Bernard Palissy	33
2.1.1 Caractéristiques des pâtes blanches et beiges utilisées par Palissy	33
2.1.2 Origine des couleurs des pâtes de Palissy	34
2.1.3 Des marqueurs de température	35
2.2 Caractérisation des glaçures de Bernard Palissy	38
2.2.1 Les différents types de glaçures	38
2.2.2 Les glaçures miel transparentes colorées au fer	41
2.2.3 Comparaison des glaçures palysséennes avec d'autres glaçures plombifères	44
2.3 Caractérisation de l'interaction pâte-glaçure dans les céramiques de Bernard Palissy	47
2.3.1 État de l'art	48
2.3.2 Échange de matière	55
2.3.3 Interface	60
Conclusion du chapitre 2	63
Références du chapitre 2	63
3 Cristallisation des émaux	67
3.1 Cristallisation dans les verres	68
3.1.1 Formation d'un verre	68
3.1.2 Origine des défauts cristallins dans les glaçures	70
3.1.3 Analyse des diagrammes de phases	71
3.2 Évolution thermique de mélanges vitrifiables	77
3.2.1 Différents paramètres étudiés	77
3.2.2 Succession des phases cristallines observées en température	80
3.2.3 Variations microstructurales des glaçures selon la nature et la granulométrie du vecteur de fer	88
3.3 Cristallisations à partir de l'état vitreux	98
3.3.1 Synthèse et caractérisation des verres	98

3.3.2	Cristallisation des verres	102
3.3.3	Discussion	107
	Conclusion du chapitre 3	112
	Références du chapitre 3	113
4	Interaction pâte - glaçure	117
4.1	Reconstitutions dans des conditions traditionnelles	118
4.1.1	Conditions expérimentales	118
4.1.2	Résultats	123
4.2	Étude au laboratoire	130
4.2.1	Conditions expérimentales	130
4.2.2	Résultats	133
	Conclusion du chapitre 4	145
	Références du chapitre 4	145
5	Étude de la structure et des propriétés des verres du système $\text{SiO}_2\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$	147
5.1	Étude bibliographique sur la structure des verres $\text{SiO}_2\text{-PbO}$ et $\text{SiO}_2\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$.	149
5.1.1	Théories structurales : quel est le rôle de Pb^{2+} ?	149
5.1.2	Structure des silicates de plomb cristallins et vitreux	152
5.1.3	Structures des alumino-silicates de plomb	171
5.2	Élaboration et caractérisation des propriétés physiques des verres du système $\text{PbO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	178
5.2.1	Synthèse	178
5.2.2	Propriétés physiques des verres du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}$	181
5.3	Étude spectroscopiques des verres du système $\text{SiO}_2\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$	189
5.3.1	Spectroscopie Raman	189
5.3.2	Résonance Magnétique Nucléaire	194
5.3.3	Diffusion des rayons X et des neutrons	202
5.3.4	Discussion	205
	Conclusion du chapitre 5	207
	Références du chapitre 5	207
	Conclusion générale	213
	Annexes	217
A	Compositions des pâtes et des glaçures de Bernard Palissy	217
B	Photos des tessons archéologiques dont les glaçures présentent des cristallisations	221
C	Origine de la couleur dans les glaçures plombifères	223
C.1	Synthèse des verres	224
C.2	Résultats de spectroscopie optique	225
D	Article : The art of Bernard Palissy (1510-1590): influence of firing conditions on the microstructure of iron-coloured high-lead glazes	229

E Microscopie à platine chauffante

239

Liste des figures

1.1	Céramique guillochée (©Via Temporis) à gauche et estampée (Atelier Créative Terre) à droite. . . .	7
1.2	Vénus de Dolni Vestonice (Moravie, République tchèque, 29 000 - 25 000 av. J.C.) (©J. Di Loreto et D. H. Hurlbert, Smithsonian Institution).	8
1.3	Céramiques Néolithiques a) National Museum, Tokyo, Japan, b) céramique découverte dans un puit à Altscherbitz (Allemagne), c) céramique découverte dans la grotte de Cacín (Espagne), d) céramique découverte à Portiragues (Hérault, France) (©J. L. Roudil).	8
1.4	Céramique de Suse (Iran) couverte d'un engobe blanc et décorée avec de la peinture (4000-3000 av. J.C.) (Musée du Louvre).	9
1.5	"Faïence" glaçurée bleue turquoise reproduite par cémentation par l'équipe de Marin et al. [7], et hippopotame bleu en "faïence" glaçurée avec décors noirs sous-jacents élaboré par efflorescence (Musée du Louvre, ©G. Poncet) (Égypte, 2033-1710 av. J.C.).	10
1.6	Panneau de "faïence" de la tombe de Djoser (Metropolitan Museum of Art, New York) et Porte d'Ishtar en céramique glaçurée (Pergamonmuseum, Berlin).	10
1.7	Céramiques attique à figures rouges (440-435 av. J.C., Musée du Louvre), à gauche et sigillées (Époque gallo-romaine, Musée de la Cour d'Or, Metz), à droite.	11
1.8	Armée en terre cuite du premier empereur Qin Shi Huangdi (207 av. J.C.) (Emperor Qinshihuang's Mausoleum Site Museum).	12
1.9	Grès à émail céladon (IIIe siècle, province du Zhejiang, Musée Guimet).	12
1.10	Bénitier en terre cuite avec glaçure plombifère (XIIe siècle, Musée de la céramique d'Andenne, France).	13
1.11	Porcelaine chinoise (XI-XIIe siècle, Musée Guimet).	14
1.12	Exemples de diverses céramiques. a) 1440, Damas, Syrie, (Musée du Louvre, ©H. Dubois), b) XVIIe siècle, Espagne (Musée des Beaux-Arts, Lyon), b) XIIIe siècle, Chine (Fujita Museum, Osaka, Japon), d) XVIe siècle, Turquie (Petit Palais, Paris), e) 1565-1580, Urbino, Italie (Musée des Beaux-Arts de Lyon).	15
1.13	Portrait et sculpture en bronze par Louis-Ernest Barrias (Musée National de la Céramique, Sèvres) datant tous deux du XIXe siècle à l'effigie de Bernard Palissy.	18
1.14	Illustration de Bernard Palissy brûlant ses meubles. Notre Premier Livre d'Histoire, Bernard et Redon, ed. Nathan (1951).	20
1.15	Fouilles sur le site du Palais du Louvre, liées à la construction de la Grande Pyramide (1984-2003) (©D. Gliksman, Inrap).	21
1.16	Plats rustiques fabriqués par Palissy et exposés respectivement au Musée du Louvre et au Musée des Beaux-Arts de Lyon (©P. Starosta).	21
1.17	Moules en terre cuite d'une grenouille et d'un serpent entourés de coquillages (Musée National de la Renaissance, Écouen)(©P. Starosta).	22
1.18	Albarelles glaçurées découvertes dans l'atelier de Palissy lors des fouilles des Tuileries (1983-1986) (Musée National de la Renaissance, Écouen)(©D. Bagault).	22
1.19	Tortue et grenouille servant d'ornement à un plat rustique réalisé par Palissy (Musée du Louvre).	23
1.20	Fragment de carreau marbré en "terre-mêlée" glaçuré retrouvé dans l'atelier Parisien de Palissy lors des fouilles des Tuileries (1983-1986) (Musée National de la Renaissance, Écouen)(©P. Starosta).	24
1.21	Bassin rustique réalisé par Charles-Jean Avisseau à Tours, vers 1854 (Musée des Beaux-Arts de Tours).	26

2.1	Évolution des phases minéralogiques (Mullite à gauche, et Spinelles alumineux à droite) d'une pâte riche en kaolinite avec la température et le temps de palier, établie par analyse Rietveld des diffractogrammes de rayons X [8].	36
2.2	Comparaison du rapport des taux $\frac{mullite}{spinnelle}$ entre les pâtes de Palissy et les reconstitutions réalisées au laboratoire avec l'argile de Provins, et estimation des températures de cuisson des pâtes palisséennes. 36	36
2.3	Compositions normalisées (wt%) dans le ternaire $SiO_2-PbO-Al_2O_3$ de glaçures de différentes couleurs réalisées par Bernard Palissy, acquises soit sur des fragments céramiques découverts en contexte archéologique soit sur des objets céramiques authentiques exposés en musées (EDX, PIXE).	40
2.4	Compositions normalisées (wt%) des glaçures miel des dix-sept tessons découverts dans l'atelier parisien de Bernard Palissy lors des fouilles du Grand Louvre. Ces mesures ont été réalisées par EDX sur des coupes prélevées mises en résines et polies.	42
2.5	Image en microscopie optique de deux tessons à différentes échelles (NP1 en haut, et NP4 en bas). Les cristaux observés sont bien facettés et peuvent apparaître dans la masse de la glaçure ou en surface. Les cristaux dans la masse apparaissent rouge sombre, tandis que ceux en surface apparaissent blanc car ils réfléchissent la lumière du microscope. Ces cristaux ont été identifiés comme de l'hématite après analyse Raman.	43
2.6	Spectres Raman des inclusions cristallines présentes dans les glaçures EP2349, EP2361.2a, NP4 et NP1 et d'hématite commerciale (H).	44
2.7	Compositions normalisées (wt%) dans le ternaire $SiO_2-PbO-Al_2O_3$ de glaçures plombifères transparentes de Suiveurs de Palissy de différentes époques (XVI-XIXe siècle) [31].	45
2.8	Compositions normalisées (wt%) dans le ternaire $SiO_2-PbO-Al_2O_3$ de glaçures plombifères non palyséennes de différentes zones géographiques et de différentes époques [24, 32].	46
2.9	Les choix technologiques à disposition du céramiste pour la confection d'une glaçure plombifère [24, 33] 47	47
2.10	Viscosité du liquide binaire $PbO-SiO_2$ en fonction du taux de silice à 850 °C. La viscosité η est exprimée en Pa.s [33].	48
2.11	Mécanisme de formation de la glaçure à partir du dépôt glaçurant réagissant vis-à-vis de la pâte céramique en température, selon qu'il s'agisse d'oxyde de plomb seul (en haut) ou d'un mélange d'oxyde de plomb et de silice (en bas) [33].	49
2.12	Profils de composition (wt%) dans la glaçure en fonction de la température (pour une durée de 3 h) (à gauche) et du temps (à 900 °C) (à droite) de cuisson. Le dépôt initial est constitué d'oxyde de plomb seul sur une argile kaolinitique rouge (clay #1137 par Potclays Ltd., Stoke-on-Trent, UK) [33]. Le zéro correspond à la limite entre l'interface et la glaçure. Les différents teneurs en oxydes atteignent très vite un plateau lorsqu'on s'éloigne de la pâte. On voit une nette augmentation de la teneur en SiO_2 et en alumine de la glaçure lorsqu'on augmente la température ainsi qu'une diminution de la teneur en PbO. On observe les mêmes tendances, bien que moins marquées, lorsqu'on augmente le temps de cuisson au lieu d'augmenter la température. Les profils de composition de l'oxyde de fer sont assez bruités du fait de la faible teneur présente dans la glaçure, mais on voit tout de même une tendance à l'augmentation avec la température et le temps.	51
2.13	Influence de la température sur l'extension de l'interface entre une glaçure plombifère et une pâte riche en calcaire [33]. L'épaisseur de l'interface est quasi nulle à 750 °C et croît avec la température, elle est principalement constituée de cristaux de wollastonite $CaSiO_3$	52

2.14	Influence de la température et de la vitesse de refroidissement (trempes ou refroidissement à $20\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$) sur l'extension de l'interface entre une glaçure plombifère (mélange d'oxydes initial 75 wt% PbO - 25 wt% SiO ₂) et une pâte riche en kaolinite, et sur le développement des cristaux de feldspath de plomb à cette interface [34]. L'épaisseur de l'interface augmente très légèrement avec la température sur les échantillons trempés, cette augmentation est plus marquée sur les échantillons refroidis à $20\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ qui voient les cristaux de feldspaths de plomb se développer d'autant plus que la température est élevée.	53
2.15	Clichets MEB de coupes céramiques : comparaison des textures des interfaces de céramiques aghlabide (à gauche) et fatimide (à droite) [35]. On constate la présence de quelques cristaux infondus de quartz (Q) dans la glaçure.	54
2.16	Diagramme SiO ₂ -PbO des cristaux de feldspaths de plomb à l'interface avec une pâte riche en illite (argile potassique dérivant de l'hydrolyse de feldspaths potassiques KAlSi ₃ O ₈) (noirs) ou avec une pâte riche en kaolinite (blanc). La pâte riche en illite, présentant une interface étendue, on distingue les cristaux proches de la glaçure (triangles) de ceux proches de la pâte (ronds) [34].	54
2.17	Profils de composition d'une glaçure miel transparente sur pâte rouge (EP341). L'origine est placée à droite, au niveau de la surface de la glaçure. Les quatre profils présentés ensemble en haut sur la totalité de la coupe sont retracés indépendamment sur la zone glaçure.	58
2.18	Profils de teneur en aluminium dans des glaçures incolore (EP2430), miel (EP2257, EP2344) et vertes (EP2343, EP2382) posées sur des terres-mêlées de différentes couleurs.	59
2.19	Micrographies de l'interface de trois tessons EP341 à gauche, EP445 au centre, et EP1066 à droite.	60
2.20	Cartographie EDX de l'interface - EP341	62
3.1	Chemin réactionnel de la formation d'un cristal à partir du liquide surfondu ($T < T_{Liquidus}$) [1]. . .	69
3.2	Évolution du taux de nucléation I , et du taux de croissance C , en fonction de la température [1]. . .	70
3.3	Diagramme de phases (mol%) du système binaire PbO-SiO ₂ [2]. La flèche indique la projection de la composition moyenne des glaçures étudiées sur le diagramme.	73
3.4	Diagramme de phases (mol%) du système binaire PbO-Al ₂ O ₃ [3]. (1:6) : PbAl ₁₂ O ₁₉ , (1:1) : PbAl ₂ O ₃ , (2:1) = Pb ₂ Al ₂ O ₅ . La flèche indique la projection de la composition moyenne des glaçures étudiées sur le diagramme.	73
3.5	Diagramme ternaire (wt%) du système ternaire PbO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ [4]. Le cercle rouge indique la projection de la composition moyenne des glaçures étudiées sur le diagramme.	74
3.6	Diagramme binaire(mol%) du système binaire PbO-Fe ₂ O ₃ [6]. β = Magnétoplumbite PbFe ₁₂ O ₁₉ . La flèche indique la projection de la composition moyenne des glaçures étudiées sur le diagramme. . .	75
3.7	Diagramme ternaire (mol%) à $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ du système ternaire PbO-SiO ₂ -Fe ₂ O ₃ [7]. Le cercle rouge indique la projection de la composition moyenne des glaçures étudiées sur le diagramme.	75
3.8	Schéma du traitement thermique utilisé pour synthétiser les glaçures répliques, le refroidissement lent (en bleu) dure entre trois et cinq jours selon la température maximale (T) atteinte.	78
3.9	ATD/TG ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) de la goethite (à gauche) et de l'acétylacétonate de fer(III) (à droite). . .	79
3.10	Image en microscopie optique, sous lumière polarisée, d'une glaçure réplique cuite à $827\text{ }^{\circ}\text{C}$ et refroidie lentement : la glaçure est hétérogène, marquée par de nombreuses inclusions cristallines et par de nombreuses bulles. La glaçure a été préparée avec de l'hématite de granulométrie non contrôlée en tant que vecteur de fer.	80

3.11	Évolution du diffractogramme RX des glaçures refroidies lentement avec la température de cuisson. Ces glaçures ont été préparées avec de l'hématite de granulométrie non contrôlée en tant que vecteur de fer. L'indexation des pics pour l'hématite et la magnétoplumbite est donnée entre parenthèses. Ml = mélanotékite $Pb_2Fe_2Si_2O_9$, H = hématite Fe_2O_3 , Mp = magnétoplumbite $PbFe_{12}O_{19}$	82
3.12	Évolution du diffractogramme RX des glaçures trempeées avec la température de cuisson. Ces glaçures ont été préparées avec de l'hématite de granulométrie non contrôlée en tant que vecteur de fer. L'indexation des pics pour l'hématite et le quartz est donnée entre parenthèses. Ml = mélanotékite $Pb_2Fe_2Si_2O_9$, H = hématite Fe_2O_3 , Q = quartz SiO_2	83
3.13	Exemples de spectres Raman d'inclusions observées dans les glaçures répliques : mélanotékite $Pb_2Fe_2Si_2O_9$ en haut , hématite Fe_2O_3 au milieu et magnétoplumbite $PbFe_{12}O_{19}$ en bas.	84
3.14	Images MEB (électrons rétrodiffusés) des glaçures refroidies lentement : évolutions microstructurales avec la température T . Ces glaçures ont été préparées avec de l'hématite de granulométrie non contrôlée en tant que vecteur de fer. Ml = mélanotékite ($Pb_2Fe_2Si_2O_9$), H = hématite primaire (Fe_2O_3), H* = hématite secondaire, Mp = magnétoplumbite ($PbFe_{12}O_{19}$), UAP = phase alumineuse non identifiée.	85
3.15	Images MEB (électrons rétrodiffusés) des glaçures trempeées : évolutions microstructurales avec la température T . Ces glaçures ont été préparées avec de l'hématite de granulométrie non contrôlée en tant que vecteur de fer. Ml = mélanotékite ($Pb_2Fe_2Si_2O_9$), H = hématite primaire (Fe_2O_3), H* = hématite secondaire, Mp = magnétoplumbite ($PbFe_{12}O_{19}$)	86
3.16	Photo au microscope optique de cristaux de magnétoplumbite $PbFe_{12}O_{19}$ dans la glaçure préparée avec $Fe(acac)_3$ cuite à $1023^\circ C$ et refroidie lentement.	86
3.17	Succession des phases cristallines riches en fer observées avec la température de cuisson T pour les échantillons trempés (en haut) et refroidis lentement (en bas), pour tous les vecteurs de fer utilisés. Ml = mélanotékite ($Pb_2Fe_2Si_2O_9$), H = hématite primaire (Fe_2O_3), H* = hématite secondaire, Mp = magnétoplumbite ($PbFe_{12}O_{19}$).	87
3.18	Microstructures observées dans les glaçures synthétisés à basse température ($T \leq 893^\circ C$) et refroidies lentement avec différents vecteurs de fer et différentes granulométries.	89
3.19	Microstructures observées dans les glaçures synthétisés à basse température ($T \leq 893^\circ C$) et trempeées avec différents vecteurs de fer et différentes granulométries.	90
3.20	Microstructures observées dans les glaçures synthétisés à des températures intermédiaires ($900^\circ C \leq T \leq 938^\circ C$) et refroidies lentement avec différents vecteurs de fer et différentes granulométries.	91
3.21	Microstructures observées dans les glaçures synthétisés à des températures intermédiaires ($900^\circ C \leq T \leq 938^\circ C$) et trempeées avec différents vecteurs de fer et différentes granulométries.	92
3.22	Microstructures observées dans les glaçures synthétisés à haute température ($T \geq 938^\circ C$) et refroidies lentement avec différents vecteurs de fer et différentes granulométries.	93
3.23	Microstructures observées dans les glaçures synthétisés à haute température ($T \geq 938^\circ C$) et trempeées avec différents vecteurs de fer et différentes granulométries.	94
3.24	Évolution du diffractogramme des glaçures refroidies lentement avec la température de cuisson pour chaque vecteur de fer utilisé lors des synthèses. L'indexation des pics pour l'hématite et la magnétoplumbite est donnée entre parenthèses. Ml = mélanotékite $Pb_2Fe_2Si_2O_9$, H = hématite Fe_2O_3 , Mp = magnétoplumbite $PbFe_{12}O_{19}$	95
3.25	Évolution du diffractogramme des glaçures trempeées avec la température de cuisson pour chaque vecteur de fer utilisé lors des synthèses. L'indexation des pics pour l'hématite est donnée entre parenthèses. Ml = mélanotékite $Pb_2Fe_2Si_2O_9$, H = hématite Fe_2O_3	96
3.26	Diffractogrammes des verres synthétisés à teneur croissante en Fe_2O_3	100

3.27	Spectres Raman des verres synthétisés à teneur croissante en oxyde de fer.	101
3.28	Spectres RPE (bande X) des verres synthétisés à teneur croissante en oxyde de fer.	102
3.29	Évolution de la viscosité ($\log(\eta)$) avec la température en fonction du taux d'oxyde de fer dans le verre.	103
3.30	Analyses thermodifférentielles des verres synthétisés à haute température, broyés (80-120 μm).	103
3.31	Évolution des microstructures des recuits de VP5 (5,4% Fe_2O_3) à différentes températures. H^* = hématite secondaire Fe_2O_3 , Mp = magnétoplumbite $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$	106
3.32	Images au microscope optique, en lumière transmise, du verre VP5 (5,4% Fe_2O_3) recuit à 1000 °C et refroidi à différentes vitesses. Mp = magnétoplumbite $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$	107
3.33	Évolution des microstructures des recuits de VP7 (7,8% Fe_2O_3) à différentes températures. H^* = hématite secondaire Fe_2O_3 , Mp = magnétoplumbite $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$	108
3.34	Évolution des microstructures des recuits de VP10 (10,5% Fe_2O_3) à différentes températures. H^* = hématite secondaire Fe_2O_3 , Mp = magnétoplumbite $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$	109
3.35	Image HSM du cylindre de verre porté à 925 °C.	111
4.1	Éprouvettes en argiles de Provins cuites à 1000 °C (biscuit) à gauche et crues à droite.	119
4.2	Dépôt de glaçure réalisé sur biscuit en collaboration avec l'Institut National du Patrimoine.	120
4.3	Récapitulatif des différents essais de glaçure réalisés en collaboration avec l'Institut National du Patrimoine.	121
4.4	Suivi de la température à l'intérieur du four réalisé par Véronique Durey et Philippe Andrieux à <i>La Poterie des Grands Bois</i> , 58210 La Chapelle St André. Le bois est introduit dans le foyer tout au long de la montée en température. La fin de la chauffe correspond à l'interruption de l'introduction de combustible.	121
4.5	Photographie et schéma du four à bois, reproduction de fours de potiers médiévaux (XIII-XIV ^e siècle) utilisés par Véronique Durey à <i>La Poterie des Grands Bois</i> pour cuire les échantillons fabriqués à l'Institut National du Patrimoine. Le foyer correspond à l'entrée visible sur la photo.	122
4.6	Plan du four de Palissy découvert lors des fouilles des Tuileries [5].	122
4.7	Images MEB (électrons rétrodiffusés) des glaçures résultant du dépôt d'une fritte de composition 2 (table 4.2) sur biscuit (à gauche) et sur pâte crue (à droite). Dans les deux cas, les microstructures sont similaires et la taille de l'interface (flèches noires) est estimée à environ 25 μm	123
4.8	Profils EDX (wt% d'oxydes) des glaçures recrées après cuisson, issues du dépôt d'une fritte de composition 2 (table 4.2) sur biscuit (en haut) et sur pâte crue (en bas). Dans les deux cas, la taille de l'interface, délimitée par les pointillés, est estimée à environ 25 μm . Le "zéro" en abscisse correspond à la surface de la glaçure.	124
4.9	Images MEB des glaçures reconstituées à partir de fritte (à gauche) ou de mélanges d'oxydes réactifs (à droite) de composition 2 (en haut) ou de composition 1 (en bas). H^* = hématite néoformée, dite secondaire Fe_2O_3 , Mp = magnétoplumbite $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, Q = quartz SiO_2 , C = cristobalite SiO_2 , Fp = feldspaths plombifères. La partie haute des images représente la surface extérieure de la glaçure.	126
4.10	Images en microscopie optique de la surface des glaçures reconstituées à partir de fritte (à gauche) ou de mélanges d'oxydes réactifs (à droite) de composition 2 (en haut) ou de composition 1 (en bas).	127
4.11	Photo, après cuisson (fusion à 1000 °C suivie d'une trempe), de la fritte binaire préparée dans un creuset en terre cuite.	129
4.12	Supports argileux (3 cm \times 3 cm) préparés à la Cité de la Céramique de Sèvres.	130
4.13	Traitement thermique utilisé au laboratoire pour préparer les frittés (table 4.7) à partir des mélanges d'oxydes.	132
4.14	Traitement thermique appliqué pour la cuisson des reconstitutions réalisées au laboratoire.	132

4.15	Images MET (réalisées par M. Godet, IMPMC) des cristaux d'interface sur une céramique glaçurée réalisée à partir de la fritte quaternaire (A) et cuite à 1000 °C avec un palier d'une heure - à gauche, et d'un échantillon archéologique de B. Palissy - à droite. Fp = feldspath de plomb, V = phase vitreuse, les nanocristaux noirs sont des cristaux de mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).	134
4.16	Images MEB (électrons rétrodiffusés) des interfaces des céramiques réalisées à partir de la fritte quaternaire (A) et cuites pendant 2 h à 1000 °C. À gauche, la céramique a été trempée, à droite la céramique a refroidi lentement dans le four.	135
4.17	Images MEB (électrons rétrodiffusés) : évolution de l'interface au cours de la cuisson pour la glaçure réalisée avec la fritte quaternaire (A). L'extension de l'interface est marquée par un trait blanc.	135
4.18	Images MEB (électrons rétrodiffusés) : évolution de l'interface au cours de la cuisson pour la glaçure réalisée avec la fritte ternaire (B). L'extension de l'interface est marquée par un trait blanc.	135
4.19	Images MEB (électrons rétrodiffusés) : évolution de l'interface au cours de la cuisson pour la glaçure réalisée avec la fritte ternaire (C). L'extension de l'interface est marquée par un trait blanc.	136
4.20	Images MEB (électrons rétrodiffusés) : évolution de l'interface au cours de la cuisson pour la glaçure réalisée avec la fritte binaire (D). L'extension de l'interface est marquée par un trait blanc.	136
4.21	Profils de concentration en aluminium (at %), mesurés par EDX, depuis le haut des cristaux d'interface (à gauche) jusqu'à la surface de la glaçure ("zéro" à droite), dans la glaçure cuite à 1000 °C à partir de la fritte quaternaire (A), pour différents temps de palier.	136
4.22	Profils de concentration en aluminium (at %), mesurés par EDX, depuis le haut des cristaux d'interface (à gauche) jusqu'à la surface de la glaçure ("zéro" à droite), dans la glaçure cuite à 1000 °C à partir de la fritte ternaire (B), pour différents temps de palier. Les flèches noires pointent les zones du profil qui sont affectées par la présence de cristaux de tridymite (SiO_2) dans le cas de l'échantillon cuit pendant 2 h et refroidi lentement (2h+RL), dont le profil est le plus marqué par leur présence.	137
4.23	Profils de concentration en aluminium (at %), mesurés par EDX, depuis le haut des cristaux d'interface (à gauche) jusqu'à la surface de la glaçure ("zéro" à droite), dans la glaçure cuite à 1000 °C à partir de la fritte ternaire (C), pour différents temps de palier.	137
4.24	Profils de concentration en aluminium (at %), mesurés par EDX, depuis le haut des cristaux d'interface (à gauche) jusqu'à la surface de la glaçure ("zéro" à droite), dans la glaçure cuite à 1000 °C à partir de la fritte binaire (D), pour différents temps de palier.	138
4.25	Profils de concentration en aluminium, silicium, plomb et fer (at %), mesurés par EDX, depuis le haut des cristaux d'interface (à gauche) jusqu'à la surface de la glaçure ("zéro" à droite), dans la glaçure cuite à 1000 °C à partir de la fritte ternaire (B), pour différents temps de palier. Les flèches noires pointent les zones du profil qui sont affectées par la présence de cristaux de tridymite (SiO_2) dans le cas de l'échantillon cuit pendant 2 h et refroidi lentement (2h+RL), dont le profil est le plus marqué par leur présence.	139
4.26	Photos des céramiques des quatre compositions cuites à 1000 °C et trempées immédiatement (pas de palier).	140
4.27	Images MEB (électrons rétrodiffusés) des céramiques préparées (1000 °C suivi d'une trempe sans palier) à partir de la fritte quaternaire (A) - à gauche - et de la fritte ternaire (B) - à droite. Les nombreuses inclusions noires visibles dans la partie haute de la glaçure à droite sont des cristaux de tridymite.	141
4.28	Images MEB (électrons rétrodiffusés) (par M. Godet, IMPMC) des céramiques réalisées à partir de la fritte quaternaire (A), cuites à 800, 900 et 1000 °C et trempées immédiatement (pas de palier).	144
5.1	Diagramme d'orbitales pour Pb-O diatomique proposé par Trinquier et al. [15]	149

5.2	Structures cristallines des deux polymorphes de PbO : la litharge à gauche et le massicot à droite. Les atomes de plomb sont représentés par les boules noires et les sommets des polyèdres correspondent aux atomes d'oxygène.	153
5.3	Structure cristalline de l'alamosite PbSiO ₃ (à gauche) et de l'orthosilicate Pb ₂ SiO ₄ (à droite). En bleu, les tétraèdres SiO ₄ et en noir les polyèdres du plomb.	154
5.4	Structure cristalline de Pb ₃ Si ₂ O ₇ - à gauche et de Pb ₁₁ Si ₃ O ₁₇ - à droite. En bleu, les tétraèdres SiO ₄ et en noire les polyèdres du plomb.	155
5.5	Distribution des coordinences oxygène-cation dans les cristaux de silicate de plomb. Pour définir la coordinence autour des ions Pb ²⁺ , la longueur Pb-O est considérée inférieure à 2,7 Å en haut, et à 3,27 Å en bas. Dans tous les cas, la longueur de la liaison Si-O a été considérée inférieure à 2,0 Å [14].	156
5.6	Distribution des coordinences plomb-oxygène dans les cristaux de silicate de plomb. Pour définir la coordinence autour des ions Pb ²⁺ , la longueur Pb-O est considérée inférieure à 2,7 Å en haut, et à 3,27 Å en bas [14].	157
5.7	Évolution au sein de verres binaires SiO ₂ -PbO des spectres RMN ²⁹ Si et des teneurs relatives en espèces Q ⁿ déterminées par Fayon et al. [25].	159
5.8	Structures (Configuration des tétraèdres SiO ₄) et distributions des espèces Q ⁿ obtenus à partir des modèles RMC [30] en fonction de la composition.	160
5.9	Comparaison des proportions d'OP mesurés par Dalby et al (ronds noirs) et par Smets et Lommen (carrés blancs). Les courbes de tendance sont issues du modèle thermodynamique et rendent compte du nombre de OP (trait plein), ONP (en pointillé), et Pb-O-Pb (tirets) [32].	162
5.10	Évolution de l'énergie de liaison (BE = binding energy) des transitions XPS Pb4f _{7/2} , Si2p, BO1s et NBO1s avec le taux d'oxyde de plomb dans les verres de silicate de plomb [34].	163
5.11	Fonctions de distribution radiale calculées par Takaishi et al. à partir de données obtenues par diffusion des rayons X à gauche et par diffusion des neutrons à droite [27].	165
5.12	Environnements proches du plomb dans les verres de silicates de plomb proposés par Takaishi et al. (à gauche)[27] et par Kohara et al. (à droite)[30] pour des verres binaires xPbO · (1-x)SiO ₂	166
5.13	Spectres RMN ¹⁷ O MAS (à gauche) et 3QMAS (à droite) pour des verres de silicates de plomb avec des teneurs en PbO différentes. Les pics marqués par des astérisques sont des bandes de rotation. [38]	168
5.14	Modèle structural obtenu par EPSR, proposé par Alderman et al. [14], pour un verre riche en plomb (80 PbO · 20 SiO ₂). Les tétraèdres silicatés sont représentés en bleu, les atomes de plomb par des grosses sphères grises, et les atomes d'oxygène par des petites sphères rouges. Les liaisons Pb-O de longueur inférieure à 2,7 Å sont en traits pleins, celles comprises entre 2,7 et 3,27 Å sont en pointillés. À gauche de la séparation verticale, les doublets non liants des ions Pb ²⁺ sont omis ; à droite, ils sont représentés par des petites sphères roses. Le triangle vert est un défaut SiO ₃ provenant du calcul.	170
5.15	Modèle structural obtenu par EPSR, proposé par Alderman et al. [14], pour un verre pauvre en plomb (35 PbO · 65 SiO ₂). Les tétraèdres silicatés sont représentés en bleu, les atomes de plomb par des grosses sphères grises, et les atomes d'oxygène par des petites sphères rouges. Les liaisons Pb-O de longueur inférieure à 2,7 Å sont en traits pleins, celles comprises entre 2,7 et 3,27 Å sont en pointillés. Les doublets non liants des ions Pb ²⁺ sont représentés par des petites sphères roses.	171
5.16	Structure cristalline du feldspath de plomb PbAl ₂ Si ₂ O ₈ . Les tétraèdres SiO ₄ sont en bleu foncé, les tétraèdres AlO ₄ sont en bleu clairs et les polyèdres PbO ₅ en noir reliés par les arrêtes.	172
5.17	Structure cristalline de la phase Pb ₂ Al ₂ Si ₂ O ₉ dérivé alumineux de la mélanotékite Pb ₂ Fe ₂ Si ₂ O ₉ . Les tétraèdres SiO ₄ sont en bleu foncé, les octaèdres AlO ₆ sont en bleu clairs et les polyèdres PbO ₄ en noir, les boules noires représentent les atomes de plomb.	172

5.18	Arrangements locaux possibles pour compenser le déficit de charge positive provoqué par l'insertion d'aluminium dans le réseau silicaté au sein du verre. (a) Dimère de tétraèdres AlO_4 liés par une arrête (b) dimère AlO_5 (c) unité de répétition d'une chaîne d'octaèdres AlO_6 connectés par les faces (d) tétramère $\text{Al}^{3+}(\text{AlO}_4^-)_3$ avec un octaèdres central connecté par les arrêtes à des tétraèdres [43].	174
5.19	(a) Spectres RMN ^{27}Al des différents verres $0,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$ ($x=1-6$) étudiés par Ren et al. [43] (c) déconvolution des spectres par trois contributions attribuées aux différentes coordinences de l'aluminium.	175
5.20	Évolution des fréquences de vibration des espèces Q^n pour différentes compositions de verres aluminosilicates alcalino-terreux et plombifères en fonction du rayon ionique du cation modificateur [45]. . .	176
5.21	Compositions nominales (mol%) étudiées par Ben Kacem et al. [47] dans le diagramme $\text{PbO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$.	177
5.22	Compositions molaires (à gauche) et massiques (à droite) des séries de verres synthétisés représentées dans le diagramme ternaire $\text{PbO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$	179
5.23	Traitement thermique appliqué pour la synthèse des verres.	179
5.24	Densités (à gauche) et volumes molaires (à droite) des trois séries de verres synthétisés pour cette étude.	183
5.25	Thermogrammes ATD ($10^\circ\text{C min}^{-1}$) de poudre ($80-125\ \mu\text{m}$) des verres à teneur croissante en alumine pour différentes valeurs du rapport $R = \frac{\text{SiO}_2}{\text{PbO}}$: $R = 1,86$ en vert, $R = 1,20$ en bleu et $R = 1,50$ en rouge. Les trois échantillons contenant 15 mol% Al_2O_3 présentent un pic exothermique à 920, 885 et 860 °C qui a été attribué à la cristallisation de tridymite par diffraction des rayons X. Les échantillons plus riches en alumine (20, 25 mol% Al_2O_3) présentent un pic exothermique à 830 et 885 °C attribué au corindon par spectroscopie Raman.	184
5.26	Évolution de la viscosité $\log(\eta)$ (PI) avec la température en fonction du rapport $\frac{\text{SiO}_2}{\text{PbO}}$ dans les verres binaires à gauche et en fonction du taux d'alumine dans les verres ternaires de rapport $\frac{\text{SiO}_2}{\text{PbO}}$ fixé à 1,50 à droite.	185
5.27	Évolution de la viscosité $\log(\eta)$ (PI) avec la température pour le verre binaire 60 $\text{SiO}_2 \cdot 40\text{PbO}$ (mol%). Comparaison aux données expérimentales de la littérature pour ce même verre [13, 48] . . .	186
5.28	Évolution de la viscosité avec le taux d'alumine à 925 °C (1198 K), température estimée pour la cuisson des glaçures de Palissy (Chapitre 3), pour les verres de la série $R = 1,50$	188
5.29	Spectre Raman de l'oxyde de plomb cristallin commercial (mélange litharge/massicot).	190
5.30	Variation du spectre Raman des verres obtenus par ajout croissant d'alumine pour un rapport $R = \frac{\text{SiO}_2}{\text{PbO}}$ constant, valant 1,86 en haut, 1,50 au milieu et 1,20 en bas.	191
5.31	Variation du spectre Raman des verres obtenus par augmentation du rapport $R = \frac{\text{SiO}_2}{\text{PbO}}$ (% SiO_2 croissant) pour une teneur en alumine fixe : 0% en haut à droite, 5% en haut à gauche, 10% en bas à gauche, et 15% en bas à droite.	192
5.32	Évolution du spectre RMN ^{27}Al -MAS des verres ternaires en fonction du taux d'aluminium (à gauche) et avec le rapport $\frac{\text{SiO}_2}{\text{PbO}}$ (à droite). Les spectres ont été normalisés à aire constante.	195
5.33	Évolution du spectre RMN ^{27}Al -MAS des verres ternaires avec la teneur en alumine, pour un rapport $R = 1,50$	196
5.34	Spectres RMN ^{27}Al -MQMAS des verres ternaires pour 3 valeurs du rapport $\frac{\text{SiO}_2}{\text{PbO}}$ et 3 taux d'aluminium.	196
5.35	Spectres RMN ^{27}Al -MQMAS des verres ternaires pour un rapport $\frac{\text{SiO}_2}{\text{PbO}} = 1,50$ à 20 et 25% d'alumine.197	197
5.36	Évolution du déplacement chimique (δ_{iso}) à gauche et du couplage quadripolaire (C_Q) à droite en fonction du taux d'aluminium pour les trois séries de verres, issus de la simulation des spectres RMN ^{27}Al -MAS.	198

5.37	Spectre RMN ^{29}Si -MAS d'une zéolithe (aluminosilicate cristallisé) illustrant le décalage du signal RMN du silicium en fonction du nombre d'atomes d'aluminium dans sa seconde sphère de coordination (Site internet de l'Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON)).	200
5.38	Évolution du spectre ^{29}Si -MAS des verres préparés pour cette étude en fonction du taux d'alumine pour les différents rapports R (à gauche) et en fonction du rapport R pour les différentes teneurs en alumine (à droite).	200
5.39	Évolution du spectre ^{29}Si -MAS en fonction du taux d'alumine pour un rapport $R = 1, 50$.	201
5.40	Spectre RMN ^{17}O -MAS des verres enrichis en ^{17}O synthétisés au cours de cette étude. * Bande de rotation.	202
5.41	Spectres ^{17}O MQMAS des verres enrichis en ^{17}O synthétisés au cours de cette étude.	203
5.42	Facteur de structure $S(Q)$ (à gauche) et fonction de distribution de paires $g(r)$ (à droite) des verres de la série centrale ($R = 1, 50$) obtenus par traitement des données de diffusion des rayons X.	204
5.43	Facteur de structure $S(Q)$ (à gauche) et fonction de distribution de paires $g(r)$ (à droite) des verres de la série centrale ($R = 1, 50$) obtenus par traitement des données de diffusion des neutrons.	204
5.44	Fonction de distribution de paires calculées à partir des modèles (DFT PBE) pour les verres caractérisés par un rapport $\frac{\text{SiO}_2}{\text{PbO}} = 1, 50$ et contenant 0% d'alumine - à gauche - et 15% d'alumine - à droite.	205
B.1	Tessons archéologiques dont les glaçures présentent des cristallisations.	221
C.1	Lames des verres $57\text{SiO}_2 - 5\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{Na}_2\text{O} - (38-x)\text{PbO}$ ($x = 0, 20, 38$) sans colorant et colorés au fer ou au cuivre, synthétisés pour cette étude.	223
C.2	Spectres d'absorption optique des verres sodique non dopé (NaI) et dopé au fer (NaFe).	225
C.3	Coefficient d'extinction molaire ϵ des verres dopés au fer, à matrice sodique (NaFe), plombifère (PbFe) et mixte (NaPbFe).	226
C.4	Coefficient d'extinction molaire ϵ des verres dopés au cuivre, à matrice sodique (NaCu), plombifère (PbCu) et mixte (NaPbCu).	226
C.5	Représentation schématique des orbitales de l'ion Cu^{2+} dans le verre. En rouge, la transition de transfert de charge entre l'orbitale hybridée $2p$ ONP/6s Pb^{2+} et l'orbitale $d_{x^2-y^2}$. En tirets, la transition qui a lieu dans un verre ne contenant pas de plomb.	227
E.1	Évolution du facteur de forme et de l'aire relative en fonction de la température pour un verre $0,4\text{PbO} \cdot 0,6\text{SiO}_2$. Les stades caractéristiques de la déformation sont indiqués avec, pour chacun, le logarithme de la viscosité (PI) associée entre parenthèses.	240
E.2	Évolution des paramètres géométriques mesurés par HSM en fonction de la température	241

Liste des tableaux

2.1	Tableau récapitulatif des 17 prélèvements de glaçures miel sélectionnés pour notre étude et provenant de tessons mis au jour lors des fouilles de l'atelier parisien de Palissy : 9 sur pâtes blanches, 4 sur pâtes rouges et 4 sur terres-mêlées. L'origine de certaines pâtes a été déterminée par Yvan Coquinot du C2RMF par analyse PIXE et comparaison à des échantillons d'argiles de différentes origines géographiques.	32
2.2	Composition moyenne des dix-septs glaçures miel transparentes étudiées calculée à partir des mesures acquises par EDS. Les valeurs en italiques indiquent l'écart-type sur la composition massique.	41
2.3	Compositions moyennes (wt%) et écarts-types des mélanges d'oxydes initiaux déposés sur une argile illitique peu calcaire et des glaçures finales résultant d'un cuisson à 1000 °C pendant quatre heures et refroidies à 100 °C h ⁻¹ [34].	50
2.4	Composition moyenne (wt%) des glaçures miel analysées et composition corrigée de l'oxyde de plomb et de l'oxyde de fer (fixé à 1,0%) puis normalisée.	56
2.5	Compositions moyennes (wt%) des cristaux à l'interface de quelques tessons, mesurées par EDX.	60
3.1	Composition moyenne (wt%) des dix-sept glaçures miel transparentes étudiées calculée à partir des mesures acquises par EDS (Chapitre 2) et projections sur les diagrammes de phases des oxydes majeurs.	72
3.2	Composition massique, mesurée par PIXE, d'une glaçure d'un tesson particulièrement riche en fer (EP55), et composition massique nominale du mélange utilisé pour l'étude. Pour réaliser les glaçures répliques, nous avons choisi de reprendre les éléments majeurs et les deux éléments mineurs les plus abondants (K, Ca) et les plus susceptibles d'impacter le comportement du liquide.	77
3.3	Récapitulatif des différents échantillons synthétisés : nature et granulométrie du vecteur de fer employée dans le mélange, et températures de cuisson. Tous les échantillons ont été doublés pour obtenir une glaçure refroidie lentement, et une glaçure trempée.	79
3.4	Exemples de compositions atomiques (mol%) des inclusions cristallines analysées, par EDX, dans les glaçures répliques.	82
3.5	Compositions nominales des six verres à teneur croissante en Fe ₂ O ₃ préparées dans le cadre de cette étude et compositions mesurées par microsonde (en italique, moyennes sur 12 points, l'oxygène est calculé par différence, incertitude 2σ).	99
3.6	Phases cristallines observées dans les verres traités thermiquement, en fonction de la température. Les lignes à 1050 °C et 1200 °C correspondent aux verres avant traitement thermique. La teneur en oxyde de fer (wt%) ainsi que la température de transition vitreuse de chaque verre sont indiquées en bas du tableau.	104
4.1	Composition (wt%) mesurée par PIXE de l'argile de Provins utilisée pour la confection des échantillons de cette étude.	118
4.2	Compositions nominales (wt%) des dépôts initiaux pour réaliser les reconstitutions de glaçures dans des conditions traditionnelles. La composition 1 est issue de la moyenne de la composition des glaçures miel de Palissy, et la composition 2 est calculée, à partir de la composition 1, en ramenant la teneur en alumine à 0 et en corrigeant la silice selon la composition de la pâte (table 4.1), c'est à dire en faisant l'hypothèse que la silice apportée par la pâte est telle que le rapport $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ est identique au rapport des concentrations dans la pâte.	119

4.3	Compositions (wt%) des glaçures miel de Palissy (moyenne), et des glaçures reconstituées à partir de frittés de compositions 1 et 2 (table 4.2) avant (initiale) et après (finale) cuisson.	128
4.4	Compositions (wt%) des glaçures miel de Palissy (moyenne), et des glaçures reconstituées à partir de mélanges d'oxydes de compositions 1 et 2 (table 4.2) avant (initiale) et après (finale) cuisson.	128
4.5	Composition (wt%) de la fritte binaire après cuisson à 1000 °C pendant 30 min dans un creuset en terre cuite et mesurée par EDX.	129
4.6	Composition (wt%) fournie par le producteur de l'argile de RP299 utilisée pour la confection des échantillons de cette étude.	130
4.7	Compositions des quatre frittés préparés au laboratoire pour la préparation des échantillons de cette étude.	131
4.8	Épaisseurs des interfaces (µm) estimées au MEB sur les céramiques après cuissons, pour les quatre compositions de fritte.	133
4.9	Composition (wt%) de la glaçure préparée à partir de la fritte ternaire (B) après cuisson à 1000 °C, sans palier, mesurée par EDX. La zone basse correspond à la partie sans cristallisation, et la zone haute à celle comportant des cristaux (la phase vitreuse et les cristaux sont mesurés ensemble).	141
4.10	Coefficients de diffusion (cm ² s ⁻¹) à haute température des éléments rencontrés dans les glaçures plombifères mesurés par Walton et al. [3] par affinement de profils acquis sur des céramiques reconstituées. Certaines valeurs sont anormalement élevées et traduisent, d'après les auteurs, l'entrée en jeu d'un phénomène de convection qui domine alors le phénomène de transport de matière. Ce phénomène de convection pourrait avoir plusieurs origines : un gradient thermique au sein du liquide, une circulation d'air à sa surface, ou l'évacuation de gaz depuis la pâte vers la surface de la glaçure par exemple.	142
5.1	Intervalles de formation de réseau en fonction de la coordinence du cation d'après Zachariasen[18, 16]	150
5.2	Rayons ioniques d'après Shannon pour le plomb et l'oxygène [19]	151
5.3	Valeurs moyennes des distances (<i>r</i>) Si-O et des angles (<i>θ</i>) Si-O-Si dans le quartz et dans les cristaux de silicates de plomb. <i>O_{nb}</i> oxygène non pontant, <i>O_b</i> oxygène pontant [14].	156
5.4	Comparaison des données de RMN ²⁹ Si (pourcentages relatifs des espèces <i>Qⁿ</i>) obtenues par Fayon et al. [25], des données de XPS O1s obtenues par Smets et Lommen [21] et du modèle stoechiométrique.	161
5.5	Description de la première sphère de coordination du plomb dans les verres binaires xPbO · (1-x)SiO ₂ en fonction de la composition. Valeurs tirés des modèles structuraux obtenus par MD par Rybicki et al. ; R représente la distance moyenne Pb-O, et N la coordinence moyenne. Les valeurs en gras ont été confrontés à des mesures expérimentales EXAFS au seuil <i>L_{III}</i> du plomb et montrent un bon accord [36].	165
5.6	Compositions nominales des verres synthétisés lors de cette étude ($R = \frac{\text{SiO}_2}{\text{PbO}}$, en mol%). Les compositions atomiques mesurées par microsonde sont indiquées en italique ; dans le cas des verres Pb ₄₀ Si ₆₀ Al ₂₀ et Pb ₄₀ Si ₆₀ Al ₂₅ , les valeurs en italique correspondent aux mesures EDX.	180
5.7	Compositions (mol%) nominales et mesurées par EDX (en italique) des deux verres enrichis en ¹⁷ O synthétisés pour cette étude.	181
5.8	Densités <i>d</i> mesurées pour les trois séries de verres synthétisés pour cette étude, par la méthode d'Archimède. Pour chaque verre, les valeurs indiquées correspondent à la moyenne de 12 mesures réalisées sur deux éclats. L'écart type est indiqué entre parenthèses.	182
5.9	Température de transition vitreuse <i>T_g</i> des verres synthétisés mesurées par ATD.	183

5.10	Températures (°C) mesurées par HSM aux différents stades de l'expérience (Annexe E) pour les verres binaires et ternaires de cette étude. Pour les différents stade de l'expérience, la viscosité $\log(\eta)$ (Pa.s) correspondante est indiquée.	187
5.11	Paramètres VFT issus de la modélisation des données enregistrées par HSM présentées dans la table 5.10 et sur la figure 5.26 pour les verres binaires et ternaires de cette étude.	187
5.12	Valeurs des paramètres δ_{iso} (ppm) et C_Q (MHz) pour les verres ternaires de cette étude, obtenus par simulation des spectres ^{27}Al -MAS (Fig. 5.32,5.33).	198
5.13	Rapport $\frac{n_{\text{Al}}}{n_{\text{Si}}}$ (at%) pour les verres de la série centrale ($R = 1, 50$) à teneur en alumine croissante.	199
5.14	Rapports $\frac{n(\text{ONP})}{n_{\text{total}}(\text{O})}$ (mol%) mesurés par simulation des spectres RMN ^{17}O MAS et calculés à partir des compositions mesurées par EDX (table 5.7) en utilisant l'équation 5.3.2.	202
A.1	Compositions (wt%) de divers pâtes céramiques de Palissy, mesurées par PIXE.	217
A.2	Composition (wt%) des glaçures incolores de Palissy.	218
A.3	Composition (wt%) des glaçures miel de Palissy.	218
A.4	Composition (wt%) des glaçures vertes de Palissy.	219
A.5	Composition (wt%) des glaçures bleues de Palissy.	219
A.6	Composition (wt%) des glaçures brunes de Palissy.	220
A.7	Composition (wt%) des glaçures noires de Palissy.	220
A.8	Composition des glaçures pourpres de Palissy.	220
A.9	Composition des glaçures grises de Palissy.	220
C.1	Compositions nominales (mol%) des verres $57\text{SiO}_2-5\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Na}_2\text{O}-(38-x)\text{PbO}$ ($x = 0, 20, 38$) sans colorant, et colorés au fer ou au cuivre, synthétisés pour cette étude.	224

Introduction



AUTHENTIFIER, évaluer l'originalité technique d'une œuvre, comprendre des savoir-faires anciens, mettre en relation divers aspects d'une même création et la replacer dans un contexte culturel global, mettre en parallèle textes anciens et données scientifiques, enfin préserver des collections patrimoniales, c'est ce qui constitue l'essence même de l'activité dans le domaine des sciences du patrimoine. L'étude des céramiques anciennes pose ainsi généralement trois questions auxquelles la physico-chimie des matériaux peut apporter des éléments de réponse : quoi, quand, comment ? De quelles matières est fait l'objet, mais aussi d'où ces matières proviennent-elles ? Ces informations peuvent mettre en évidence une production locale, ou au contraire une exportation, ou encore des voies d'acheminement de matières premières. Quand a-t-il été produit ? Information importante dans un contexte d'authentification d'une œuvre. Et finalement, comment a-t-il été élaboré ? Ce dernier point peut notamment permettre de faire des liens entre différents ateliers de production, établir des transferts technologiques, ou au contraire différencier des productions géographiquement et temporellement proches. Tout cela est approfondi dans le projet "Palissy".

Bernard Palissy (1510 – 1590), est une grande figure de la Renaissance française. Il est à la fois un protestant convaincu, profondément admiratif de la Création divine et un homme de sciences passionné d'expérimentations sur les matériaux et les techniques dans les arts de la terre et du verre. Ses écrits et les œuvres céramiques qu'il a laissés témoignent d'un génie créatif et visionnaire, qui suscite encore aujourd'hui l'admiration. Les "rustiques figulines", ces plats couverts d'animaux, de végétaux, de coquilles, sont emblématiques de la production palysseenne. Ces éléments décoratifs sont moulés sur le vif et couverts de nombreuses glaçures dont les couleurs sont d'une rare authenticité. De nombreux tessons céramiques glaçurés ont été retrouvés dans son atelier parisien des Tuileries, lors de fouilles archéologiques sur le site du Louvre, lié à la construction de la Grande Pyramide. Ces tessons, témoins de l'activité de Palissy dans l'art céramique, de ses succès et de ses échecs, mais surtout de ses nombreuses expérimentations, constituent encore aujourd'hui une mine d'information pour les scientifiques du patrimoine.

Si la base argileuse est importante, la couleur l'est plus encore : pour Palissy, il ne s'agit pas de faire beau, mais de faire vrai. Chaque couleur, au plus près de la réalité, est le fruit d'un patient dosage, d'une recherche souvent bien difficile à suivre par l'analyse de la matière. D'autant que dans ce domaine précis, le céramiste ne livre aucun de ses secrets. Depuis plusieurs années, le matériel découvert lors des fouilles de l'atelier de Palissy a fait l'objet d'analyses chimiques et structurales extrêmement complexes à synthétiser : on trouve effectivement les "ingrédients" cités par Palissy dans ses écrits, mais l'absence de connaissance sur les conditions pyrotechnologiques d'une part, la complexité des mélanges d'autre part et surtout l'impact des éventuelles altérations résultant de près de 500 ans d'enfouissement rendent les données analytiques difficiles à interpréter et ont soulevé de nombreux questionnements. Comment faire cohabiter sur un même plat et faire cuire en une seule fournée (selon les écrits de Palissy) des matériaux aussi différents que des glaçures opaques riches en oxyde d'étain et d'autres transparentes et très plombifères ? Comment Palissy a-t-il forcé ces éléments à vivre une même histoire thermique pour un résultat final sans tressailage, sans « bavures », avec un nappage parfait ? Les premières analyses semblent mettre en évidence d'importantes variations des teneurs en aluminium selon les glaçures sur un même objet. Quelle est son influence ? Et quelle conduite de cuisson Palissy a-t-il utilisée pour aboutir à ce résultat ?

Pour répondre à ces questions, les méthodes analytiques dont disposent les sciences des matériaux sont nombreuses mais sont souvent limitées dans le cas de l'étude d'objets précieux tels que les objets du patrimoine : elles doivent être non-destructives et adaptées à la géométrie de l'objet à l'étude. Impossible, par exemple, de faire entrer un plat en céramique entier dans un microscope électronique à balayage. Néanmoins, les céramiques étant fondamentalement des objets assez fragiles, parfois nous avons la chance de travailler sur des fragments sur lesquels des prélèvements sont réalisables. Toutes les caractérisations deviennent alors possibles. C'est le cas des céramiques de Bernard Palissy, qui rassemblent des œuvres entières, sur lesquelles les caractérisations sont limitées, et les très nombreux fragments céramiques, retrouvés en contexte archéologique, qu'il est beaucoup plus facile d'étudier. Mais pour déterminer et comprendre les procédés d'un artiste, en particulier en ce qui concerne la cuisson des céramiques, la seule analyse d'échantillons archéologiques ne suffit pas. Il est nécessaire de synthétiser des échantillons modèles dont on maîtrise les conditions d'élaboration, notamment la température et le temps de cuisson. La comparaison de ces échantillons répliques aux objets archéologiques permet non seulement d'apporter des éléments de réponse aux questions posées, mais aussi de mieux comprendre la physico-chimie complexe de la fabrication des céramiques. Cette double approche est au centre de nos travaux de thèse et a été également confrontée à l'étude de traités anciens et à l'expérience de céramistes de métier pour étayer nos hypothèses quant à la production palysienne.

Au cours de ces 3 années de thèse, réalisées au sein de l'équipe Physico-Chimie des Matériaux Témoins de l'Histoire réunissant des chercheurs du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France et de l'Institut de Recherche de Chimie Paris, nous avons choisi de focaliser nos investigations sur les glaçures transparentes et colorées au fer. La composition de ce type de glaçure est essentiellement basée sur le système ternaire $\text{PbO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, très peu décrit dans la littérature, auquel est ajouté un colorant : l'oxyde de fer. Ces travaux de thèses étaient donc l'occasion de parfaire les connaissances plus théoriques sur les matrices vitreuses de ce système $\text{PbO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ et sur l'influence du fer sur la coloration et la cristallisation dans ces verres.

Le présent manuscrit est composé de cinq chapitres et de cinq annexes. Les principaux points que nous aborderons dans les différents chapitres sont les suivants.

Dans le Chapitre 1, les méthodes générales d'élaboration des céramiques ainsi qu'un historique de leur évolution sont présentés afin de remettre en contexte le personnage de Bernard Palissy ainsi que son œuvre céramique. Les indices laissés par Palissy quant à la fabrication de ses œuvres dans ses écrits ou découverts lors des fouilles de son atelier parisien sont également présentés.

Dans le Chapitre 2, nous rassemblons les résultats obtenus lors de la caractérisation des céramiques de Palissy au cours de cette thèse et de travaux antérieurs. Ces analyses ont été réalisées à la fois sur des objets entiers et sur des fragments. Elles délivrent à la fois des informations en terme de compositions et de microstructures de la pâte, de la glaçure et de l'interface créée lors de la réaction à haute température entre la pâte et la glaçure liquide.

Dans le Chapitre 3, nous étudions la cristallisation des glaçures transparentes de Palissy colorées au fer en fonction de la température grâce à l'élaboration d'échantillons de glaçures modèles, de composition simplifiée et en l'absence de pâte. Afin de bien comprendre les phénomènes de cristallisation mis en jeu au sein des glaçures, nous avons réalisé les différents traitements thermiques à partir de mélanges d'oxydes et de verres préformés. L'impact de la nature du vecteur de fer, de sa granulométrie, et de sa concentration ont également été étudiées. Ce travail nous a permis d'identifier la succession des phases cristallines susceptibles de se former en fonction des condi-

tions de synthèse et de définir un intervalle de températures restreint pour la cuisson des glaçures palysséennes.

Dans le Chapitre 4, l'interaction entre la pâte et la glaçure au cours de la cuisson a été étudiée en réalisant des reconstitutions de céramiques en nous basant sur l'analyse des œuvres de Palissy. Nous nous sommes particulièrement intéressés au développement des cristaux à l'interface pâte-glaçure, ainsi qu'à l'échange de matière, et notamment d'alumine, entre la pâte et la glaçure au cours de la cuisson. Une première série d'échantillons a été réalisée grâce à la contribution de l'Institut National du Patrimoine et d'une céramiste de métier, Véronique Durey, dans des conditions traditionnelles. Nous avons notamment pu profiter à cette occasion d'une cuisson en four à bois pour élaborer ces échantillons. Cette première série d'expériences nous a permis d'explorer l'impact de nombreux paramètres et de définir les questions méritant d'être approfondies. Ainsi, une seconde série d'échantillons a été préparée au laboratoire, en four électrique, pour étudier plus précisément les paramètres temps de cuisson et composition initiale de la glaçure.

Dans le Chapitre 5, les relations structure-propriétés des verres du système $\text{PbO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, largement utilisé dans la production de céramiques glaçurées, ont été étudiées et plus particulièrement le rôle de l'alumine et l'impact de l'ajout croissant d'alumine sur la structure des verres de silicate de plomb en utilisant une approche multispectroscopique (spectroscopie Raman, diffusion des rayons X, diffusion de neutrons et RMN multinucléaire).

Chapitre 1

De l'art de la céramique à Bernard Palissy



Le terme de céramique vient du grec "*keramikos*" qui signifie "d'argile" et désigne les objets en terre cuite, réalisés donc à partir d'argile. À la fois abondante et facile à travailler de par sa plasticité, elle a été utilisée par l'homme, dès la préhistoire, comme support d'expression artistique et pour réaliser des objets utilitaires. Une fois cuite, de plastique elle devient dure et fragile, mais aussi relativement inerte chimiquement. Ces propriétés en font des objets particulièrement intéressants pour les archéologues. En effet, leur relative inertie chimique leur a permis de traverser les âges sans être drastiquement affectés, contrairement à la plupart des métaux ou aux matières organiques, et de fait les céramiques constituent souvent le matériel le plus abondant mis au jour lors de fouilles archéologiques. De plus, puisqu'elles sont fragiles, peu chères et facile à fabriquer, elles ne sont en général pas réutilisées ou recyclées - comme c'est le cas des métaux, par exemple - et ont ainsi des durées de vie courtes. Elles présentent donc des formes et des aspects qui changent particulièrement rapidement au cours de l'histoire au gré de la mode, des innovations technologiques ou de l'évolution des habitudes culinaires. Ainsi, une fois leur évolution temporelle bien étudiée, les céramiques peuvent servir à dater avec précision les sites sur lesquels elles sont découvertes, en plus de renseigner les archéologues sur les aspects socio-culturels, économiques et techniques. On l'aura compris, la céramique occupe une place particulière dans la démarche archéologique et c'est la raison pour laquelle l'évolution de sa pratique a été et reste toujours l'objet de très nombreuses études.

Au XVI^e siècle, un céramiste français, Bernard Palissy, a profondément marqué les esprits de ses contemporains et des générations de céramistes qui lui ont succédées au cours des siècles suivants. Malgré son importance, et la quantité d'œuvres qui lui sont, souvent à tort, attribuées à travers le monde, nous n'avons que peu d'informations quant à ses procédés de fabrication.

Nous allons présenter, dans un premier temps, une histoire de la céramique centrée sur les innovations technologiques et les procédés de fabrication, en écartant l'évolution des styles qu'il serait vain d'essayer de résumer ici tant ils sont nombreux. Dans un second temps, nous présenterons ce singulier personnage qu'était Bernard Palissy, artiste capital dans l'histoire de la céramique française, ainsi que la particularité de ses œuvres.

1.1 L'art de la céramique

1.1.1 Qu'est-ce qu'une céramique ?

Dans ce chapitre, on traitera des objets en céramique, réalisés à partir d'argile. On distingue trois types d'argiles pour la confection de céramiques : les argiles calcaires contenant entre 6 et 25% de chaux, les argiles siliceuses contenant entre 0 et 6% de chaux, et les argiles kaolinitiques contenant très peu de fondants ou de métaux de transition ce qui la rend très réfractaire et très blanche à la cuisson. L'argile est broyée et on y ajoute de l'eau et un dégraissant¹ pour ajuster sa plasticité et modifier ses propriétés finales (résistance mécanique et résistance aux chocs thermiques). La nature du dégraissant peut être varié ; il peut s'agir de sable, de roche broyée, de terre cuite broyée appelée chamotte, d'os pilé, ou encore de coquillages broyés [1].

Une fois la pâte prête, l'objet doit être façonné. Il existe bien des manières de façonner un objet en terre crue. Il peut simplement être modelé, et pour obtenir des formes régulières, il peut être pilonné dans un moule concave ou moulé sur une forme convexe. Il peut être également façonné en soudant des plaques ou des galettes les unes aux autres grâce à de la barbotine² (façonnage à la plaque) ou encore en soudant des boudins, appelés colombins (façonnage aux colombins). Ces méthodes peuvent bien sûr être combinées pour former l'objet. L'objet peut aussi être tourné grâce à un tour de potier qui permet de monter l'argile grâce à la force centrifuge obtenue par la mise en rotation, à grande vitesse, de l'objet. Le tour peut être actionné à la main, au bâton ou au pied, par le potier lui-même ou par un assistant. Enfin l'objet peut être façonné par coulage d'une barbotine dans un moule en plâtre [1].

Une fois l'objet façonné, il peut être lissé, tournasé³, poli et décoré. Cette étape a lieu lorsque la pièce en terre crue est partiellement sèche et présente la consistance du cuir. Un objet peut être décoré par guillochage⁴ (Fig. 1.1 - à gauche), à la roulette ou par estampage⁵ (Fig. 1.1 - à droite). Pour obtenir des surfaces et des décors réguliers, les potiers peuvent utiliser une tournette. Cet objet ressemble à un tour, mais ne permet pas d'obtenir une force centrifuge suffisante pour monter l'argile. La tournette permet simplement de mettre la pièce en rotation, à faible vitesse, et évite au potier d'avoir à tourner autour de la pièce [1].

Enfin la céramique peut être couverte d'un revêtement pour la décorer et l'étanchéifier. Une première manière de couvrir une céramique est d'utiliser une argile très liquide, qui, selon la cuisson, peut vitrifier (verniss) ou non (engobe). Une seconde, est d'utiliser une glaçure (ou émail) qui peut être transparente ou opaque. Elle est toujours vitrifiée et si elle peut contenir de l'argile dans sa formulation, ce n'est jamais le seul constituant et elle est majoritairement constituée de silice [2]. Enfin la céramique peut être décorée avec une peinture, qui peut être organique ou inorganique. Les peintures organiques sont en général déposées au pinceau sur la céramique cuite encore chaude ou, si la peinture a été déposée à froid, la pièce peut être recuite autour de 100 °C pour fixer la peinture. Les peintures inorganiques peuvent être déposées sous le revêtement avant sa cuisson, ou par-dessus le revêtement après sa cuisson, auquel cas, une étape de cuisson supplémentaire est

1. Le terme dégraissant regroupe tous les éléments non-argileux qui rendent une argile moins grasse, c'est à dire moins plastique, moins collante. Une argile peut être naturellement dégraissée, dans le cas contraire, il appartient au céramiste d'ajouter un dégraissant, souvent du quartz, pour obtenir l'effet escompté.

2. Argile très liquide obtenue en délayant de l'argile dans de l'eau.

3. Reprise de la pièce au tour pour enlever des copeaux d'argiles à l'aide d'un instrument tranchant appelé tournasin. Cela permet notamment de modifier la forme de la pièce.

4. Mise en vibration d'une lame à la surface d'un objet.

5. Impression d'un décor au préalable sculpté dans un poinçon en os ou en bois.



FIGURE 1.1 – Céramique guillochée (©Via Temporis) à gauche et estampée (Atelier Créative Terre) à droite.

nécessaire pour fixer la peinture. Selon la nature de la peinture, la température de cette cuisson supplémentaire peut varier, mais elle a lieu en général à bien plus basse température que celle de cuisson du revêtement [1].

Bien sûr toutes ces diverses méthodes n'ont pas été utilisées en même temps au même endroit. La panoplie des technologies des céramistes a évolué au cours de l'histoire en lien étroit avec l'évolution des fours, les progrès de la chimie et l'évolution de la société elle-même. Nous allons maintenant présenter quelques grandes étapes de cette histoire.

1.1.2 La céramique à travers les âges

Les premiers objets en **terre cuite** connus sont des petites statuettes, mesurant une quinzaine de centimètres, datant du Paléolithique supérieur (29 000 - 22 000 avant J.C.) retrouvées en Europe et au Maghreb. Ces statuettes sont regroupées sous la dénomination de "*Vénus gravettiennes*" et représentent principalement le principe féminin, d'où le terme de "Vénus", ou des animaux (Fig. 1.2). Le terme "gravettien" se rapporte à un faciès culturel du Paléolithique qui tire son nom du site de La Gravette en Dordogne [3].

L'usage de la terre cuite pour réaliser des récipients utilitaires se développe plus tardivement, au Néolithique, en étroit lien avec la sédentarisation. Les plus anciennes **céramiques utilitaires** datent de 20 000 av. J.C. et ont été découvertes en Chine [4]. Dans différentes régions du monde, la céramique utilitaire apparaît de manière indépendante, mais toujours en lien étroit avec la sédentarisation. Au Japon, elle apparaît en 12 000 av. J.C., pendant la période Jomon (Fig. 1.3a); au Proche-Orient en 7000 av. J.C.; en Afrique saharienne en 10 000 av. J.C. [5]; en Amérique du Sud vers 3500 av. J.C. Enfin, en Europe, la Néolithisation ne se développe pas à partir des cultures indigènes mais diffuse progressivement depuis le proche-orient en passant notamment par la Grèce à partir du VI^e millénaire avant J.C. Deux voies de Néolithisation se développent simultanément, l'une par le continent avec la céramique rubanée (Fig. 1.3b) et l'autre par la méditerranée avec les céramiques imprimées (Fig. 1.3d) et Cardiales (Fig. 1.3c) [1].



FIGURE 1.2 – Vénus de Dolni Vestonice (Moravie, République tchèque, 29 000 - 25 000 av. J.C.) (©J. Di Loreto et D. H. Hurlbert, Smithsonian Institution).



(a) Céramique Jomon



(b) Céramique Rubanée



(c) Céramique Cardiale



(d) Céramique Imprimée

FIGURE 1.3 – Céramiques Néolithiques a) National Museum, Tokyo, Japan, b) céramique découverte dans un puit à Altscherbitz (Allemagne), c) céramique découverte dans la grotte de Cacán (Espagne), d) céramique découverte à Portiragues (Hérault, France) (©J. L. Roudil).

Assez vite, la simple utilisation du guillochage et de l'estampage pour réaliser les décors des



FIGURE 1.4 – Céramique de Suse (Iran) couverte d'un engobe blanc et décorée avec de la peinture (4000-3000 av. J.C.) (Musée du Louvre).

pièces céramiques devient insuffisante et les céramistes commencent à utiliser des **engobes** et des **peintures** pour varier les couleurs de leurs céramiques. Ainsi, en Irak, vers 6000 av. J.C., on retrouve des décors peints à base d'ocre⁶ qui confère une coloration rouge orangé à brun noir à ces poteries. En Chine, entre 5000 et 4000 av. J.C., on observe les premiers engobes blancs. Entre 4000 et 3000 av. J.C., les céramistes égyptiens utilisent une engobe rouge et cuisent leurs poteries retournées sur les braises, l'intérieur et la partie haute de l'extérieur de la céramique deviennent alors noirs, tandis que la partie basse de l'extérieur reste rouge. À la même époque, à Suse (Iran), les céramistes façonnent des pièces remarquables, richement décorés à l'aide d'engobes blancs et de peintures en partie vitrifiées (Fig. 1.4) [3, 6].

En Irak, entre 4500 et 4000 av. J.C., on recense la première utilisation de fondants alcalins pour obtenir une **glaçure** vitrifiée [3]. C'est une innovation majeure, puisqu'elle permettra, plus tard, à la fois d'élargir la palette de couleurs utilisées pour décorer les céramiques, d'obtenir des surfaces lisses et brillantes, et d'étanchéifier la vaisselle utilitaire. Cette innovation apparaît néanmoins d'abord sur des objets très proches des céramiques, mais confectionnés à base de stéatite ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) ou de silice et non d'argile et qui sont beaucoup plus poreux que les objets en terre cuite et qui sont appelés "faïences"⁷. On connaît trois méthodes de préparation d'une glaçure sur ces "faïences". La première est la plus évidente, c'est le dépôt d'un mélange vitrifiable à la surface de l'objet. La deuxième méthode consiste à apporter les fondants nécessaires directement dans la pâte de la "céramique". Au cours du séchage de la pièce, les alcalins migrent à la surface par capillarité et forment une couche d'épaisseur variable sur l'objet qui vitrifie au cours de la cuisson, c'est l'efflorescence. Enfin, la troisième et dernière méthode est l'enfouissement d'une "céramique" dans une poudre de quartz, de chlorures et carbonates alcalins, d'hydroxyde de calcium et d'oxyde de

6. Les ocres sont des mélanges d'argile et d'oxydes de fer plus ou moins hydratés. Leur couleur varie du jaune au brun.

7. Le terme *faïence* se rapporte également aux terres cuites à glaçure au plomb opacifiée à l'étain qui peuvent être colorées et décorées (voir plus loin). La pâte, ferrugineuse ou calcaire, du rougeâtre à l'ivoire, est de texture plus ou moins grossière et dissimulée par la glaçure opaque. L'ensemble est cuit entre 900 et 1150 °C [2]. À défaut d'un autre terme, et pour plus de clarté, nous emploierons les guillemets pour désigner ces objets fait de silice ou de stéatite.

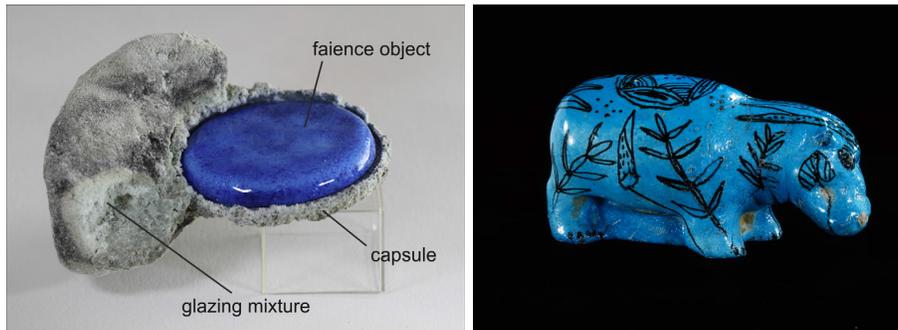


FIGURE 1.5 – "Faïence" glaçurée bleue turquoise reproduite par cémentation par l'équipe de Marin et al. [7], et hippopotame bleu en "faïence" glaçurée avec décors noirs sous-jacents élaboré par efflorescence (Musée du Louvre, ©G. Poncet) (Égypte , 2033-1710 av. J.C.).

cuivre. Au cours de la cuisson, les constituants de la poudre réagissent entre eux et avec l'objet céramique pour former une glaçure bleue turquoise d'épaisseur très homogène sur l'objet et une capsule autour de l'objet, c'est la cémentation (Fig. 1.5) [7, 8]. La glaçure sur terre cuite apparaît, quant à elle, au milieu du deuxième millénaire avant notre ère, en Mésopotamie [9]. La "faïence" et la céramique glaçurée rencontrent un tel succès qu'elles sont utilisées pour décorer des architectures monumentales comme sur le site funéraire de Djeser (Égypte , 2680-2650 av. J.C.) ou encore sur la célèbre porte d'Ishtar (Babylone, Irak, 600-750 av. J.C.) (Fig. 1.6). Ceci témoigne d'une production céramique de qualité à grand échelle [3].



FIGURE 1.6 – Panneau de "faïence" de la tombe de Djeser (Metropolitan Museum of Art, New York) et Porte d'Ishtar en céramique glaçurée (Pergamonmuseum, Berlin).

Entre 3500 et 3000 av. J.C., **le tour** rapide est inventé (Uruk, Irak et Suse, Iran), qui permet de réaliser des poteries plus régulières et plus rapidement. Il est actionné à la main, par le potier lui-même ou par un assistant et permet d'atteindre des vitesses de l'ordre de 100 tours par minute. L'apparition d'un volant actionné par le pied du potier est plus tardive [3].

Dans le monde grec, l'essor de la céramique a lieu entre 900 et 700 av. J.C.. La céramique à **verniss** noir est emblématique de cette production. Une fine couche d'argile, riche en oxyde de fer



FIGURE 1.7 – Céramiques attique à figures rouges (440-435 av. J.C., Musée du Louvre), à gauche et sigillées (Époque gallo-romaine, Musée de la Cour d'Or, Metz), à droite.

et contenant de la potasse qui vitrifie à haute température recouvre ces céramiques. Les céramistes grecs font preuve d'une grande maîtrise dans la réalisation de ces pièces qui nécessitent une cuisson qui fait se succéder une atmosphère oxydante d'abord, puis réductrice à haute température, et à nouveau oxydante au cours du refroidissement. Des zones laissées nues, sans vernis noir, font apparaître des dessins en mettant à profit le contraste entre le vernis devenu noir et la pâte sous-jacente restée rouge⁸ et donnent lieu à des techniques spécifiques : les figures noires (Corinthe, 680 av. J.C.), puis les figures rouges (530-480 av. J.C.) (Fig. 1.7 - à gauche). Cette production céramique est exportée à travers toute la Méditerranée. Dans le monde romain (Ier siècle av. J.C. - IIe siècle ap. J.C.), les terres cuites sigillées, caractérisées par leur vernis rouge (cuisson oxydante) et par la présence de la signature de l'artiste, "*sigillum*" en latin, qui leur a donné leur nom, sont produites en masse et exportées dans tout l'empire (Fig. 1.7 - à droite) [11]. La production céramique en Gaule romaine sera largement influencée par cette production. En Chine également, durant la même période, la production céramique a atteint l'échelle "industrielle", comme en témoigne le mausolée du premier empereur Qin Shi Huangdi (207 av. J.C.) gardé par plus de 7 000 guerriers et chevaux grandeur nature, en terre cuite (Fig. 1.8) [3].

Les premiers grès⁹, céramiques cuites à haute température et naturellement étanches, apparaissent en Chine, au IVe siècle av. J.C.. Ils sont alors revêtus d'un émail jaune verdâtre appelé proto-céladon, et dont la technique sera perfectionnée un peu plus tard (250-500 ap. J.C.) pour donner l'émail céladon à proprement parler (Fig. 1.9)[3]. La couleur de cet émail est due à des ions Fe^{2+} dispersés dans le verre, caractéristique d'une cuisson en atmosphère réductrice, et son opalescence est due à de nombreuses bulles [12]. En Europe, l'apparition du grès est beaucoup plus tardive, d'abord en Allemagne, en Rhénanie du Nord, dans la première moitié du XVe siècle, puis en France, dans le Beauvaisis, à la fin du XVe siècle [3].

Au Ier siècle av. J.C., une nouvelle innovation technologique majeure fait son apparition : la **glaçure plombifère**, qui utilise non plus des oxydes alcalins mais de l'oxyde de plomb comme

8. Lors de la cuisson, l'étape réductrice provoque la réduction partielle du fer contenu dans le vernis et la pâte et la formation d'hercynite $FeAl_2O_4$ qui leur donne une couleur noire. Lors du refroidissement, le vernis vitrifie et reste noir car l'oxygène ne peut plus y diffuser. L'équilibre rédox du vernis correspond donc à l'étape réductrice. En revanche, la pâte restée poreuse (la température de cuisson n'est pas assez haute pour provoquer sa vitrification) est sensible à l'atmosphère oxydante au cours du refroidissement et redevient rouge à cause de la formation d'hématite Fe_2O_3 [10].

9. Les grès sont des céramiques riches en silice, cuites à plus de 1150 °C et sont partiellement vitrifiées. Ils peuvent être recouverts d'une glaçure, souvent transparente [2].

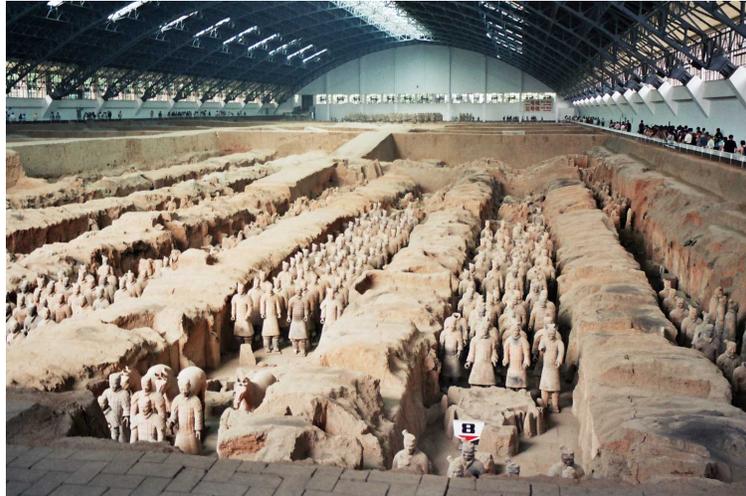


FIGURE 1.8 – Armée en terre cuite du premier empereur Qin Shi Huangdi (207 av. J.C.) (Emperor Qinshihuang's Mausoleum Site Museum).



FIGURE 1.9 – Grès à émail céladon (III^e siècle, province du Zhejiang, Musée Guimet).



FIGURE 1.10 – Bénitier en terre cuite avec glaçure plombifère (XIIIe siècle, Musée de la céramique d'Andenne, France).

fondant. Celle-ci a lieu conjointement dans le monde gréco-romain et en Chine. Les glaçures plombifères présentent de nombreux avantages par rapport aux glaçures alcalines dont il était question jusqu'à présent dans ce chapitre, que nous détaillons dans le paragraphe suivant. En France, son utilisation disparaît à l'époque mérovingienne (481-751) puis réapparaît à l'époque carolingienne (751-987) et perdure. Elle est particulièrement à l'honneur en Île-de-France au cours des XIVe et XVe siècles (Fig. 1.10) [3].

En Chine, l'utilisation d'argile kaolinitique très réfractaire pour réaliser des céramiques dures et blanches sans revêtement est recensée depuis 1300-1050 av. J.C., mais c'est au VIe siècle ap. J.C., à l'époque Sui, que les premières **porcelaines**¹⁰ blanches véritables sont produites dans les fours de Xing. Elles sont alors recouvertes d'une glaçure à base de feldspaths, la plus ancienne jamais utilisée. Ces céramiques nécessitent une cuisson à environ 1360 °C. L'Europe découvre la porcelaine chinoise par le biais du Livre des merveilles de Marco Polo (1298). Les céramistes européens cherchent alors à imiter ces porcelaines chinoises. Les céramistes florentins entre 1575 et 1587 parviennent à obtenir une porcelaine tendre (rayée par l'acier) imitant la porcelaine dure (résistante à l'acier) chinoise en mélangeant de la marne¹¹ blanche avec de la craie et de la fritte (mélange vitrifié de silice et de fondants alcalins), appelée "porcelaine de Médicis". Au XVIIe siècle, la compagnie néerlandaise des Indes orientales importe les porcelaines de Chine en Europe. Mais, en 1647, des conflits politiques chinois poussent la compagnie à se tourner vers le Japon qui réalise des porcelaines dures depuis 1616, grâce à la découverte de gisements de kaolin. Les céramistes de Delft, en Hollande (1660-1700), produisent aussi des faïences¹² imitant la porcelaine chinoise pour palier la fermeture du marché chinois. Il faudra néanmoins attendre 1709-1710 pour que la production de porcelaine dure européenne apparaisse en Saxe, grâce à l'alchimiste Böttger. En France, la production de porcelaine dure démarre à la manufacture de Sèvres avec la découverte du gisement de kaolin de Saint-Yrieix

10. La porcelaine est un type de céramique réalisée à partir de kaolin et cuite à haute température ce qui provoque sa vitrification. Les pores présentes initialement dans l'argile sont fermées et les porcelaines sont donc étanches.

11. La marne est une roche sédimentaire constituée d'argile de calcite (35-65% CaCO₃).

12. Ici, sans guillemets, le terme se rapporte aux céramiques revêtues d'une glaçure plombifère opacifiée par la présence d'oxyde d'étain.



FIGURE 1.11 – Porcelaine chinoise (XI-XIIe siècle, Musée Guimet).

dans le Limousin en 1768 [3].

Les céramistes, toujours à la recherche de nouvelles esthétiques, continuent d'inventer des nouvelles glaçures et combinent différentes techniques pour élaborer des céramiques aux décors toujours plus complexes. On cite par exemple, l'**émail stannifère**, émail rendu blanc et opaque du fait de la présence de cassitérite (SnO_2), apparaît en Iran et en Irak au VIII-IXe siècle [13]. Ces céramiques sont également décorées par des inscriptions arabes ou des motifs végétaux peints en bleu de cobalt ou en vert de cuivre, décors qui supportent la température de cuisson de la pâte et de son émail et peuvent donc être cuits en même temps. Cette innovation atteint le Sud de l'Europe (Sud de la France, Italie et Espagne) entre le XIe et le XIVe siècle. Un peu plus tard, entre le IXe et le XIIe siècle, toujours en Iran et en Irak, les céramistes inventent les **décors lustrés** à reflets métalliques. Technique nécessitant une troisième cuisson autour de 750°C , c'est à dire à température plus faible que celle de la cuisson de l'émail autour de 900°C . Le lustre est produit grâce à des oxydes d'argent et de cuivre mélangés à de l'ocre et du vinaigre. Grâce à une maîtrise de l'atmosphère du four (oxydation puis réduction) une fine couche métallique se forme sur l'émail, lors de la cuisson [14]. Au XIVe siècle, en combinant l'utilisation du cobalt pour réaliser des décors sous glaçure, le lustre métallique et la dorure, les céramistes en Iran et en Espagne produisent des céramiques emblématiques de l'art islamique et hispano-mauresque. En Chine, entre le Xe et le XIIe siècle, pendant l'âge d'or de la céramique, une céramique à couverture noire unie et à reflets iridescents dus à l'organisation périodique de microcristaux d' $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, appelée céramique Tenmoku, est produite [15]. Les potiers ottomans d'Iznik, à la fin du XVe siècle, utilisent un engobe très fin avec des décors peints et une glaçure transparente pour produire des céramiques très réputées. En Italie, la faïence connaît son apogée au XVIe siècle, où les centres producteurs se multiplient et réalisent des céramiques, appelées majoliques, richement décorées par des émaux stannifères et des glaçures plombifères et représentant souvent des scènes mythologiques.

En Europe, le XVIIIe siècle voit la création de grandes **manufactures** (Sèvres, Meissen, Berlin, Vienne ...) qui dirigent la production et le commerce de céramiques. Au XIXe siècle, l'engouement européen pour la porcelaine chinoise s'étiolle. Le goût retourne à la faïence sous l'influence des expositions universelles qui se multiplient. Les innovations se multiplient et le style évolue très vite



(a) Céramique islamique

(b) Céramique hispano-mauresque

(c) Céramique Tenmoku



(d) Céramique Iznik



(e) Majolique italienne

FIGURE 1.12 – Exemples de diverses céramiques. a) 1440, Damas, Syrie, (Musée du Louvre, ©H. Dubois), b) XVIe siècle, Espagne (Musée des Beaux-Arts, Lyon), b) XIIIe siècle, Chine (Fujita Museum, Osaka, Japon), d) XVIe siècle, Turquie (Petit Palais, Paris), e) 1565-1580, Urbino, Italie (Musée des Beaux-Arts de Lyon).

et sous des formes très variées. Le système des manufactures s'essouffle au cours du XXe siècle où la tendance revient aux artistes indépendants.

1.1.3 Glaçures plombifères

Les glaçures plombifères stricto sensu sont des composés vitreux à base de silice, qui contiennent typiquement des teneurs en oxyde de plomb entre 50 et 60 wt%, des teneurs en alumine entre 2 et 7 wt% et des teneurs très faibles en alcalins (moins de 2 wt% ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$)). Elles présentent de nombreux avantages par rapport aux glaçures alcalines, raisons pour lesquelles, une fois inventées, elles se sont si vite répandues et ont été majoritairement employées pendant longtemps dans la production céramique.

Elles sont d'abord plus simples à préparer. En effet, contrairement aux sels alcalins, qui sont très solubles dans l'eau, les précurseurs de plomb ne le sont pas. Il est donc possible de disperser les matières premières directement dans l'eau et la glaçure est prête à l'emploi, contrairement aux glaçures alcalines qui nécessitent forcément de réaliser une fritte au préalable. Ces dernières sont donc également plus longues à préparer et plus onéreuses. De plus, même sous forme de fritte, dès leur immersion dans l'eau, une partie des alcalins contenus dans le matériau sont lixiviés et provoquent la floculation de la suspension, ce qui rend l'application difficile. Ces alcalins en solution sont également absorbés par la pâte lors du dépôt et efflorescent à la surface au cours du séchage, réduisant l'adhérence de la glaçure sur le corps argileux. Ces difficultés liées aux glaçures alcalines peuvent être résolues par l'ajout d'additifs dans la suspension, en général de la gomme ou de l'argile. Ces problèmes n'apparaissant jamais pour les glaçures plombifères, celles-ci sont en général considérées plus simples d'emploi.

Les glaçures plombifères sont également des systèmes vitreux dont la viscosité évolue plus lentement avec la température, ce qui facilite le travail du potier qui profite alors d'une fenêtre de températures plus étendue pour permettre la maturation de la glaçure : la viscosité doit être assez basse pour permettre l'évacuation des bulles et assez élevée pour que la glaçure ne coule pas du support. Tite et al. [16] considèrent une viscosité idéale pour la maturation d'une glaçure de 10^3 Pa s ¹³. De plus, le liquide formé pour une glaçure plombifère possède une tension de surface (230 mJ m^{-2}) plus faible que celle d'un liquide formé par une glaçure alcaline (280 mJ m^{-2}) [16]. Ceci conduit à un meilleur mouillage et diminue les risques d'apparitions de zones non glaçurées laissant apparaître le corps argileux.

Un autre paramètre important à prendre en compte est la dilatation thermique de la glaçure. Si celle-ci est supérieure à celle de la pâte, la glaçure finale est en tension, ce qui provoque en général des craquelures. Si elle est inférieure, la glaçure est en compression, ce qui est préférable, car les verres résistent mieux à la compression qu'à la tension, néanmoins si la différence de dilatation thermique est trop grande, on peut voir apparaître des écailles de glaçures qui se détachent du corps argileux. Tite et al. [16] considèrent la situation idéale lorsque la glaçure présente une dilatation thermique 5 à 15% plus faible que la pâte. Les glaçures plombifères ont des coefficients de dilatation thermique plus faibles ($5-7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) que les alcalines ($9-10 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), et donc plus proches voire inférieures aux coefficients de dilatation thermique des pâtes ($3-5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) [16]. Ceci rend les glaçures plombifères moins sujettes à la formation de craquelures provoquées par la différence de dilatation thermique entre la glaçure et la pâte au cours du refroidissement.

13. Les auteurs ont réalisés des calculs et des expériences pour déterminer la température correspondante à cette valeur de viscosité. Ces températures correspondant aux domaines de travail des céramistes modernes, ils en ont conclu que cette viscosité était la plus adéquate [16].

Par ailleurs, le plomb ayant une densité électronique élevée et une forte polarisabilité, les glaçures plombifères ont un indice de réfraction plus élevé que celui des glaçures alcalines, ce qui a pour effet de les rendre plus brillantes, trait esthétique souvent recherché pour les glaçures transparentes.

Il est intéressant de noter que de façon générale, l'oxyde de plomb dans les verres n'est que rarement utilisé. Il n'est employé que dans certaines cultures à certains époques, et son emploi correspond donc à des productions très particulières. On ne parle ici que des verres translucides, les verres opaques pouvant contenir du plomb provenant des opacifiants ou du mode de fabrication de ces opacifiants, et non pas ajouté délibérément pour ses propriétés. Le plomb est introduit dans nos contrées à la fin de l'époque carolingienne (751-987) et on en trouve une production en Europe du Nord, et surtout en Allemagne. Il apparaît qu'au Moyen-Âge, l'utilisation du plomb dans les verres correspond à une minorité de la production verrière et essentiellement constitué d'objets verts et jaunes. Ces verres sont potassiques mais aussi parfois sodiques et riches en oxyde de plomb (45-70 wt%). L'oxyde de plomb dans les verres ne devient largement utilisé qu'à partir de la fin du XVIIe siècle sous l'influence de Georges Ravenscroft (1632 - 1683), pour la fabrication du cristal (≥ 24 wt% PbO), dans divers pays d'Europe [17]. La légende veut que les verriers anglais de l'époque auraient reçus l'obligation de diminuer leur consommation de bois, afin qu'un maximum de bois soit alloué à la production de vaisseaux de guerre dans le but de conserver la suprématie britannique en mer. Ils se tournèrent donc vers d'autres combustibles et notamment le charbon pour palier la pénurie de bois. Le charbon ne convenait cependant pas à la fabrication du verre "classique", auquel il donnait une coloration brunâtre et des expérimentations eurent lieu pour pouvoir produire du verre avec du charbon. La solution fut trouvée, grâce à Georges Ravenscroft, qui eut l'idée d'utiliser de l'oxyde de plomb comme fondant. L'éclat et la sonorité des verres ainsi produits ne tardèrent à être remarqués et continuent d'être appréciés encore aujourd'hui.

Dans le cas des émaux sur métal, la première utilisation du plomb date de 1530, à Limoges, dont une partie de la production contient jusqu'à 25 wt% d'oxyde de plomb. Son utilisation croît ensuite jusqu'à devenir systématique à la fin du XVIIIe siècle [17].

1.2 Bernard Palissy : un maître céramiste de la Renaissance

1.2.1 Le libre penseur

Bernard Palissy est né aux alentours d'Agen en 1510 (Fig. 1.13). À ses débuts, il travaille en tant que peintre-verrier, puis devient géomètre arpenteur en Saintonge, activités peu lucratives. Il observe alors, avec un œil éclairé, les merveilles de la nature, les pratiques agricoles, les marais salants. En 1539, installé à Saintes en Charente-Maritime, il se consacre à sa nouvelle passion, dont il espère pouvoir vivre : la céramique. Cette reconversion, provoquée dit-on par la découverte d'une coupe majolique provenant d'Italie, l'entraîne dans une incroyable quête : percer le secret de l'émail blanc.

"il me fut monsté une coupe de terre, tournée & esmaillée d'une telle beauté que deslors j'entray en dispute avec ma propre pensée, en me rememorant plusieurs propos, qu'aucuns m'avoient tenus en se moquant de moy, lors que je peindois les images. Or voyant que l'on commençoit à les delaisser au pays de mon habitation, aussi que la vitrerie n'avoit pas grand requeste, je vay penser que si j'avois trouvé l'invention de faire des esmaux que je pouois faire des vaisseaux de terre & autre chose de belle ordonnance" (Palissy, Discours Admirables)



FIGURE 1.13 – Portrait et sculpture en bronze par Louis-Ernest Barrias (Musée National de la Céramique, Sèvres) datant tous deux du XIXe siècle à l'effigie de Bernard Palissy.

Après de longues années de recherche, dont Palissy livre un récit poignant dans ses Discours Admirables [18], il parvient enfin à réaliser l'émail blanc dont il rêvait, à partir duquel il développe sa technique céramique. Au commencement de cette nouvelle carrière de céramiste, Palissy gagne sa vie essentiellement en tant que portraitiste, activité dont il ne retire aucune satisfaction intellectuelle,

mais plus tard c'est son émail blanc, et surtout ses *rustiques figulines* qui feront sa renommée. En Saintonge, la qualité de ses céramiques est remarquée par le connétable Anne de Montmorency, qui lui commande une grotte rustique pour son jardin du château d'Écouen, non loin de Paris, et le fait ainsi entrer à la cour. En 1555, il offre au roi Henri II des bassins rustiques et s'attire ainsi ses faveurs. En 1565, c'est au tour de Catherine de Médicis, alors veuve du roi Henri II, de commander à Palissy une grotte rustique pour le jardin des Tuileries. Pour honorer sa commande, le céramiste installe son atelier aux Tuileries avec ses deux fils, Mathurin et Nicolas. Hélas, hormis des fragments de briques, de moules en plâtre et de céramiques glaçurées, aucun des vestiges trouvés au château d'Écouen ou aux Tuileries ne laisse envisager qu'un des deux projets de grotte rustiques n'ait été achevé.

En 1572, Palissy, protestant reconnu, craint pour sa vie et il quitte Paris sous la protection de Catherine de Médicis pour fuir à Sedan et échappe ainsi aux massacres de la Saint Barthélemy. Il y poursuit son activité de céramiste jusqu'en 1574, date à laquelle il retourne à Paris, où il n'exercera plus son art et se consacrera à ses leçons dont il rassemble les enseignements dans un livre sous le titre de *"Discours Admirables"*. Finalement, Palissy est arrêté une première fois pour hérésie en 1586 puis est repris deux ans plus tard. Il meurt à la Bastille en 1590, "de faim, de froid et de mauvais traitements"[19].

Palissy proclame dans ses œuvres son indépendance par rapport aux anciennes doctrines et prône une interprétation des faits par l'observation et l'expérience plutôt qu'à l'aune des théories scientifiques établies [18, 20]. Ainsi il fournit des explications à de nombreux phénomènes naturels. Son approche, originale pour l'époque, et ses théories, basées sur un sens aigu de l'observation, ont conquis de nombreux scientifiques du XVIIIe et du XIXe siècle comme Jussieu, Cuvier ou encore Buffon, qui voient en lui "le père de la géologie" et "l'un des créateurs de l'agriculture moderne". Balzac, Lamartine et d'autres auteurs lui rendent hommage dans leurs ouvrages.

"Un des plus grands hommes de la France, car il ne fut pas seulement l'inventeur des émaux, il fut aussi le glorieux précurseur de Buffon, de Cuvier, il trouva la géologie avant eux, ce naïf bonhomme ! Bernard de Palissy souffrait la passion des chercheurs de secrets, mais il voyait sa femme, ses enfants et tout un faubourg contre lui." (Balzac, Illusions perdues)

L'école de la République s'empare également du personnage : artiste et savant désintéressé persévérant dans son labeur contre tous les obstacles puis qui trouve la mort suite aux persécutions de l'Église et figure à ce titre aux côtés de Galilée et de Descartes dans les manuels scolaires (Fig. 1.14) [21].

1.2.2 Le céramiste

Découvertes Archéologiques

De nombreuses fouilles archéologiques ont eu lieu sur le site du Louvre et ont permis de mettre au jour un matériel conséquent lié à la production de céramiques par Bernard Palissy dans son atelier aux Tuileries. Des pièces de monnaies présentes sur le site ont permis de dater l'activité de l'atelier entre 1565 et 1590. En 1865, des travaux sur le site du Louvre ont révélé trois fours dont un four de potier attribué à Bernard Palissy, en raison de la découverte de grands fragments de moules d'animaux et de plantes manifestement moulés sur-le-vif et qui auraient été fabriqués par Palissy. En 1878, d'autres travaux ont mis au jour un four dans lequel étaient stockés de nombreux

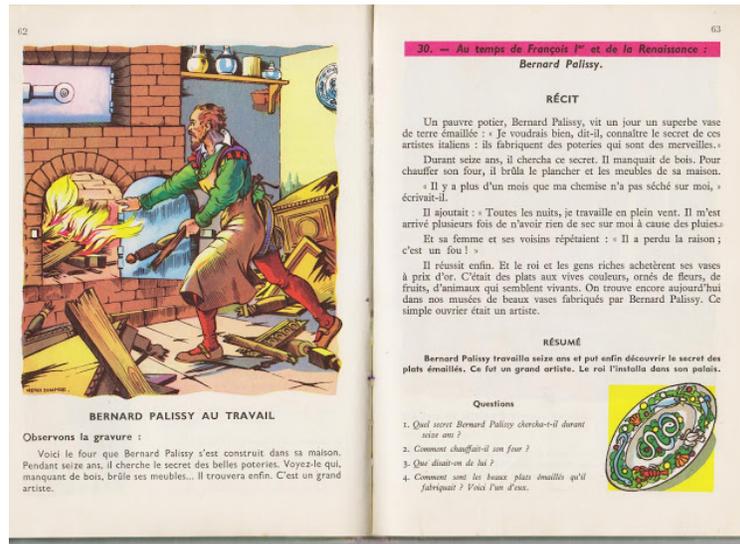


FIGURE 1.14 – Illustration de Bernard Palissy brûlant ses meubles. Notre Premier Livre d'Histoire, Bernard et Redon, ed. Nathan (1951).

fragments céramiques et de grands moules en plâtre. En 1984, une mission archéologique est mise sur pied dans le cadre du projet de la construction de la Grand Pyramide (Fig. 1.15). À cette occasion, l'atelier de Palissy aux Tuileries est clairement identifié, et de nombreux vestiges liés à la production de céramiques sont découverts : d'une part des fragments céramiques de vaisselles et d'éléments architecturaux et d'autre part du matériel ayant servi à leur production (moules, albarelles, gazettes, frites, ...) [22]. La découverte de certains moules est de première importance, puisqu'elle a permis d'identifier, de part leurs correspondance, certaines œuvres de Palissy comme étant authentiques, notamment les bassins rustiques exposés au Musée du Louvre et au Musée des Beaux-Arts de Lyon.

Les rustiques figulines

Les objets céramiques regroupés sous le terme de "*rustiques figulines*" sont des plats, des vases, ou encore des éléments architecturaux, probablement destinés à la construction de grottes rustiques. Ces objets sont émaillés avec des glaçures plombifères et richement ornés d'éléments présents dans la nature, tels que des petits animaux (reptiles, poissons ...), des coquillages, ou des végétaux (Fig. 1.16). Cette production originale, à visée purement décorative, est le fruit de l'observation minutieuse de la nature qui caractérise Palissy, et de sa volonté de l'imiter au plus près. Le terme de "*rustique figuline*" vient du mot latin "*figulina*", désignant la poterie, et du mot "*rustique*", qui caractérise la présence d'éléments naturels sur ces pièces. Bernard Palissy, alors qu'il était encore à Saintes, a mis au point un procédé de fabrication permettant la production de tels objets. Son but étant de représenter la nature de la manière la plus authentique possible, sans la magnifier ou l'amoinrir, il a dû développer des techniques très particulières.



FIGURE 1.15 – Fouilles sur le site du Palais du Louvre, liées à la construction de la Grande Pyramide (1984-2003) (©D. Gliksman, Inrap).



FIGURE 1.16 – Plats rustiques fabriqués par Palissy et exposés respectivement au Musée du Louvre et au Musée des Beaux-Arts de Lyon (©P. Starosta).

D'abord, il utilise le moulage sur le vif, qui consiste à utiliser des animaux tout juste morts ou des plantes pour réaliser des moules en plâtres. Ces moules permettent ensuite de tirer des positifs en terre cuite qui lui servent de modèles pour produire des moules en terre cuite. Ces moules en terre cuite lui permettant de réaliser les différents éléments de décors présents sur les rustiques figulines (Fig. 1.17). Cette technique lui permet d'obtenir des animaux et des plantes en terre cuite d'une très grande précision et bien sûr très réalistes. Pour parfaire ce réalisme, Palissy cherche également à donner à ses animaux, végétaux et coquillages, leur couleur naturelle. Pour atteindre cet objectif, il utilise des glaçures plombifères savamment élaborées et joue avec leur transparence et la couleur de la pâte sous-jacente pour obtenir les couleurs désirées. Ses écrits : "*Sans avoir esgard que je n'avais nulle connaissance des terres argileuses, je me mis à chercher, comme un homme qui taste en ténèbres*" [18], et les nombreuses albarelles, petits récipients cylindriques en terre cuite que Palissy utilisait pour réaliser des essais de glaçures, découvertes dans son atelier (Fig. 1.18) témoignent d'une grande activité de recherche sur ces glaçures. De plus, il semble que l'épaisseur

de la glaçure joue un rôle important dans le rendu final de la pièce (Fig. 1.19).



FIGURE 1.17 – Moules en terre cuite d'une grenouille et d'un serpent entourés de coquillages (Musée National de la Renaissance, Écouen)(©P. Starosta).



FIGURE 1.18 – Albarelles glaçurées découvertes dans l'atelier de Palissy lors des fouilles des Tuileries (1983-1986) (Musée National de la Renaissance, Écouen)(©D. Bagault).

Par ailleurs, pour produire de tels objets, Palissy a dû surmonter un verrou technologique énorme. En effet, l'utilisation d'une dizaine de glaçures de couleurs différentes, et donc de différentes compositions, ayant chacune un comportement spécifique lors de la cuisson (viscosité, température de liquidus, ...), sur un même objet semble impossible à réaliser en une seule cuisson. Pourtant Palissy, à force d'acharnement et de très nombreuses expérimentations a réussi à adapter les compositions de ses glaçures de sorte à palier ce problème. Il témoigne, dans ses écrits, des grandes difficultés rencontrées avant d'obtenir une parfaite "rustique figuline" :

"Quand j'eus inventé le moyen de faire des pièces rustiques, je fus en plus grande peine & en plus d'ennuy qu'aparavant. Car ayant fait un certain nombre de bassins rustiques & les ayant fait cuire, mes esmaux se trouvoient les uns beaux et bien fonduz, autres mal fonduz, autres estoyent bruslez, à cause qu'ils estoyent composez de diverses matieres qui estoyent fusibles à divers degrez, le verd des lezards estoit bruslé premier que la couleur des serpens fut fondue, aussi la couleur des serpens, escrevices, tortues et cancre, estoit fondue au paravant que le blanc eut reçu aucune beauté. Toutes ces fautes m'ont causé un tel labeur & tristesse d'esprit, qu'au paravant que j'aye eu rendu mes esmaux fusibles à un mesme degre de feu." (Palissy, Discours admirables)



FIGURE 1.19 – Tortue et grenouille servant d'ornement à un plat rustique réalisé par Palissy (Musée du Louvre).

Quelles sont ces compositions et quel est le traitement thermique employé par Palissy pour parvenir à ses fins? Ce sont des questions primordiales pour la compréhension de l'œuvre de ce maître céramiste de la Renaissance et constituent le principal objectif de notre travail de thèse.

Les terres-mêlées

Les "*terres-mêlées*" sont une autre part emblématique de la production palisséenne. Dans un même souci de représentation des beautés de la nature, Palissy a cherché à reproduire l'aspect du jaspé et du marbre, en mélangeant des argiles de différentes couleurs (Fig. 1.20). Ces pièces sont toujours recouvertes d'une glaçure transparente pour laisser apparaître ce jeu de couleurs, et Palissy joue subtilement avec la couleur de la glaçure pour obtenir des résultats variés. Là encore, Palissy témoigne de sa grande maîtrise de l'art céramique puisque la cohésion des différentes pâtes est parfaite : aucune fissure n'est observée aux interfaces entre deux pâtes. Pour obtenir cette cohésion, Palissy a dû faire en sorte, que ses différentes pâtes aient des dilatations thermiques très proches pour éviter la formation de défauts lors de la cuisson. A-t-il utilisé une seule et même pâte, à laquelle il ajoutait différents colorants, ou a-t-il ajusté les propriétés de différentes pâtes, par exemple par l'ajout de dégraissant? Et encore une fois, quel traitement thermique Palissy a-t-il employé pour réaliser ces œuvres¹⁴?

Des secrets bien gardés

Bien sûr aucune de ces questions sur ses méthodes de fabrication ne trouve réponse à la lecture de ses nombreux écrits. Palissy se refuse à donner les secrets de ses techniques de production de ses

14. En parallèle de cette thèse, des travaux sont en cours au laboratoire, menés principalement par Gilles Wallez et Yvan Coquinot, pour répondre à ces questions sur les pâtes des céramiques de Palissy [23].



FIGURE 1.20 – Fragment de carreau marbré en "terre-mêlées" glaçuré retrouvé dans l'atelier Parisien de Palissy lors des fouilles des Tuileries (1983-1986) (Musée National de la Renaissance, Écouen)(©P. Starosta).

céramiques glaçurées, dont la maîtrise lui a tant coûté. Il explique :

"Je scay bien qu'il ny a gens au monde qui facent bon marché des secrets & des arts, sinon ceux ausquels ils ne coustent gueres : mais ceux qui les ont pratiquez a frands frais & labeures ne les donnent ainsi legerement." (Palissy, Discours admirables)

Pour la préparation de ses glaçures, il n'a donc laissé que très peu d'information. Il mentionne tout au plus, au détour d'une phrase, la liste des ingrédients qu'il emploie pour confectionner ses glaçures :

"Les esmaux dequoy je fais ma besogne, sont faits d'estaing, de plomb, de fer, d'acier, d'antimoine, de saphre, de cuivre, d'arène, de salicort, de cendre gravelée, de litharge, de pierre de Périgord. Voilà les propres matières desquelles je fais mes esmaux." (Palissy, Discours admirables)

Le saphre est un produit de calcination d'un mélange d'oxyde impur de cobalt et de silicium et est utilisé dans l'industrie verrière pour obtenir des colorations bleues. L'arène fait référence au sable, le salicort est de la cendre de salicorne, plante que l'on trouve en bord de mer et dont les cendres sont riches en sodium, la cendre gravelée est le produit de calcination de la lie de vin et est riche en potassium. La litharge est l'oxyde de plomb PbO. Enfin, la pierre de Périgord désigne un minerai de manganèse. Par ailleurs, Palissy mentionne l'utilisation de métaux, mais ne précise pas le traitement qu'il leur fait subir. Tout au plus, il évoque le broyage et la calcination de ces matières premières :

"Après que par plusieurs jours je me fus lassé a piler & calciner mes matières, il me les convient broyer sans aucunes aide a un moulin a bras, auquel falloit ordinairement deux puissans hommes pour le virer." (Palissy, Discours admirables)

Quant aux proportions de ces différentes matières premières, Palissy se refuse à les livrer, et s'en défend :

"Les fautes que j'ay faites en mettant mes esmaux en dozes m'ont plus appris que non pas les choses qui se sont bien trouvées : parquoy je suis d'avis que tu travailles pour chercher laditte doze, aussi bien que j'ay fait, autrement tu aurois trop bon marché de la science, et peut-estre que ce seroit la cause de te la faire mepriser" (Palissy, Discours admirables)

Nous n'avons également que peu d'indication sur le traitement thermique employé. Et pour cause, aucune échelle de température n'avait alors été inventée et encore moins les dispositifs pour la mesurer. Néanmoins, la température semble être un point crucial de la production palysséenne. En effet, Palissy mentionne que pour la cuisson de ses glaçures, *"les fours desdits potiers n'estoit assez chaut"* et qu'il a dû se tourner vers les verriers qui travaillaient à plus haute température grâce à des fourneaux alimentés par *"deux gueules"*, architecture dont Palissy s'est inspiré par la suite [22]. Par ailleurs, Palissy laisse entendre, qu'il pratiquait une double cuisson, c'est à dire une première cuisson pour l'objet en terre, puis une seconde pour les glaçures :

"Je fis cuire ma besongne qui estoit de terre de Poitou parmy celle de terre de Xaintonge, qui me causa une grande perte : d'autant que la besongne de terre de Xaintonge estant assez cuitte, je pensois que l'autre le seroit aussi : mais lors que je vins à esmaller mes vaisseaux, iceux sentant l'humidité, ce fut une risée mal plaisante pour moy : parce qu'autant de pieces que lon esmailloit vindrent à se dissoudre & tomber par pieces, comme ferait une pierre de chaux trempée dedens l'eau, & toutefois les vaisseaux de la terre de Xaintonge estoient cuits dans le mesme four, & d'un mesme degré de chaleur, & en mesme heure que les susdits, & se portoyent fort bien. Voila comment un homme qui besongne de l'art de terre, est tousjours apprentif à cause des natures inconnuës & diversitez des terres." (Palissy, Discours admirables)

Enfin, Palissy ne précise pas vraiment la durée de ses cuissons, mais nous donne une indication sur la durée du refroidissement, qu'il a pu utiliser :

"Ainsi connoissant que mon fourneau estoit assez chaut je le laissay refroidir jusques au lendemain (...) qui fut cause que plusieurs accoururent des le matin quand je commençois a desenfournier." (Palissy, Discours admirables)

Les indices laissés par Palissy sont ténus et ne permettent pas de définir avec précision ses procédés de fabrication. Pour autant, cela n'a pas empêché de nombreux céramistes, émerveillés par les prouesses de ce laborieux personnage, de s'inspirer, voire de tenter de reproduire, ses œuvres.

Les suiveurs de Palissy

Le style rustique de Bernard Palissy a eu un certain succès de son vivant, et même après sa mort. Ses réalisations ont ainsi été copiées dès la fin du XVIe siècle dans des ateliers dont on a supposé qu'ils étaient de Fontainebleau et du Pré d'Auge en Normandie [24], mais ces assertions sont remises en causes par les travaux récents de Jessica Dupuis (Thèse 2018)[25]. Puis au XIXe siècle, lorsque le mythe palysséen est à son apogée, certains céramistes, comme Victor Barbizet,

Georges Pull et Charles-Jean Avisseau s'essayent au style rustique (Fig. 1.21). Ainsi de nombreux plats rustiques sont exposés dans les musées à travers le monde, mais en réalité, moins d'une dizaine d'entre eux peuvent être attribués avec certitude à l'atelier de Palissy. L'authentification des œuvres de Palissy est un sujet difficile, qui passe par l'étude de céramiques historiques de différentes époques dont l'origine doit être précisément connue, afin de définir une démarche fiable d'authentification. Des travaux au C2RMF ont permis de définir un premier critère d'authentification, en utilisant la teneur en bore dans les compositions des glaçures (voir Chapitre 2), mais qui reste insuffisant pour discriminer toute la production de bassins rustiques. La compréhension des méthodes d'élaboration employées par Palissy peut apporter des éléments à cette problématique d'authentification, si elles lui sont bien spécifiques. C'est l'objet de ce travail de thèse que de déterminer le procédés de fabrication des glaçures de Palissy, en caractérisant à la fois des glaçures anciennes et des répliques réalisées au laboratoire avec des matières premières et dans des conditions opératoires parfaitement définies.



FIGURE 1.21 – Bassin rustique réalisé par Charles-Jean Avisseau à Tours, vers 1854 (Musée des Beaux-Arts de Tours).

Conclusion du chapitre 1

Indubitablement, Palissy par sa production de céramiques richement décorées à l'aide de glaçures plombifères et opacifiées ou non par des oxydes d'étain s'inscrit parfaitement dans la production céramique européenne de son époque. Elle s'apparente, en effet, à la majolique italienne comme à la production céramique française de l'époque. Néanmoins, Palissy se démarque par bien des aspects. D'abord par sa technique de moulage sur vif, mais aussi par la finesse de ses glaçures et l'étendue de la palette de couleurs qu'il utilise. Aucun céramiste avant lui n'avait eu l'audace de juxtaposer une dizaine de glaçures différentes sur un même objet !

Par son style, Palissy se différencie également de ses confrères. Inspiré par les idées protestantes, il préfère à la représentation idéale de scènes et de figures bibliques, la représentation réaliste de la Création Divine et de la Nature. Plutôt que d'utiliser les couleurs les plus pures pour représenter des sujets à symbolique très forte, il cherche à retrouver la subtilité des couleurs de la nature pour représenter des animaux et des végétaux que chacun peut observer.

L'emploi de glaçures plombifères n'est donc pas le fruit du hasard. Il s'inscrit dans la tradition céramique de l'époque, mais lui permet aussi de satisfaire ses exigences très fortes en terme d'esthétique et de technique.

À force de patience et de labeur acharné, Palissy a produit des céramiques originales et d'une technicité sans égal, qui posent de nombreuses questions, et notamment celles des compositions et du procédé de cuisson qu'il a employés. Pour répondre à ces questions, nous avons combiné la caractérisation des œuvres de Palissy et celle d'échantillons reconstitués au laboratoire en conditions contrôlées. Nous allons maintenant présenter les caractéristiques de la production Palysienne avant d'analyser les résultats obtenus sur les échantillons modèles réalisés au cours de cette thèse.

Références du chapitre 1

- [1] A. D'Anna, A. Desbat, D. Garcia, A. Schmitt, and Verhaeghe F. *La Céramique*. Éditions Errance (Paris), 2011.
- [2] N. Blondel. *Céramique*. Monum, Éditions du patrimoine (Paris), 2001.
- [3] A. Prévot. *La Céramique à travers les âges*. Éditions Jean-Paul Glisserot (Paris), 2007.
- [4] X. Wu, C. Zhang, P. Goldberg, D. Cohen, Y. Pan, T. Arpin, and O. Bar-Yosef. Early pottery at 20,000 years ago in xianrendong cave, china. *Science*, 336(6089):1696–1700, 2012.
- [5] L. Messili, J.-F. Saliège, J. Broutin, E. Messenger, C. Hatté, and A. Zazzo. Direct ^{14}C dating of early and mid-holocene saharan pottery. *Radiocarbon*, 55(2-3):1391–1402, 2013.
- [6] S. Lahlil, A. Bouquillon, G. MORIN, L. Galois, and C. Lorre. Relationship between the coloration and the firing technology used to produce susa glazed ceramics of the end of the neolithic period. *Archaeometry*, 51:774 – 790, 10 2008.
- [7] M. Matin and M. Matin. Egyptian faience glazing by the cementation method part 1: an investigation of the glazing powder composition and glazing mechanism. *Journal of Archaeological Science*, 39(3):763 – 776, 2012.
- [8] M. S. Tite and A. J. Shortland. *Production technology of faience and related early vitreous materials*. Oxbow Books Ltd, 2008. Oxford University School of Archaeology Monograph 72.
- [9] V. Matoïan and A. Bouquillon. La céramique argileuse à glaçure du site de ras shamra-ougarit. *Syria. Archéologie, Art et histoire*, 76:57 – 82, 1999.
- [10] I. Cianchetta, K. Trentelman, J. Maish, D. Saunders, B. Foran, M. Walton, P. Sciau, T. Wang, E. Pouyet, M. Cotte, F. Meirer, Y. Liu, P. Pianetta, and A. Mehta. Evidence for an unorthodox firing sequence employed by the berlin painter: Deciphering ancient ceramic firing conditions through high-resolution material characterization and replication. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30:666–676, 2015.
- [11] Y. Leon, P. Sciau, M. Passelac, C. Sanchez, R. Sablayrolles, P. Goudeau, and N. Tamura. Evolution of terra sigillata technology from Italy to Gaul through a multi-technique approach. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30:658–665, 2015.
- [12] N. Wood. *Chinese Glazes*. University of Pennsylvania Press, Philadelphia, 1999.
- [13] R. B. Mason and M. S. Tite. The beginnings of tin-opacification of pottery glazes. *Archaeometry*, 39(1):41–58.
- [14] P. Sciau, C. Mirguet, C. Roucau, D. Chabanne, and M. Schvoerer. Double nanoparticle layer in a 12th century lustreware decoration: Accident or technological mastery? *Journal of Nano Research*, 8:133–139, 10 2009.
- [15] C. Dejoie, P. Sciau, L. Weidong, L. Noé, A. Mehta, K. Chen, H. Luo, M. Kunz, N. Tamura, and Z. Liu. Learning from the past: Rare $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in the ancient black-glazed jian (tenmoku) wares. *Scientific Reports*, 4(4941), 2014.
- [16] M. S. Tite, I. Freestone, R. Mason, J. Molera, M. Vendrell-Saz, and N. Wood. Lead glazes in antiquity - methods of production and reasons for use. *Archaeometry*, 40(2):241–260, 1998.
- [17] I. Biron. *Émaux sur métal du IXe au XIXe siècle*. Éditions Faton (Paris), 2015.
- [18] B. Palissy. *Discours Admirables*. M. le Jeune (Paris), 1580.

- [19] P. de L'Estoile. *Mémoires-Journaux*. Tallandier (Paris), 1574-1611.
- [20] B. Palissy. *Recepte Véritable*. B. Beron (La Rochelle), 1563.
- [21] A.-M. Lecoq. Morts et résurrections de bernard palissy. *Revue de l'Art*, 78(1):26–32, 1987.
- [22] B. Dufay, Y. de Kisch, P.-J. Trombetta, D. Poulain, and Y. Roumégoux. L'atelier parisien de bernard palissy. *Revue de l'Art*, 78(1):33–60, 1987.
- [23] G. Wallez, Y. Coquinot, G. Roisine, P. Lehuédé, and A. Bouquillon. Kaolinite-based renaissance ceramics: the hidden phase of bernard palissy. International Conference on Applied Mineralogy & Advanced Materials, 06 2017.
- [24] J. Mc Nab. Palissy et son «école» dans les collections du metropolitan museum of art de new york. *Revue de l'Art*, 78(1):70–76, 1987.
- [25] J. Dupuis. Présentation de la thèse en cours intitulée "La céramique en terre cuite à glaçure plombifère : étude d'une production française post-palisséenne". In *Journée doctorale*, Pierrefitte-sur-Seine, France, February 2015. Fondation des Sciences du Patrimoine.

Chapitre 2

Caractérisations des œuvres céramiques de Bernard Palissy



COMME nous l'avons vu dans le chapitre précédent, il n'y a que peu d'œuvres céramiques, parmi celles exposées dans les musées à travers le monde, qui soient indubitablement imputables à Bernard Palissy. Sa notoriété a inspiré de nombreux autres céramistes à sa suite, ce qui a mené à une abondante production d'œuvres dont la paternité n'est pas toujours évidente. Dans ce contexte, il est important de caractériser les objets qui nous sont parvenus et dont il est certain qu'ils ont été fabriqués par Palissy lui-même, ou tout au moins dans son atelier. D'une part, afin d'établir les caractéristiques microstructurales et physico-chimiques d'une céramique de Palissy par rapport aux œuvres d'autres artistes à des fins d'authentification. D'autre part, afin de pouvoir répondre aux questions liées à la technique de fabrication mise en œuvre par Palissy. Ce matériel de référence est constitué de deux types d'objets : les œuvres entières, exposées en musées, dont les moules en plâtres ont été retrouvés dans l'atelier parisien de Palissy, ainsi que les fragments céramiques, très nombreux, également mis au jour dans cet atelier. Ce travail colossal est mené progressivement depuis les années quatre-vingt-dix par l'équipe du C2RMF, et nous serons amenés à présenter certains de leurs résultats.

Nous présenterons principalement ici, les caractérisations de dix-sept tessons céramiques mis au jour lors des fouilles de l'atelier de Palissy aux Tuileries. Ces tessons peuvent être des terres-mêlées ou des pâtes monochromes blanches ou rouges, recouvertes d'une glaçure de couleur jaune à brune, que nous appellerons par la suite "miel", due à la présence d'ions fer (III) dans la glaçure. Afin de rendre compte de la diversité de l'œuvre de Palissy, nous avons veillé à sélectionner à la fois des fragments de vaisselle et des éléments architecturaux (table 2.1).

Afin d'étudier les œuvres céramiques dans toute leur complexité, nous avons décidé d'étudier les sous-systèmes qui les constituent indépendamment : la pâte, la glaçure, et la zone d'interface comme nous le verrons dans la troisième section de ce chapitre. Même si notre intérêt principal est porté sur les glaçures, il est important de caractériser la pâte car elle peut avoir une grande influence sur la structure et la composition finale de la glaçure et a fortiori sur la zone d'interface. De plus, la pâte est le siège de réactions à l'état solide irréversibles au cours de la cuisson, contrairement à la glaçure qui, elle, passe à l'état liquide au cours du chauffage. Ainsi, la pâte conserve des marqueurs de la température maximale atteinte par le tesson, ce qui n'est pas nécessairement le cas de la glaçure ($T \geq T_{Liquidus}$).

Nous commencerons donc par présenter, dans ce chapitre, les principales caractéristiques des pâtes employées par Palissy, avant d'aborder en détail celles des glaçures. Enfin, nous présenterons les manifestations de l'interaction entre la pâte et la glaçure.

TABLE 2.1 – Tableau récapitulatif des 17 prélèvements de glaçures miel sélectionnés pour notre étude et provenant de tessons mis au jour lors des fouilles de l’atelier parisien de Palissy : 9 sur pâtes blanches, 4 sur pâtes rouges et 4 sur terres-mêlées. L’origine de certaines pâtes a été déterminée par Yvan Coquinot du C2RMF par analyse PIXE et comparaison à des échantillons d’argiles de différentes origines géographiques.

Tessons	Typographie	Couleur de la pâte du tesson	Origine de la pâte	Couleur de la pâte du prélèvement
NP5	vaisselle	blanche		blanche
EP2319	vaisselle	terre-mêlée	Provins	rouge et blanche
EP2361.2a	vaisselle	terre-mêlée		rouge
EP445.1	vaisselle	blanche		blanche
EP2137	vaisselle	terre-mêlée	Parthenay	rouge et blanche
NP4	élément architectural	blanche	Paris	blanche
EP470	élément architectural	blanche		blanche
NP1	élément architectural	blanche et rouge		rouge
EP55	élément architectural	blanche et rouge		rouge
EP1066	élément architectural	terre-mêlée	La Chapelle-des-Pots	blanche
EP354.1	élément architectural	blanche et rouge		blanche
EP354.2	élément architectural	blanche et rouge		blanche
EP2349	n.d.	rouge	Paris(2)	rouge
EP341	n.d.	rouge		rouge
EP422	n.d.	blanche		blanche
EP2257	n.d.	terre-mêlée		rouge-blanche-noire
EP2344	n.d.	terre-mêlée		bleu-blanche-rouge

*n.d., non déterminé

2.1 Caractérisation des pâtes de Bernard Palissy

Une **pâte céramique** est élaborée à partir d'un minerai argileux, d'un dégraissant¹ et d'eau. Les proportions de ces constituants étant adaptées par le céramiste selon la plasticité la plus adaptée au façonnage envisagé (modelage, tournage, moulage, coulage)[1]. Le dégraissant apporte également des propriétés mécaniques améliorées à l'argile, facilitant le séchage et la rendant plus résistante aux chocs thermiques. **La roche argileuse**, issue de l'érosion de roches telles que le basalte ou le granite, est constituée de minéraux argileux, de quartz, de silicates hydratés mal cristallisés (calcédoine/opale), d'oxyde de titane, d'oxyde et d'hydroxydes de fer (hématite et goethite), voire de sulfure de fer en milieu réducteur (pyrite), de carbonates de calcium et de magnésium (calcite et dolomite) ainsi que de matières organiques, dont la proportion contrôle l'équilibre rédox du fer. Ainsi, une argile contenant peu de fer sera blanche ou beige ; une argile contenant beaucoup de fer sera noire, grise, ou verte en présence d'une grande quantité de matière organique (fer réduit) ou jaune à rouge en présence d'une faible quantité de matière organique (fer oxydé). **Les minéraux argileux** sont constitués d'ions Si^{4+} tétracoordinés et d'ions Al^{3+} octacoordinés qui s'organisent en couches et forment ainsi des feuillets, entre lesquels peuvent s'insérer des ions compensateurs de charge (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , H^+) ou de l'eau. On distingue trois grands groupes de minéraux argileux : les minéraux dont les feuillets sont constitués d'une couche de tétraèdres et d'une couche d'octaèdres (T.O.), parmi lesquels la kaolinite, ceux dont les feuillets sont constitués d'une couche d'octaèdres entre deux couches de tétraèdres (T.O.T.), comme les illites ou les smectites, et enfin les minéraux dont les feuillets sont constitués d'une couche d'octaèdres entre deux couches de tétraèdres et dont l'espace interfoliaire est occupé, non pas par des ions compensateurs de charge, mais par une couche d'octaèdres (T.O.T.O.), comme les chlorites [2, 3, 4]. La composition minéralogique d'une roche argileuse est étroitement liée à son histoire géologique et pilote son comportement à la cuisson. La caractérisation des pâtes des céramiques de Palissy peut donc nous renseigner sur les sources d'argiles qu'il exploitait, ainsi que sur les traitements thermiques qu'il mettait en œuvre.

2.1.1 Caractéristiques des pâtes blanches et beiges utilisées par Palissy

Les pâtes blanches et beiges utilisées par Palissy sont caractérisées par des fortes teneurs en silice (54-75 wt% SiO_2) et en alumine (13-38 wt% Al_2O_3), par de très faibles teneurs en oxydes alcalins et alcalino-terreux ($\leq 1\%$ Na_2O , $\leq 1\%$ MgO , 0,4-2,5% K_2O , 0,5-3% CaO), ainsi que par des faibles teneurs en oxyde de titane ($\leq 2,5\%$ TiO_2). Dans le cas des pâtes cuisant blanches et beiges, la teneur en Fe_2O_3 ne dépasse pas 2% [5]. Des compositions de tessons céramiques sont rassemblés dans l'annexe A.

D'un point de vue minéralogique, les pâtes de Palissy sont essentiellement composées de quartz, de mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), d'une phase alumineuse de structure spinelle, et d'une phase amorphe. On trouve également des faibles teneurs en rutile et/ou en anatase (TiO_2) [5, 6, 7, 8].

La présence de mullite et d'un spinelle alumineux dans les pâtes cuites de Palissy est typique de la cuisson d'une argile riche en kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Ces argiles, dite kaolinitiques, contiennent, de plus, très peu de fondants ou d'espèces colorantes, ce qui est cohérent avec les compositions des pâtes de Palissy. Ces argiles sont donc naturellement réfractaires et deviennent blanches à la cuisson

1. Le terme dégraissant regroupe tous les éléments non-argileux qui rendent une argile moins grasse, c'est à dire moins plastique, moins collante. Une argile peut être naturellement dégraissée, dans le cas contraire, il appartient au céramiste d'ajouter un dégraissant, souvent du quartz, pour obtenir l'effet escompté.

[1]. La faible teneur en oxydes alcalins et alcalino-terreux, essentiellement localisés dans la phase amorphe dans les pâtes cuites, est apportée par d'autres minéraux présents en petite quantité (feldspaths, micas, et autres minéraux argileux comme l'illite). La faible teneur en TiO_2 dans les pâtes de Palissy est également caractéristique des argiles kaolinitiques, formées par altération de roches sombres, tels que les granites riches en biotites, les gneiss et les schistes [9]. Dans l'argile, le titane se trouve principalement sous forme d'anatase néoformée à partir de l'altération des minéraux contenant des traces de titane. Dans une moindre mesure, il peut être présent sous forme de rutile hérité du minéral parent, voire être incorporé au sein de la structure de la kaolinite [9].

Il est clair que Palissy était un fin connaisseur de ce qu'il appelait *les terres d'argiles*, comme en témoignent les nombreuses pages qu'il leur consacre dans ses *Discours Admirables* [10]. Il recherchait certaines propriétés bien précises, et n'utilisait donc pas n'importe quelle argile pour préparer ses pâtes. De plus, il apparaît qu'il a utilisé des argiles provenant de différents sites d'extraction en France, situés autour de Saintes et de Paris, sans doute selon la ville où il exerçait son activité de céramiste. En effet, l'argile étant un matériau très abondant et bon marché, il n'est pas rare que les céramistes préfèrent s'approvisionner à proximité de leur atelier de production.

Une des caractéristiques les plus remarquables des productions de Palissy est la richesse en couleurs, aussi bien des glaçures sur ses rustiques figulines que des pâtes dans ses terres-mêlées. Pour produire une palette aussi riche de couleurs de pâtes, Palissy choisissait-il ses argiles en fonction de leur couleur naturelle ou les altérait-il à sa guise, par adjonction d'agents colorants? L'examen des compositions mesurées sur des pâtes de différentes couleurs a permis de préciser les pratiques de Palissy.

2.1.2 Origine des couleurs des pâtes de Palissy

Les terres-mêlées de Palissy sont constituées de pâtes de différentes couleurs intimement entremêlées (Fig. 1.20). Les interfaces entre pâtes de différentes couleurs sont toujours très nettes, ce qui indique une bonne cohésion des pâtes entre elles et des comportements en température proches [5].

Les pâtes roses à rouges sont caractérisées par des teneurs élevées en oxyde de fer (2-14% Fe_2O_3) (Annexe A). Il n'est pas évident de savoir si Palissy a coloré ces pâtes, en ajoutant des oxydes de fers à des argiles cuisant blanc ou rose, ou s'il a choisi des argiles naturellement plus riches en oxydes de fer, qui deviennent rouge à la cuisson.

Les pâtes bleues et gris-bleues sont caractérisées par la présence de grains riches en cobalt (0,3-1,8% CoO) contenant également du nickel, de l'arsenic et du bismuth. Cette association d'éléments indique la coloration d'une pâte blanche par du saphre² ou du smalt³, provenant probablement d'Allemagne, connue pour être un grand centre de production de ces matières colorantes à l'époque [11, 12, 13, 14, 15, 16].

2. Colorant produit par calcination d'un mélange d'oxyde impur de cobalt et de silicium.

3. Matière vitrifiée bleue produite par fusion de saphre en présence de sable et de fondant, souvent potassique. Réduit en poudre, il est utilisé comme colorant.

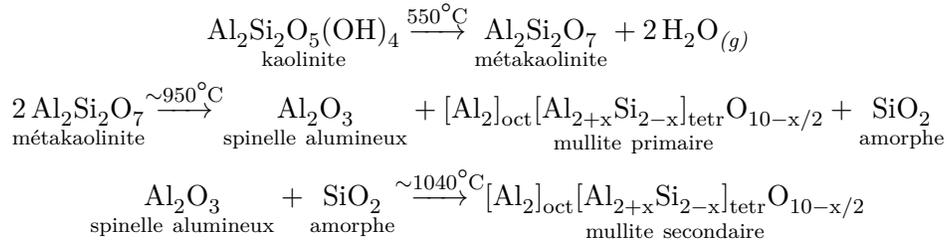
Les pâtes brunes à noires présentent de fortes teneurs en manganèse (4-12%) avec environ 1% d'oxyde de cobalt, comme précédemment associé au nickel, à l'arsenic et au bismuth. Palissy a donc coloré ses pâtes blanches avec du saphre ou du smalt et un oxyde de manganèse.

Les pâtes bordeaux sont caractérisées par la présence d'environ 8% d'oxyde de fer et de 2% d'oxyde cobalt, toujours associé aux mêmes éléments. Cette couleur est donc sans doute obtenue par ajout de smalt ou de saphre à une pâte rouge.

Dans ses *Discours Admirables*, Palissy évoque le "saphre" et l'oxyde de manganèse, sous la dénomination "pierre de périgord", comme ingrédients pour ses émaux. Il est donc naturel de penser qu'il les ait également utilisés pour colorer ses pâtes, les oxydes de cobalt et de manganèse n'étant pas présents naturellement à ces teneurs dans les argiles [5]. Ayant une bonne idée des caractéristiques chimiques et minéralogiques des pâtes de Palissy, nous pouvons maintenant nous intéresser au processus de cuisson qu'elles ont subi.

2.1.3 Des marqueurs de température

Nous avons vu plus haut que les pâtes céramiques de Palissy sont composées de phases issues de la cuisson d'une argile riche en kaolinite. Ces transformations étant irréversibles, elles constituent des marqueurs de la température maximale ressentie par la céramique. Aussi, afin de déterminer à quelle température les pâtes de Palissy ont été cuites, nous avons traité thermiquement une argile de Provins, chimiquement et minéralogiquement proche de celle qu'il a pu utiliser, et avons suivi ses transformations minéralogiques par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB-EDX). Cette étude menée au laboratoire, par G. Wallez et Y. Coquinot, nous a permis d'établir la séquence réactionnelle suivante :



Cette séquence est en accord avec d'autres études semblables réalisées sur des argiles kaolinitiques d'origines diverses, plus éloignées de celles employées par Palissy [17, 18]. De plus, l'analyse Rietveld systématique des diffractogrammes d'une quarantaine d'échantillons cuits entre 950 et 1150 °C avec différents temps de palier (1-24 h) a permis de quantifier les différentes phases cristallines en présence en fonction de la température et du temps de palier. Il apparaît donc, que la mullite apparaît vers 950 °C, au seuil de décomposition de la métakaolinite, et se développe très lentement, quelque soit la durée du palier de température (Fig. 2.1 - à gauche). La phase spinelle alumineuse, dont la présence est caractérisée par des pics de diffraction très larges, forment des cristallites de 4 nm environ et se développe continument après sa formation initiale. Au delà, de 1040 °C, cette phase se décompose en réagissant avec la phase amorphe pour former la mullite secondaire. Au contraire de la formation de mullite primaire, la température d'apparition de la mullite secondaire, et donc la décomposition de la phase spinelle, sont très dépendantes du temps de palier considéré (Fig. 2.1) [8].

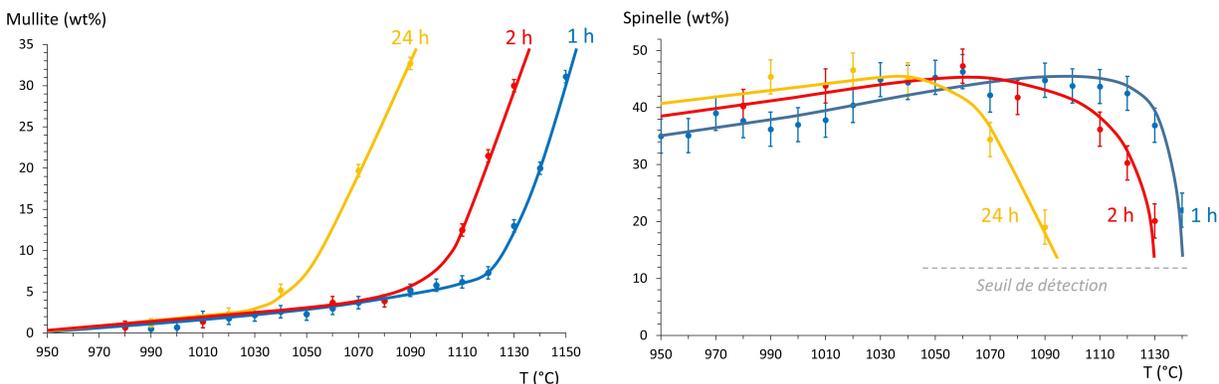


FIGURE 2.1 – Évolution des phases minéralogiques (Mullite à gauche, et Spinelle alumineux à droite) d’une pâte riche en kaolinite avec la température et le temps de palier, établie par analyse Rietveld des diffractogrammes de rayons X [8].

Les pâtes de céramiques palysseennes étudiées présentent toujours une phase spinelle développée, associée à de la mullite primaire et jamais secondaire. Nous nous trouvons donc, dans une gamme de température plutôt basse, où le développement des phases d’intérêt ne dépend que très peu du temps de palier. Les taux de quartz étant assez variables d’un échantillon archéologique à l’autre, les taux des phases mullites et spinelles ne permettent pas d’établir les températures de cuisson de manière fiable en les comparant directement aux reconstitutions réalisées au laboratoire. Pour palier ce problème, le rapport des taux $\frac{mullite}{spinelle}$ a été utilisé pour estimer les températures de cuisson des pâtes palysseennes (Fig. 2.2). Au vu des tessons étudiés, **nous pouvons conclure qu’une grande majorité de ces pâtes ont été cuites entre 950 et 1040 °C** [7, 8].

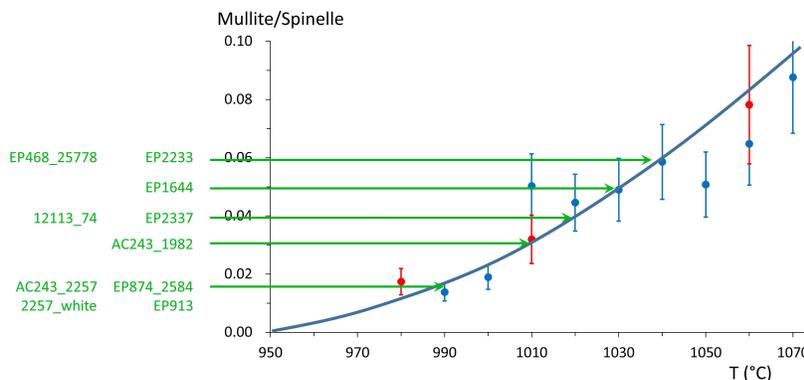


FIGURE 2.2 – Comparaison du rapport des taux $\frac{mullite}{spinelle}$ entre les pâtes de Palissy et les reconstitutions réalisées au laboratoire avec l’argile de Provins, et estimation des températures de cuisson des pâtes palysseennes.

Nous avons passé en revue les caractéristiques des pâtes de Palissy, ce qui nous a permis d’établir qu’il privilégiait particulièrement les argiles kaolinitiques, et qu’il s’est approvisionné sur différents sites d’extraction d’argile au cours de sa carrière. Il avait l’habitude de colorer au moins une partie de ses pâtes, en utilisant du saphre ou du smalt pour le bleu et de l’oxyde de manganèse pour le

brun et le noir. Enfin, il cuisait ses pâtes entre 950 et 1040 °C.

Il est temps maintenant de considérer la surface des céramiques et de focaliser notre intérêt sur les glaçures. De par leur couleur et leur brillance, elles sont indubitablement d'une importance capitale pour l'esthétique de l'œuvre céramique et donc pour le céramiste et pour celui qui s'en offre les services. Mais aussi, parfois, dans le domaine du patrimoine, lorsqu'on étudie un objet intact, la pâte étant hors d'atteinte, la glaçure constitue notre seul accès à l'histoire de l'objet.

2.2 Caractérisation des glaçures de Bernard Palissy

Les œuvres de Bernard Palissy sont souvent très colorées, soit au niveau de la pâte comme vu précédemment, soit bien sûr par l'utilisation de glaçures de couleurs variées, comme c'est le cas des rustiques figulines. Ces œuvres emblématiques de la Renaissance constituent une prouesse technologique jamais réalisée avant lui. En effet, la cuisson d'autant de glaçures colorées de différentes compositions juxtaposées sur un même objet n'est a priori pas possible tant les recettes traditionnelles de ces couleurs sont différentes les unes des autres [19]. Palissy a dû donc comprendre et adapter ces recettes pour pouvoir les cuire ensemble et réaliser ses rustiques figulines. L'étude des nombreuses compositions utilisées par Palissy est donc d'une importance capitale pour la compréhension de ses procédés de fabrication.

Nous présenterons dans un premier temps des résultats acquis à la fois sur des œuvres authentifiées de Bernard Palissy (MR2295, MR2337, H476⁴), ainsi que sur des tessons mis au jour dans l'atelier parisien de Palissy, afin de rendre compte de la diversité des glaçures qu'il a utilisées. Dans un second temps nous nous focaliserons sur l'étude des glaçures miel transparentes colorées à l'oxyde de fer qui constituent notre corpus de dix-sept tessons (table 2.1).

2.2.1 Les différents types de glaçures

Quant à la composition de ces émaux, Palissy est, comme nous l'avons déjà dit, avare d'informations, néanmoins il nous donne une liste de matières premières qu'il emploie pour leur préparation :

"Les esmaux dequoy je fais ma besogne, sont faits d'estaing, de plomb, de fer, d'acier, d'antimoine, de saphre de cuivre, d'arène, de salicort, de cendre gravelée, de litarge, de pierre de Périgord. Voilà les propres matières desquelles je fais mes esmaux." [10]

Ses glaçures appartiennent toutes au système ternaire PbO (*plomb* ou *litarge*)-SiO₂ (*arène*)-Al₂O₃ avec des quantités d'alcalins et alcalino-terreux relativement faibles (*salicort* et *cendre gravelée*), PbO étant donc le principal fondant utilisé. Les autres constituants de la glaçure sont des colorants (CuO, CoO, Fe₂O₃, MnO) ou des opacifiants (SnO₂). Un panel de glaçures palysséennes est reporté dans le diagramme ternaire PbO-SiO₂-Al₂O₃ (Fig. 2.3), et les compositions mesurées par analyse PIXE ou EDX sont reportées dans l'annexe A. Les teneurs relatives en ces différents oxydes sont en général variables, mais l'on peut observer des tendances par couleurs de glaçures. L'origine des couleurs dans les glaçures plombifères, notamment la couleur verte provoquée par le cuivre et la couleur miel provoquée par le fer, a fait l'objet d'une étude menée par A. Munoz-Bongrand (stagiaire M2 au laboratoire) [20]. Les résultats de cette étude sont résumés en Annexe C.

Les glaçures miel colorées à l'oxyde de fer (2-5 wt% Fe₂O₃), peuvent être occasionnellement opacifiées par de l'oxyde d'étain⁵ (~ 10 wt% SnO₂). Elles sont riches en oxyde de plomb(40-60 wt% PbO) et présentent une teneur non négligeable en alumine (3-7 wt% Al₂O₃).

4. Respectivement conservées au musée de la Renaissance à Écouen, au musée du Louvre, à Paris, et au musée des beaux-arts de Lyon.

5. L'oxyde d'étain est connu pour opacifier les glaçures au-delà de 5 wt%, ce dernier précipite alors sous forme de cristaux de cassitérite qui agissent comme centre diffuseurs et conduisent à l'opacification de la glaçure.

Les glaçures incolores ont des compositions très variables (Fig. 2.3), mais présentent toujours une teneur plutôt faible en alumine (0,5-5 wt% Al_2O_3). Elles sont globalement moins plombifères et plus riches en alcalins et alcalino-terreux que les glaçures miel. Ces glaçures, utilisées le plus souvent sur des coquillages dans les œuvres de Palissy (Fig. 1.16), laissent parfaitement transparaître la couleur blanche de la pâte sous-jacente, parfois avec une légère teinte jaunâtre selon le taux d'oxyde de plomb⁶. Elles sont caractérisées par une faible teneur en oxyde de manganèse ($\leq 0,6$ wt% MnO), sans doute utilisé par Palissy pour décolorer ses glaçures⁷ qui présentent toujours de l'oxyde de fer probablement introduit, à l'insu de l'artiste, sous forme d'impuretés (0,4-1,5 wt% Fe_2O_3).

Les glaçures brunes sont colorées par les oxydes de manganèse et de fer (~ 1 wt% MnO, ~ 2 wt% Fe_2O_3). Certaines glaçures brunes montrent des très faibles teneurs en oxyde de plomb (Fig. 2.3). Dans ce cas, il est en partie compensé par une augmentation du taux d'alcalins et d'alcalino-terreux, notamment d'oxyde de calcium qui peut monter alors jusqu'à 12 wt%, ainsi que par une diminution du taux d'alumine (Fig. 2.3). Là encore, les glaçures brunes peuvent être opacifiées (~ 10 wt% SnO_2).

Les glaçures noires ressemblent beaucoup aux glaçures miel, comme on peut le voir sur le diagramme ternaire présenté figure 2.3 mais sont caractérisées par la présence d'oxyde de manganèse à des taux significativement plus élevés que les glaçures brunes (~ 4 wt% MnO).

Les glaçures pourpres sont colorées par une faible quantité d'oxyde de cobalt (≤ 1 wt% CoO), de l'oxyde fer (~ 2 wt% Fe_2O_3) et par une plus haute teneur en oxyde de manganèse (jusqu'à 9,5 wt% MnO). Elles sont très différentes des glaçures miel. D'abord du point de vue des fondants : elles présentent des taux d'oxydes de plomb beaucoup plus faibles (~ 27 wt% PbO) et des taux d'oxyde de calcium élevés (~ 12 wt% CaO) ainsi que des oxydes de sodium, potassium et magnésium, certes faibles (1-2 wt%), mais plus élevés que dans les glaçures miel dans lesquelles la somme de ces derniers est de l'ordre de 2 wt% au maximum. Du point de vue des oxydes réfractaires, les glaçures pourpres sont plus siliceuses (~ 40 wt% SiO_2) et moins alumineuses (~ 2 wt% Al_2O_3) que les glaçures miel.

Les glaçures vertes, colorées à l'oxyde de cuivre (1-3,5 wt% CuO) présentent des teneurs variables en oxyde d'étain (1-24 wt% SnO_2) agissant comme opacifiant ou non, selon la teneur, ce qui permet à Palissy d'atteindre une grande gamme de nuances de verts. Ces glaçures sont globalement plus riches en oxyde de plomb (48-65 wt% PbO) et en alumine (3-11 wt% Al_2O_3) que les glaçures miel.

Les glaçures bleues sont colorées par une faible teneur en oxyde de cobalt (0,2-1,3 wt%), qui semble être introduit avec des oxydes de nickel (0,05-0,5 wt% NiO) et d'arsenic (0,2-1,1 wt% As_2O_3). Comme pour les pâtes précédemment, la présence simultanée de ces éléments indique l'utilisation de saphre ou de smalt. Des teneurs relativement élevées en oxydes alcalins (1-4,5 wt% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) et alcalino-terreux (5-14,5 wt% $\text{MgO} + \text{CaO}$), font penser à l'ajout d'un fondant, ce qui indique donc

6. Les verres riches en oxyde de plomb présentent naturellement une teinte jaune [1, 21].

7. L'oxyde de manganèse MnO_2 est un oxydant fréquemment rajouté dans la composition des verres, depuis la période hellénistique, pour les décolorer (0,2-2,4 wt%) en oxydant les ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+} . Pour cette raison MnO_2 est appelé "savon des verriers" [22].

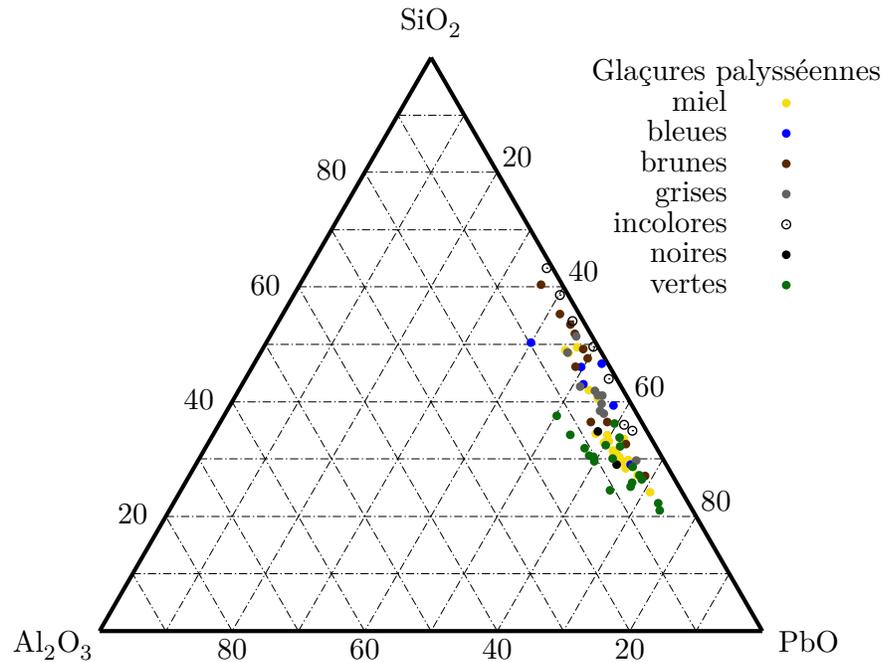


FIGURE 2.3 – Compositions normalisées (wt%) dans le ternaire $\text{SiO}_2\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$ de glaçures de différentes couleurs réalisées par Bernard Palissy, acquises soit sur des fragments céramiques découverts en contexte archéologique soit sur des objets céramiques authentiques exposés en musées (EDX, PIXE).

plutôt l'utilisation de smalt. Elles sont globalement moins plombifères (28-58 wt% PbO) et moins alumineuses (0,5-2,5 wt% Al_2O_3) que les glaçures miel. On note également la présence d'oxydes de manganèse (0,2-1,6 wt% MnO) et de fer (0,7-1,5 wt% Fe_2O_3). Ces teneurs indiquent que Palissy utilisait sans doute sa glaçure incolore comme base, à laquelle il ajoutait le smalt pour obtenir une couleur bleue. Ces glaçures bleues peuvent présenter divers teneurs en oxydes d'étain (0 - 10,5 wt% SnO_2).

Les glaçures grises sont légèrement moins plombifères (41-51,3 wt% PbO) que les glaçures miel et à peine moins alumineuses (2-5,3 wt% Al_2O_3). Elles sont opacifiées avec des teneurs variables d'oxyde d'étain (7-16 wt% SnO_2). Elles rassemblent une grande palette de métaux de transition : on retrouve des oxydes de fer (1,4-2,2 wt % Fe_2O_3), de manganèse (0,4-0,7 wt% MnO), de cobalt ($\sim 0,2$ wt% CoO, toujours associé aux oxydes de nickel et d'arsenic) et de cuivre (0,4-0,9 wt% CuO).

Toute ces glaçures aux compositions et aux couleurs différentes, disposées sur des *Rustiques Figulines* doivent impérativement être "*fusibles à un mesme degré de feu*" [10]. Ainsi déterminer la température de cuisson d'une de ces glaçures, revient à déterminer la température de cuisson de toutes les autres. Parmi toutes ces glaçures, nous avons donc décidé de nous intéresser plus spécifiquement aux **glaçures miel transparentes colorées au fer**, très fréquentes sur les tessons.

2.2.2 Les glaçures miel transparentes colorées au fer

Les glaçures miel transparentes colorées au fer présentent une composition relativement simple, avec un seul colorant, et peu d'oxydes alcalins ou alcalino-terreux. De ce fait, et malgré les siècles d'enfouissement, elles ne sont jamais altérées et constituent donc de fidèles témoins du procédé de fabrication de Palissy. Ce sont ces deux paramètres, leur bon état de conservation, et leur composition relativement simple, qui nous ont dirigé vers l'approfondissement de ces glaçures en particulier. D'autre part, comme nous le verrons par la suite, certaines de ces glaçures présentent des cristallisations qui peuvent servir d'indicateurs des conditions opératoires mises en œuvre par Palissy.

Nous avons donc choisi d'étudier dix-sept tessons (table 2.1) couverts d'une glaçure miel transparente. Ces glaçures ont été caractérisées par microscopie optique, spectroscopie Raman⁸, et microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à de la spectrométrie de dispersion d'énergie (EDS)⁹. Elles forment un groupe relativement homogène de composition (Fig. 2.4). La composition moyenne des glaçures miel transparentes étudiées est donnée dans le tableau 2.2. Étant données les faibles quantités d'oxydes alcalins, alcalino-terreux et d'oxyde de titane, il apparaît peu probable qu'ils aient été introduits volontairement par l'artiste. Ces composés peuvent venir soit d'impuretés apportées avec les matières premières, soit d'une interaction avec la pâte à haute température. Ce dernier point sera détaillée dans la section suivante.

TABLE 2.2 – Composition moyenne des dix-septs glaçures miel transparentes étudiées calculée à partir des mesures acquises par EDS. Les valeurs en italiques indiquent l'écart-type sur la composition massique.

	SiO ₂	PbO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO
wt%	29,2	59,1	6,0	3,4	0,4	0,1	0,3	0,2	0,8
	<i>2,0</i>	<i>2,8</i>	<i>0,9</i>	<i>0,8</i>	<i>0,1</i>	<i>0,1</i>	<i>0,1</i>	<i>0,1</i>	<i>0,5</i>
mol%	56,5	30,8	6,8	2,5	0,6	0,2	0,3	0,5	1,7

Parmi ces glaçures, cinq (NP1, NP4, EP2361.2a, EP55 et EP2349), dont la composition est plus riche en oxyde de fer que la moyenne (3,22-4,90 wt% Fe₂O₃, Annexe A) présentent des cristallisations dans l'épaisseur (Fig. 2.5). Notons que ces glaçures sont déposées sur pâte rose à rouge, sauf dans le cas du tesson NP4, pour lequel les cristallisations ne se situent que dans un fin liseret autour de la glaçure (Annexe B). Afin d'établir la nature de ces cristallisations, nous avons utilisé la spectroscopie Raman. Cette technique est particulièrement adaptée pour l'étude des tessons archéologiques, car ces derniers ne peuvent être broyés pour être analysés par DRX et permet une identification locale des phases, même lorsque les cristaux sont présent en faible quantité dans la glaçure. En effet, il est difficile d'effectuer un prélèvement contenant suffisamment de matière, et a fortiori suffisamment de cristaux pour permettre une analyse par DRX. Il apparaît que pour quatre

8. Les acquisitions ont été réalisées sur un spectromètre inVia Renishaw, associé à un microscope confocal Leida, avec une excitation à 532 nm, 0,5 mW pour éviter une altération des phases sous le faisceau. Les acquisitions de 5 s ont été accumulées 20 fois.

9. Les acquisitions ont été faites grâce à un MEB-FEG JEOL 7800F couplé à deux spectromètres à dispersion d'énergie AXS 6/30 sous une tension d'accélération de 15 kV, et un courant de 1,70 nA, puis comparées à des minéraux témoins. Le logiciel PAP a été utilisé pour réaliser la correction.

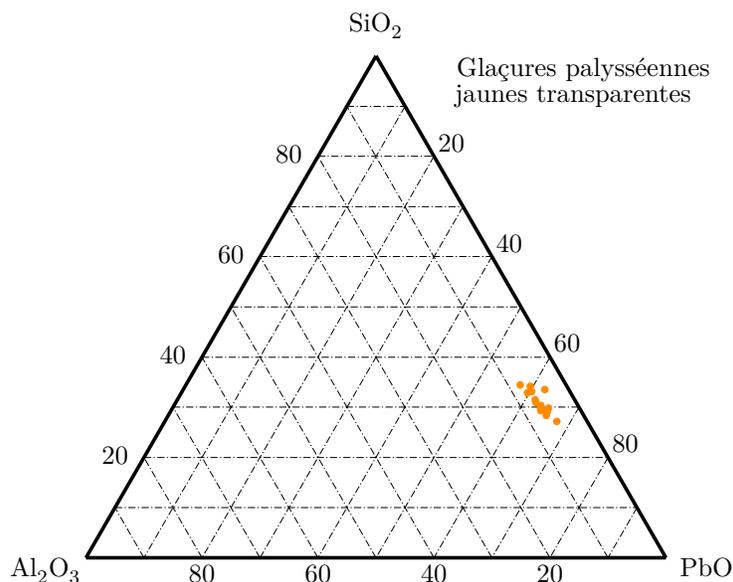


FIGURE 2.4 – Compositions normalisées (wt%) des glaçures miel des dix-sept tessons découverts dans l'atelier parisien de Bernard Palissy lors des fouilles du Grand Louvre. Ces mesures ont été réalisées par EDX sur des coupes prélevées mises en résines et polies.

des échantillons (NP1, NP4, EP2361.2a et EP2349)¹⁰, il s'agit d'hématite néoformée (Fig. 2.6). En effet, on retrouve les bandes de vibration caractéristiques des octaèdres FeO₆ qui constituent l'hématite. Seuls les modes symétriques de l'hématite sont actifs en Raman, ainsi les pics à 229 et 500 cm⁻¹ sont associés au mode de vibration A_{1g}, les pics à 249, 295, 302, 414 et 615 cm⁻¹ sont associés au mode de vibration E_g. Le pic à 660 cm⁻¹, toujours observé sur les échantillons analysés, est un pic couramment observé sur les spectres d'hématite, il est en général attribué soit à la présence d'un faible quantité de maghémite ou de magnétite ou à un désordre cristallin, levant l'interdiction du mode optique longitudinal (LO)E_u, actif en spectroscopie infrarouge [23]. La transformation de la magnétite en maghémite puis en hématite a lieu à relativement basse température (400 °C) comparée aux températures mises en jeu lors de cuissons de céramiques (900-1100 °C [24]). Pour cette raison, nous retiendrons l'argument du désordre cristallin pour expliquer l'origine du pic à 660 cm⁻¹ sur les spectres Raman.



Par conséquent, la forte intensité du pic à 665 cm⁻¹, qui caractérise les inclusions présentes dans les glaçures archéologiques, peut être attribué à un plus grand désordre cristallin que dans le cas de l'hématite commerciale. De plus, ces cristaux, mesurant au plus une dizaine de microns, sont bien facettés (Fig. 2.5), leur présence est donc manifestement une conséquence du procédé thermique employé par Palissy, au cours duquel ces cristaux ont dû croître au sein de la glaçure à l'état liquide. Il est important de noter qu'aucune autre phase cristalline n'a été détectée dans l'épaisseur des glaçures. Afin de remonter à la température à laquelle ces glaçures ont été préparées, nous avons

10. Le cinquième échantillon, EP55, présente une géométrie qui n'a pas permis d'utiliser le microscope Raman.

étudié les phénomènes de cristallisation sur des échantillons modèles synthétisés au laboratoire à différentes températures. Cette étude sera développée dans le Chapitre 3.

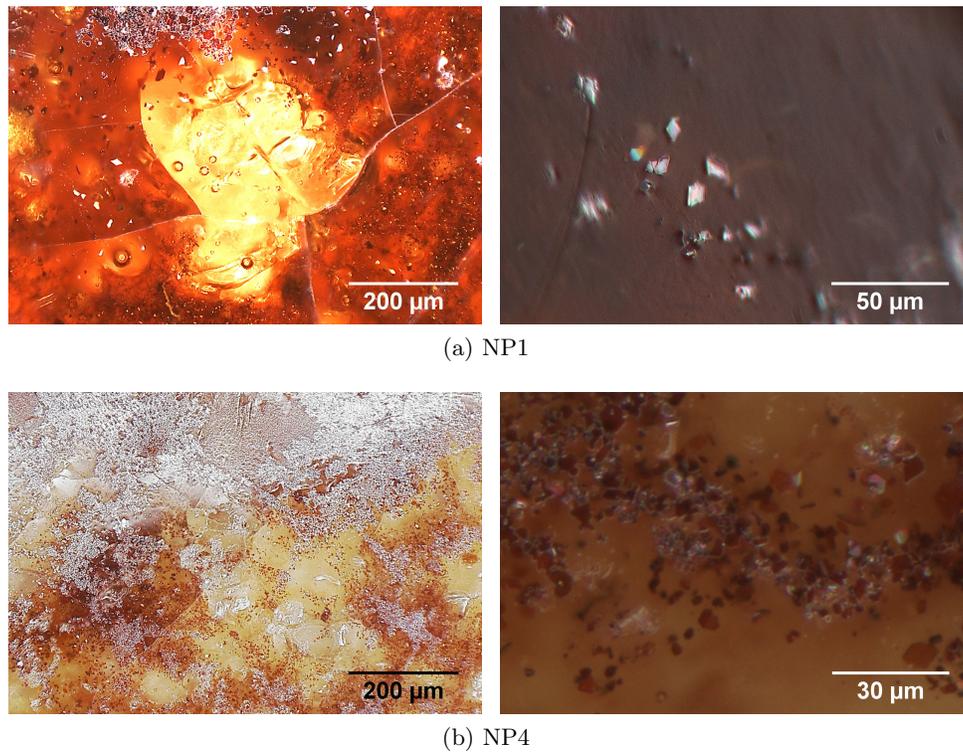


FIGURE 2.5 – Image en microscopie optique de deux tessons à différentes échelles (NP1 en haut, et NP4 en bas). Les cristaux observés sont bien facettés et peuvent apparaître dans la masse de la glaçure ou en surface. Les cristaux dans la masse apparaissent rouge sombre, tandis que ceux en surface apparaissent blanc car ils réfléchissent la lumière du microscope. Ces cristaux ont été identifiés comme de l'hématite après analyse Raman.

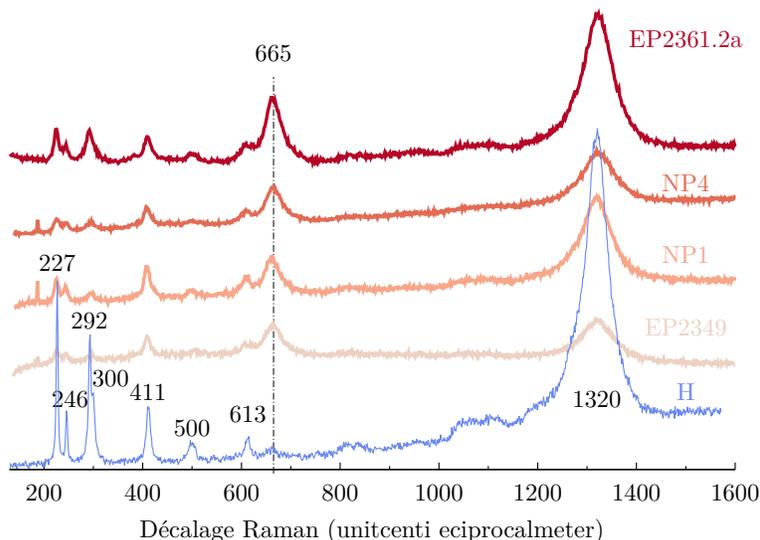


FIGURE 2.6 – Spectres Raman des inclusions cristallines présentes dans les glaçures EP2349, EP2361.2a, NP4 et NP1 et d’hématite commerciale (H).

Nous n’avons pas pu déterminer le degré rédox du fer dans ces glaçures. La technique la plus directe, utilisée pour établir le ratio $\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}}$ sur des céramiques archéologiques est la spectroscopie Mössbauer, mais elle n’est pas applicable sur des glaçures plombifères[25]. La quantification de ce ratio peut-être également réalisée par analyse chimique, technique destructive, difficile à mettre en œuvre sur des échantillons du patrimoine. En effet, même lorsque les prélèvements sont possibles, la quantité de glaçure prélevable est trop faible pour réaliser l’analyse. Enfin, il existe d’autres techniques non destructives (spectroscopie Raman, XANES, microsonde), mais qui nécessitent un étalonnage par des échantillons de références bien connus [26, 27, 28]. Il serait donc intéressant de réaliser une gamme de verres étalons en modifiant l’équilibre rédox. Cependant, Nitta et al. ont montré, par analyse chimique, que les verres de silicates de plomb colorés au fer, synthétisés en creuset de platine sous air entre 1000 et 1400 °C, présentent une faible tendance à la réduction. En effet, quelque soit la composition étudiée, les auteurs n’ont trouvé, au maximum, que 5% de Fe^{2+} pour des verres élaborés à 1400 °C [29]. Puisqu’elles ont été préparées à bien plus basse température, les glaçures de Palissy sont probablement très oxydées, et par la suite, **nous considérerons donc que la totalité du fer présent dans les glaçures est sous forme Fe^{3+} .**

L’utilisation des glaçures plombifères s’est généralisée à toute la production céramique depuis l’antiquité [24]. Palissy était donc loin d’être le seul à les utiliser pour décorer et protéger ses céramiques. Qu’en est-il des glaçures non-palissyennes ? Sont-elles très différentes de celles de Palissy ? Nous allons présenter quelques glaçures plombifères de différentes époques : des suiveurs de Palissy d’abord, puis nous étendrons notre réflexion en prenant des exemples plus éloignés de Palissy.

2.2.3 Comparaison des glaçures palissyennes avec d’autres glaçures plombifères

Il est difficile de parler des glaçures de Palissy sans mentionner ses suiveurs. Du XVIe au XIXe siècle, Palissy inspire de nombreux artistes qui s’attachent à reproduire le style des rustiques

figulines. Dès lors, il est important d’avoir des critères d’authentification des différentes productions pour discriminer Palissy de ses suiveurs, et les suiveurs entre eux. Ce travail est mené depuis quelques années au C2RMF, et nous allons présenter succinctement quelques résultats tirés de ces recherches.

Bouquillon et al. [30, 31] ont étudié un grand nombre d’œuvres dites des suiveurs de Palissy, dont certaines sont datées avec précision, grâce au contexte archéologique de leur découverte, et ne peuvent donc être attribuées à Palissy. Il apparaît que ces glaçures sont également des glaçures plombifères de compositions proches de celles de Palissy et présentant des tendances par couleur similaires à celles-ci (Fig. 2.7). Néanmoins elles sont caractérisées par la présence d’oxyde de bore à des teneurs variables mais toujours très faibles (≤ 1 wt%) pour les plus anciennes d’entre-elles. Les glaçures plus récentes, du XVIIIe et du XIXe siècle, quant à elles, présentent souvent des teneurs en oxyde de bore plus importantes allant jusqu’à 12 wt% [30, 31]. D’aucun pourrait arguer qu’il n’est pas étonnant que des céramistes cherchant à imiter le style de Bernard Palissy aient fini par utiliser des glaçures dont les compositions s’approchent de leur inspiration.

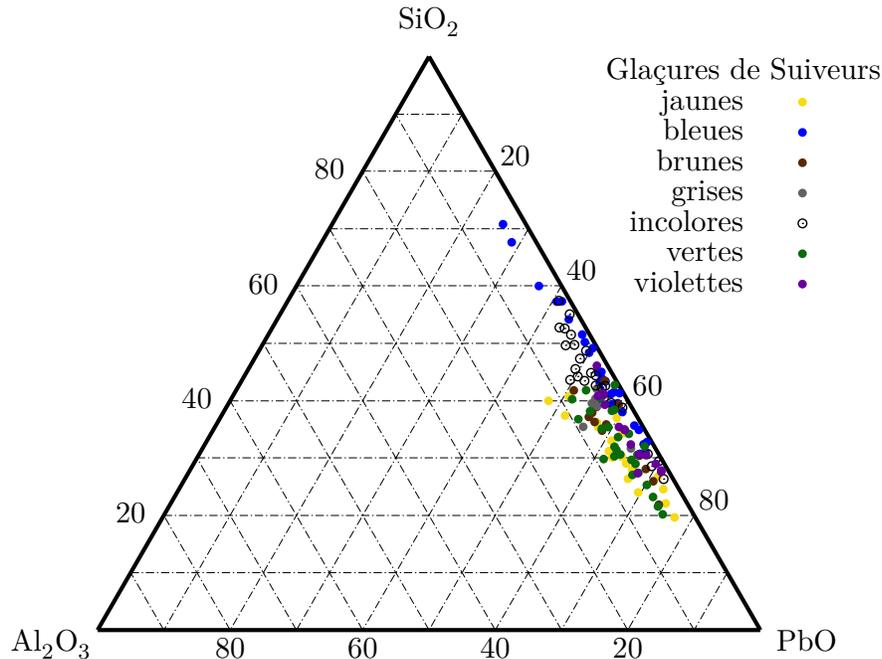


FIGURE 2.7 – Compositions normalisées (wt%) dans le ternaire $\text{SiO}_2\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$ de glaçures plombifères transparentes de Suiveurs de Palissy de différentes époques (XVI-XIXe siècle) [31].

La compararaison des glaçures des œuvres de Bernard Palissy avec d’autres productions céramiques, stylistiquement plus éloignées, de différentes époques et de différentes périodes¹¹ nous montre que le système ternaire $\text{PbO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, employé par Palissy, a été très largement utilisé, tout au long de l’histoire, par les céramistes de différentes régions du globe (Fig. 2.8). **La proximité des compositions de ces glaçures, associée à la variété de leur contexte his-**

11. Romaines (Ier siècle AEC - Ier siècle EC), Islamiques (VIII-XIe siècle), Hispano-Mauresque (XIII-XVe siècle), Anglo-saxonnes (X-XIe siècle), Byzantines (IX-XIIIe siècle), Anglaises (XIV-XVIIIe siècle), St Porchaire (France, XVIe siècle), Françaises (XIVe siècle) [24], Pueblos (XIV-XVIIIe siècle) [32].

torique, nous a amené à nous intéresser de plus près à ce système ternaire peu connu pour en étudier les propriétés et la structure. Les résultats liés à cette étude, qui dépasse le simple cadre d'une étude sur Bernard Palissy et s'étend à l'ensemble de l'art céramique, seront présentés dans le chapitre 5. Par ailleurs, on peut remarquer que la dispersion est assez faible en ce qui concerne le taux d'alumine, en comparaison avec la dispersion du taux de plomb. D'après Tite et al., les céramistes ont des glaçures proches de l'eutectique ($31,7\%SiO_2-61,2\%PbO-7,1\%Al_2O_3$), ce qui limite la formation d'espèces cristallines et facilite l'obtention d'une belle glaçure.

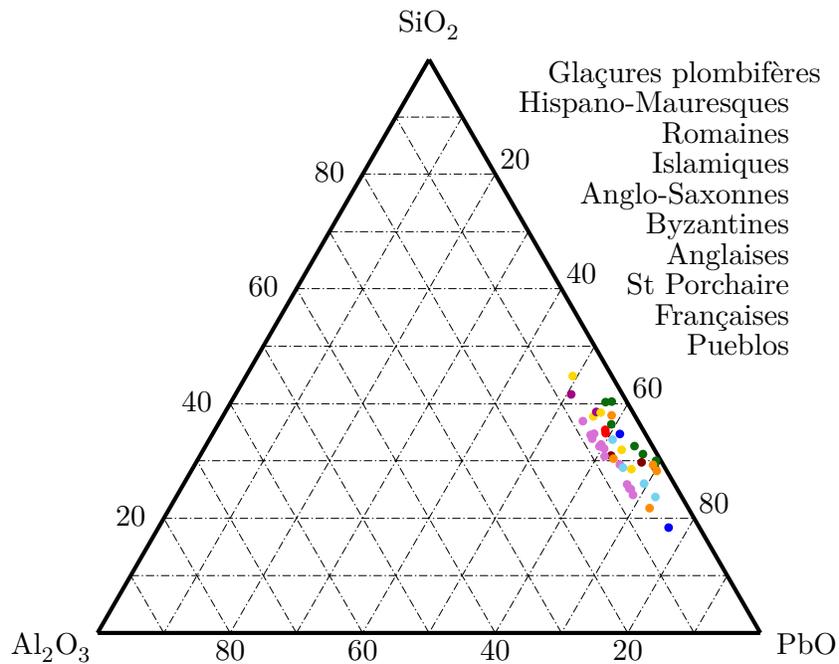


FIGURE 2.8 – Compositions normalisées (wt%) dans le ternaire $SiO_2-PbO-Al_2O_3$ de glaçures plombifères non palyséennes de différentes zones géographiques et de différentes époques [24, 32].

Nous pensons que, dans le cas de Palissy, l'utilisation de glaçures très riches en oxyde de plomb au contact de pâtes très alumineuses pourrait mener à une composition de ce type, sans pour autant être la composition cible de l'artiste. Il est donc important de caractériser les transferts de matière entre la pâte et la glaçure au cours de la cuisson. C'est ce que nous ferons dans la section suivante.

2.3 Caractérisation de l'interaction pâte-glaçure dans les céramiques de Bernard Palissy

Il existe plusieurs manières de préparer une glaçure plombifère. Le céramiste peut utiliser de l'oxyde de plomb seul, ou en mélange avec de la silice, qui peut alors être fondu au préalable pour former une fritte ou non. À cela, on peut adjoindre de l'argile. Enfin le mélange glaçant peut être déposée de divers manière sur un objet en terre cuite ou crue (Fig. 2.9). Dès lors, il devient légitime de se poser la question de la composition initiale déposée (mélange glaçant) par l'artiste à la surface des objets en céramique, avant son interaction avec la pâte, lors du chauffage. La présence d'une teneur aussi faible en oxydes alcalins, alcalino-terreux et en oxyde de titane dans les glaçures de Palissy peut difficilement s'expliquer par un ajout volontaire de la part du céramiste, mais plus raisonnablement par un transfert de matière de la pâte vers la glaçure. De plus, la pâte étant, en quelque sorte, un réservoir infini de silice et d'alumine vis-à-vis de la glaçure, elle pourrait également être responsable pour totalité ou en partie de la quantité d'alumine et de silice dans la glaçure. **Dans quelle mesure la composition finale est-elle influencée par cette interaction à haute température entre la pâte et la glaçure ?** Quelques auteurs ont étudié cette question délicate, ce comportement dépendant intimement de la nature de la pâte, de la composition du dépôt glaçant et du procédé thermique. Après avoir passé en revue leurs résultats, nous présenterons les caractéristiques des œuvres de Bernard Palissy, en ce qui concerne cette interaction entre la pâte et la glaçure.

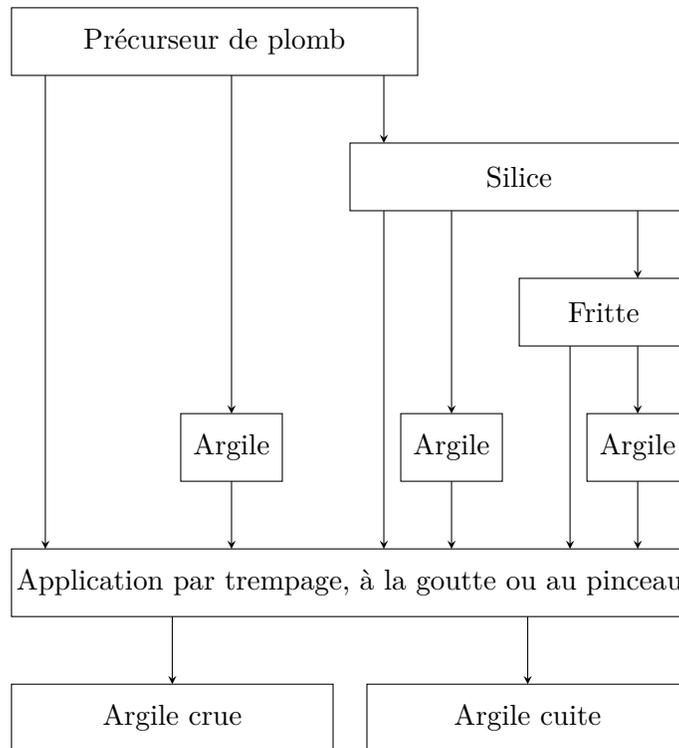


FIGURE 2.9 – Les choix technologiques à disposition du céramiste pour la confection d'une glaçure plombifère [24, 33]

2.3.1 État de l'art

Walton et al. [33] ont proposé deux mécanismes pour la formation d'une glaçure plombifère à partir du mélange glaçurant, selon qu'il s'agisse d'un dépôt d'oxyde de plomb seul, ou d'un mélange d'oxyde de plomb et de silice ; il n'a cependant pas envisagé dans son étude le dépôt d'une fritte de verre broyé. Dans le premier cas, l'oxyde de plomb réagit avec les grains de quartz présents dans la pâte en contact avec le dépôt glaçurant pour former un silicate de plomb liquide de faible viscosité. Ce liquide pénètre alors la pâte céramique et dissout les phases minérales en présence. Puis, les constituants (SiO_2 , Al_2O_3 , ...) de ces phases migrent dans le liquide (Fig. 2.11 - en haut). Dans le second cas, l'oxyde de plomb réagit préférentiellement avec la silice présente dans le mélange glaçurant plutôt que dans la pâte. Le liquide formé est immédiatement plus riche en silice et donc beaucoup plus visqueux, comme le montre l'évolution de la viscosité du liquide binaire en fonction du taux de silice (Fig. 2.10). Il pénètre alors moins profondément dans le corps argileux, et dissout également les phases minéralogiques en présence, en moins grand nombre que dans le cas précédent, et leurs constituants migrent dans le liquide en direction de la surface de la glaçure (Fig. 2.11 - en bas).

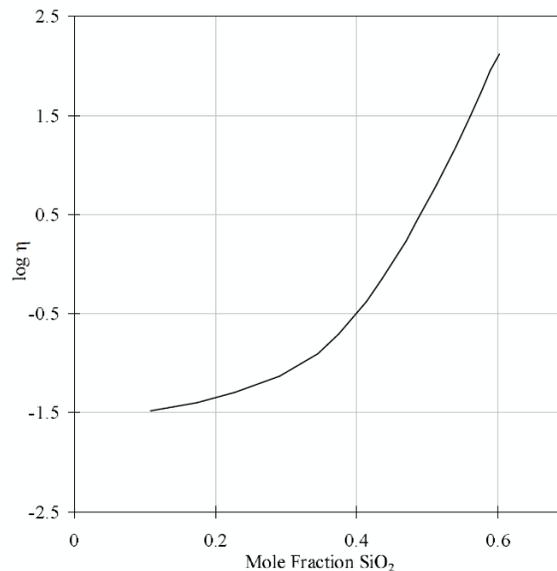


FIGURE 2.10 – Viscosité du liquide binaire PbO-SiO_2 en fonction du taux de silice à 850°C . La viscosité η est exprimée en Pa s [33].

Importance des transferts de matière Les transferts de matière mettent en jeu un phénomène d'infiltration du liquide dans la pâte, d'autant moins important que le liquide initial est visqueux, puis un mécanisme de dissolution et diffusion de la pâte vers le liquide. Ces phénomènes peuvent être quantifiés par la mesure de la composition de la glaçure avant et après la cuisson et par l'acquisition d'un profil de composition entre la pâte et la glaçure formée après cuisson. Molera et al. [34] ont réalisé des mélanges glaçurants de différentes compositions (table 2.3 - compositions originales). Déposées sur une argile illitique peu calcaire, cuites à 1000°C pendant quatre heures et refroidies à 100°C h^{-1} , les glaçures finales obtenues voient leur composition chimique changer drastiquement,

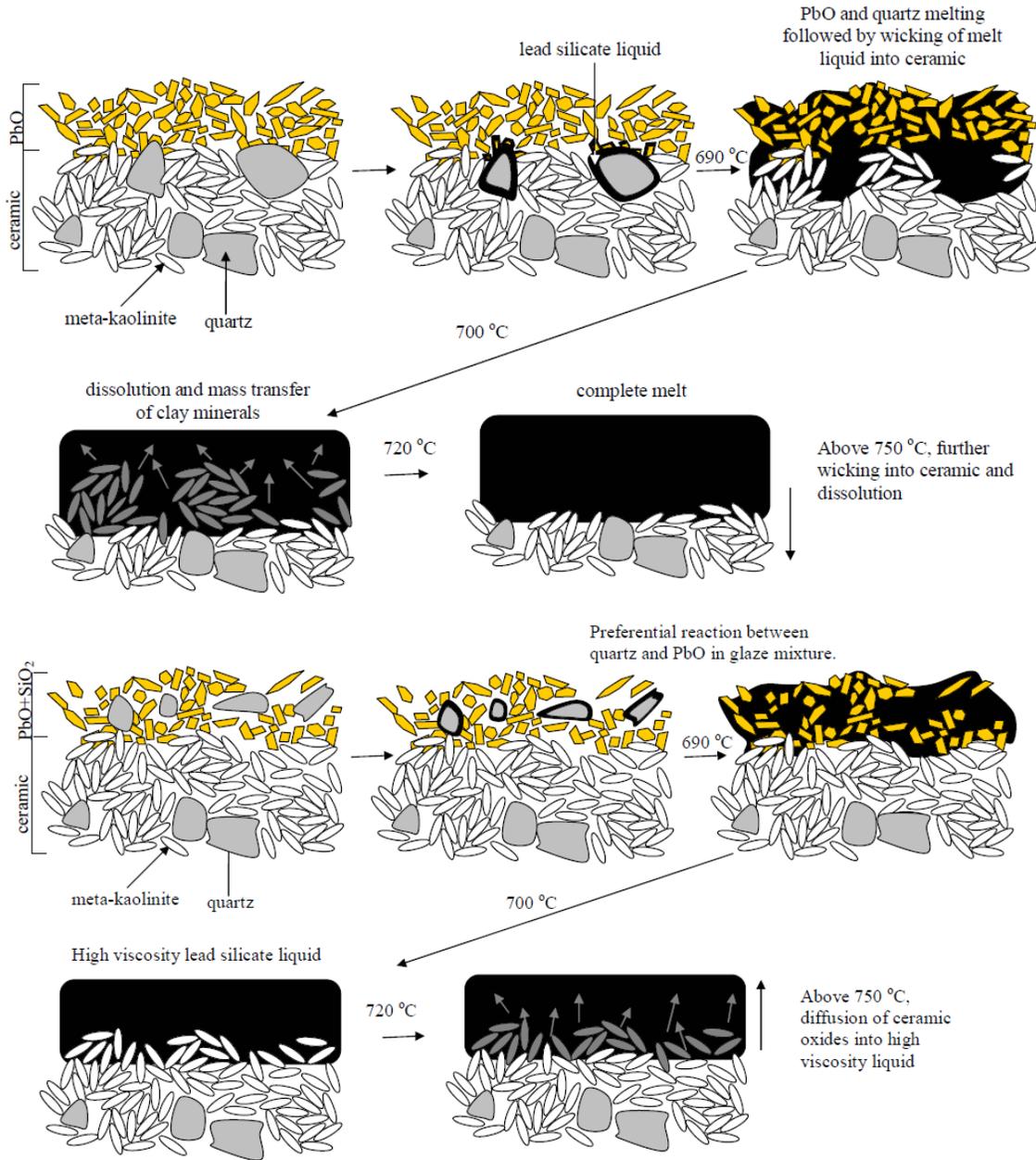


FIGURE 2.11 – Mécanisme de formation de la glaçure à partir du dépôt glaçant réagissant vis-à-vis de la pâte céramique en température, selon qu'il s'agisse d'oxyde de plomb seul (en haut) ou d'un mélange d'oxyde de plomb et de silice (en bas) [33].

sauf en présence d'alumine initialement dans le mélange (table 2.3 - compositions finales). Les deux premières compositions sont des mélanges binaires de silicie et d'oxyde de plomb, de plus en plus riches en oxyde de plomb. On voit, dans les deux cas, que la glaçure s'enrichit en silicium, aluminium, potassium, calcium et fer et s'appauvrit en plomb, pour atteindre des compositions quasi-identiques compte-tenu des écarts-types. Pour la troisième composition, contenant encore plus de plomb, la glaçure finale est chargée d'inclusions cristallines et ne présente que peu de phase vitreuse. La composition finale de cette phase vitreuse n'est pas aussi riche en silicium que les deux précédentes. D'après les auteurs, cela est dû au fait que l'interaction avec la pâte n'a pas pu fournir la quantité de silicium suffisante pour former la glaçure, ce qui conduit à un phénomène de dévitrification. Enfin, pour la dernière composition, plus complexe, et contenant notamment de l'aluminium, on voit que la composition finale est très proche de la composition initiale, hormis pour le potassium, le calcium et le fer qui ont atteint les mêmes valeurs que dans le cas des deux premiers mélanges binaires. La faible variation des teneurs en silicium, plomb et aluminium signe une interaction beaucoup plus faible imputée à la stabilisation chimique de la glaçure initiale par l'aluminium, bien connu pour augmenter l'inertie chimique des verres [34].

TABLE 2.3 – Compositions moyennes (wt%) et écarts-types des mélanges d'oxydes initiaux déposés sur une argile illitique peu calcaire et des glaçures finales résultant d'un cuisson à 1000 °C pendant quatre heures et refroidies à 100 °C h⁻¹ [34].

Composition	Si	Pb	O	Al	K	Ca	Fe
Originale	15,0(0,2)	63,5(3,5)	21,5(0,4)				
Finale	19,1(0,3)	44,1(2,6)	29,1(1,1)	3,0(0,6)	1,1(0,2)	1,5(0,3)	2,0(0,5)
Originale	10,1(0,1)	73,1(4,2)	16,8(0,3)				
Finale	17,8(0,2)	43,8(2,4)	29,0(1,1)	4,0(0,7)	1,2(0,2)	1,8(0,4)	2,4(0,6)
Originale	5,3(0,07)	85,7(4,4)	12,0(0,2)				
Finale	14,2(0,2)	54,2(2,5)	25,2(1,0)	3,3(0,6)	0,2(0,07)	1,1(0,3)	1,9(0,4)
Originale	10,0(0,2)	64,7(3,5)	19,8(0,4)	4,1(0,8)	0,2(0,1)	0,2(0,07)	0,9(0,2)
Finale	10,5(0,2)	59,6(2,8)	21,4(0,5)	3,7(0,7)	0,8(0,2)	1,8(0,4)	2,1(0,5)

Molera et al. [34] ont également montré, par l'acquisition de profils de concentration, que le transfert de matière de la pâte vers la glaçure est d'autant plus important que la température de cuisson est élevée et que le temps de cuisson est long. Ces résultats ont été confirmés par les travaux de Walton et al. (Fig. 2.12)[33]. Ceci s'explique par la diminution de la viscosité du fluide avec la température qui favorise la migration des espèces dissoutes à l'interface, et par la nature du mécanisme diffusif qui régit cette migration : plus le temps de séjour à haute température est long, plus la diffusion est importante.

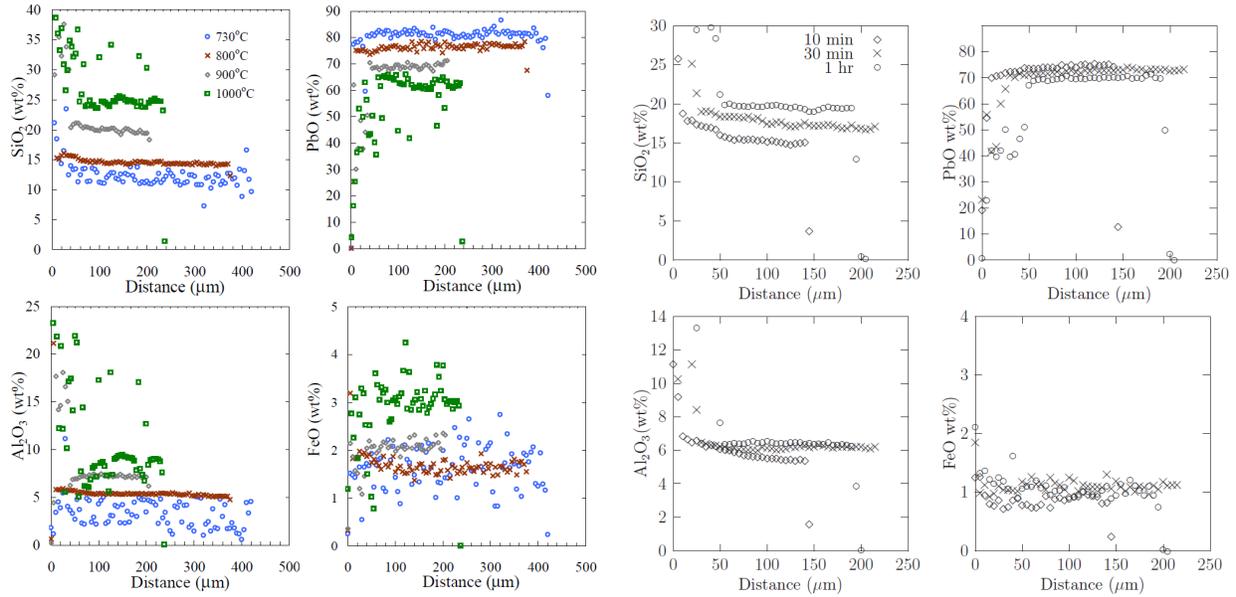


FIGURE 2.12 – Profils de composition (wt%) dans la glaçure en fonction de la température (pour une durée de 3 h) (à gauche) et du temps (à 900 °C) (à droite) de cuisson. Le dépôt initial est constitué d’oxyde de plomb seul sur une argile kaolinitique rouge (clay #1137 par Potclays Ltd., Stoke-on-Trent, UK) [33]. Le zéro correspond à la limite entre l’interface et la glaçure. Les différents teneurs en oxydes atteignent très vite un plateau lorsqu’on s’éloigne de la pâte. On voit une nette augmentation de la teneur en SiO_2 et en alumine de la glaçure lorsqu’on augmente la température ainsi qu’une diminution de la teneur en PbO . On observe les mêmes tendances, bien que moins marquées, lorsqu’on augmente le temps de cuisson au lieu d’augmenter la température. Les profils de composition de l’oxyde de fer sont assez bruités du fait de la faible teneur présente dans la glaçure, mais on voit tout de même une tendance à l’augmentation avec la température et le temps.

Ces auteurs n’obtiennent pas des résultats similaires en ce qui concerne l’influence de la cuisson ou non de la pâte kaolinitique peu calcaire, avant dépôt du mélange glaçurant. Molera et al., en déposant un mélange binaire d’oxydes contenant 75 wt% PbO et 25% SiO_2 , obtiennent des profils différents selon que la pâte est crue ou précuite (biscuit) ; la pâte crue réagissant davantage avec la glaçure à haute température, les gradients de composition sont plus faible. Par contre, Walton et al, en déposant PbO seul, ne voient pas de différence significative entre les deux cas. Selon Walton et al., cela s’explique par la différence de mécanisme entre les deux configurations (Fig. 2.11) : dans le cas PbO seul, le liquide est très fluide et très réactif vis-à-vis de la pâte qu’elle soit cuite ou crue ; dans le cas du mélange PbO-SiO_2 , la formation d’un liquide très visqueux et moins réactif vis-à-vis de la pâte permet de distinguer les cas où la pâte est cuite ou crue. L’état de la pâte (cuite ou crue) avant le dépôt du mélange glaçurant peut donc jouer un rôle sur l’importance des échanges de matières entre pâte et glaçure, la pâte crue étant plus réactive. Mais cet effet reste faible par rapport à l’effet de la composition de la glaçure, et peut être complètement masqué par l’utilisation d’une glaçure très réactive, comme c’est le cas de l’oxyde de plomb seul.

Extension de l’interface Molera et al. [34] et Walton et al. [33] ont étudié la dépendance en température de l’extension de l’interface formée lors de la cuisson sur des pâtes riches ou pauvres en calcaire. Ils ont montré que plus la température est élevée, plus l’interface est étendue (Fig. 2.13,2.14). La nature de la pâte a aussi son importance : les pâtes kaolinitiques forment en général des interfaces peu étendues ($\sim 20 \mu\text{m}$) (Fig. 2.14), alors que les pâtes calcaires ont tendance à former

des interfaces très étendues ($\sim 50\text{-}200\ \mu\text{m}$) (Fig. 2.13). Le calcium est un bon fondant, couramment utilisé pour fabriquer des verres et des glaçures, il apparaît naturel qu'il accélère la pénétration du liquide riche en plomb dans la pâte ainsi que leur réaction. Ils ont également déposé un mélange glaçant sur des pâtes cuites ou crues, et ont conclu que la pâte crue, plus réactive, conduisait à une interface généralement plus étendue. L'extension de l'interface serait donc un meilleur critère que l'analyse de la composition finale de la glaçure pour discerner ces deux technologies différentes. Ainsi, Ben Amara et al. [35] ont utilisé le développement de l'interface pour distinguer deux productions céramiques aghlabides et fatimides (IX-XIe siècle, Tunisie). Les céramiques aghlabides (IX-Xe siècle) possèdent une interface fine inférieure à $20\ \mu\text{m}$, tandis que les céramiques fatimides (X-XIe siècle) présentent une interface épaisse de l'ordre de $100\ \mu\text{m}$ (Fig. 2.15). Ces productions ont des compositions très proches, et la température de cuisson estimée est la même pour les deux types de céramiques. Dès lors, les auteurs ont conclu que la production aghlabide, caractérisée par une interface fine, était produite en double cuisson (cuisson d'un biscuit, dépôt du mélange glaçant et recuisson), tandis que les céramiques fatimides, caractérisées par une interface épaisse, étaient produites en simple cuisson (dépôt du mélange glaçant sur un support cru et cuisson).

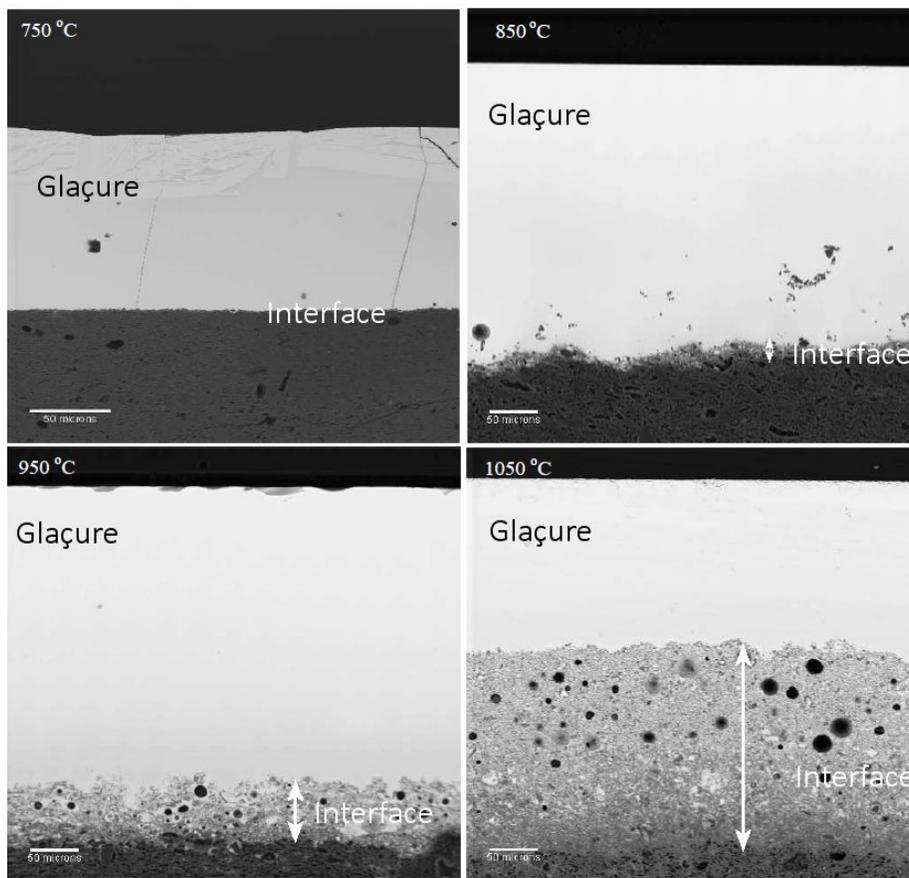


FIGURE 2.13 – Influence de la température sur l'extension de l'interface entre une glaçure plombifère et une pâte riche en calcaire [33]. L'épaisseur de l'interface est quasi nulle à $750\ ^\circ\text{C}$ et croît avec la température, elle est principalement constituée de cristaux de wollastonite CaSiO_3 .

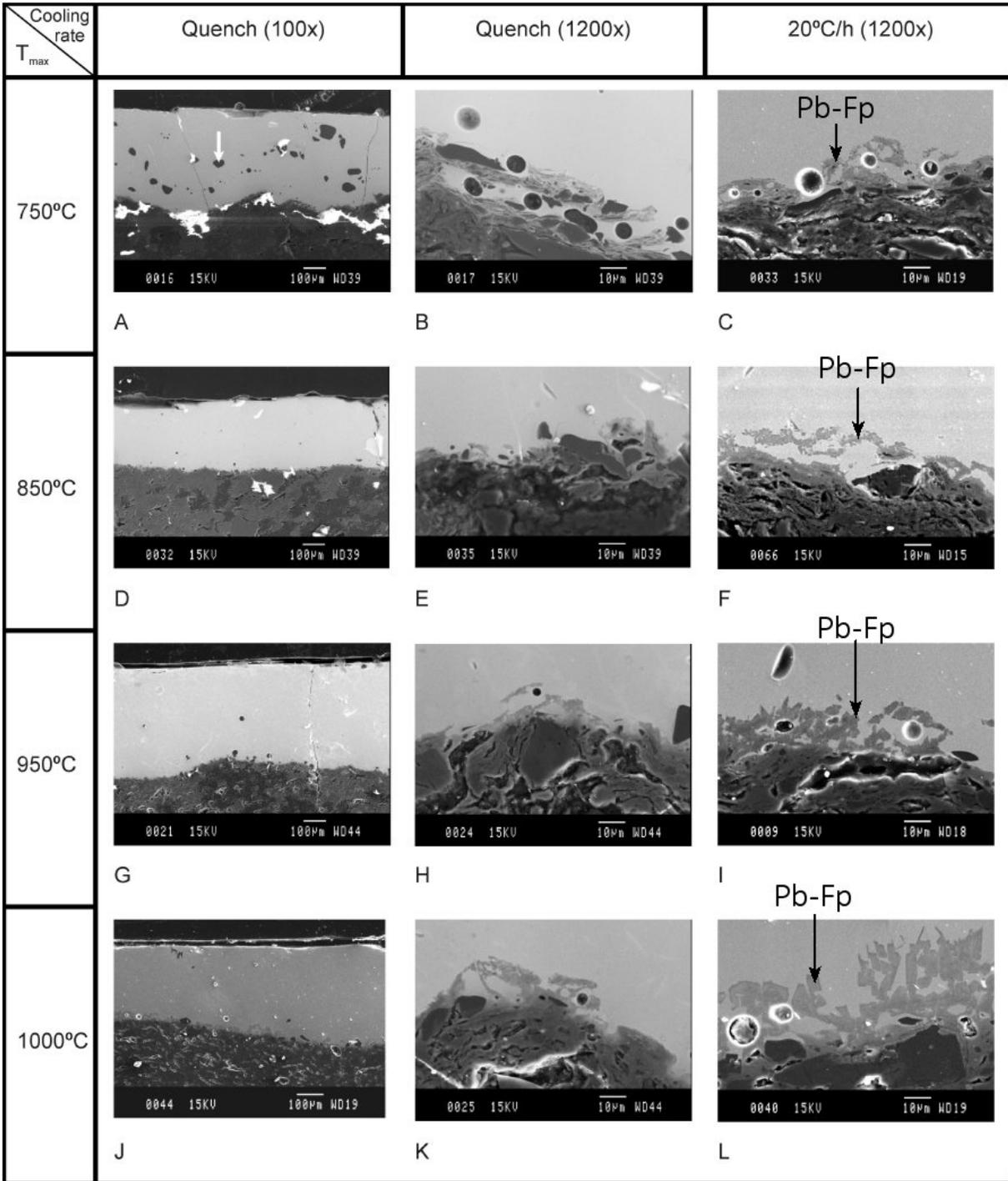


FIGURE 2.14 – Influence de la température et de la vitesse de refroidissement (trempes ou refroidissement à $20\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$) sur l'extension de l'interface entre une glaçure plombifère (mélange d'oxydes initial 75 wt% PbO - 25 wt% SiO₂) et une pâte riche en kaolinite, et sur le développement des cristaux de feldspath de plomb à cette interface [34]. L'épaisseur de l'interface augmente très légèrement avec la température sur les échantillons trempés, cette augmentation est plus marquée sur les échantillons refroidis à $20\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ qui voient les cristaux de feldspaths de plomb se développer d'autant plus que la température est élevée.

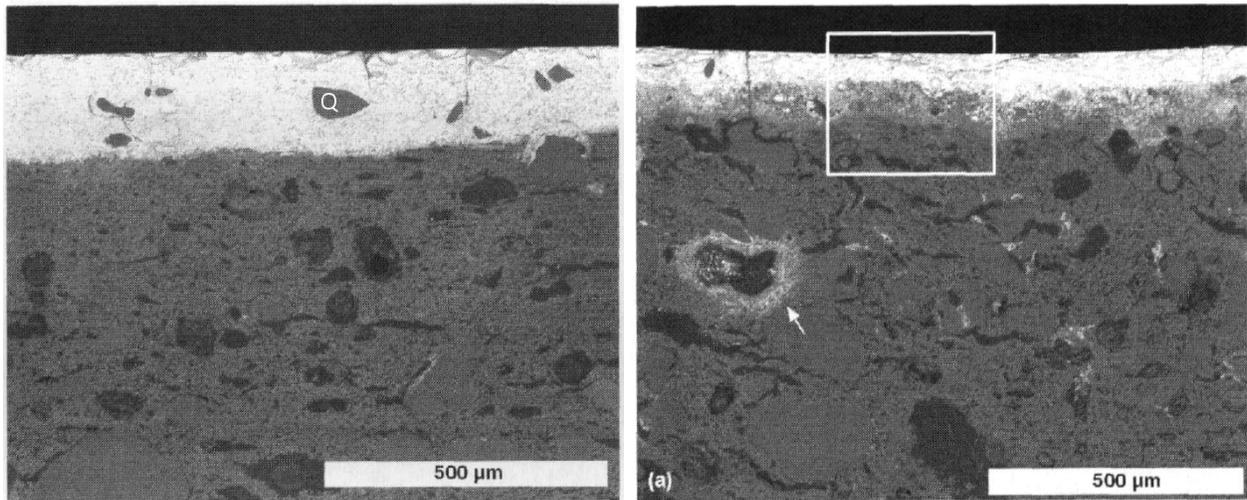


FIGURE 2.15 – Clichets MEB de coupes céramiques : comparaison des textures des interfaces de céramiques aghlabide (à gauche) et fatimide (à droite) [35]. On constate la présence de quelques cristaux infondus de quartz (Q) dans la glaçure.

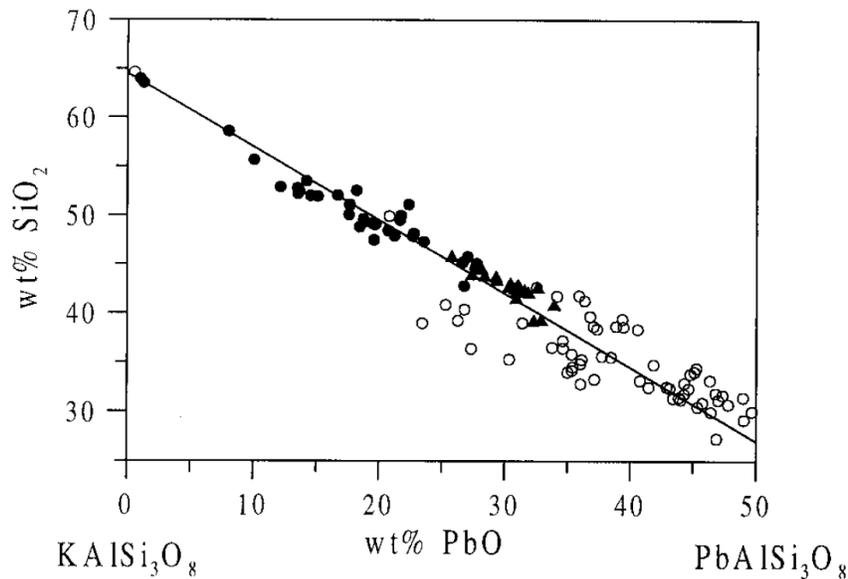


FIGURE 2.16 – Diagramme SiO_2 – PbO des cristaux de feldspaths de plomb à l'interface avec une pâte riche en illite (argile potassique dérivant de l'hydrolyse de feldspaths potassiques KAlSi_3O_8) (noirs) ou avec une pâte riche en kaolinite (blanc). La pâte riche en illite, présentant une interface étendue, on distingue les cristaux proches de la glaçure (triangles) de ceux proches de la pâte (ronds) [34].

Nature des cristallisations à l'interface Les cristallisations présentes à l'interface pâte-glaçure dépendent de la nature de la pâte. Dans le cas des glaçures plombifères, sur des pâtes peu calcaires (≤ 10 wt% CaO), on observe la formation de cristaux de sanidine (KAlSi_3O_8) dont le potassium, provenant de la pâte (0,6%), est substitué en partie par du plomb, provenant de la glaçure, que l'on appelle feldspaths de plomb. Molera et al. [36] donnent, par exemple, une

composition moyenne de ces cristaux basée sur un corpus de céramiques hispano-mauresques $(K_{0,85}Pb_{0,12}Ca_{0,03})Al_{1,08}Si_{2,92}O_8$. Il s'agit donc d'une solution solide entre la sanidine $KAlSi_3O_8$, l'anorthite $CaAl_2Si_2O_8$ et le feldspath de plomb $PbAl_2Si_2O_8$. L'excès de charge positive provoquée par la substitution de K^+ par Pb^{2+} et Ca^{2+} est donc compensé par la substitution d'ions Si^{4+} par des ions Al^{3+} . Les auteurs précisent néanmoins que le taux de plomb est assez variable dans ces cristaux, même au sein d'un échantillon donné. Ils ont également mis en évidence, sur des interfaces épaisses provenant d'échantillons de synthèse, que les cristaux étaient d'autant plus riches en plomb qu'ils étaient proches de la glaçure (Fig. 2.16)[34]. Il apparaît également que le développement des cristaux de feldspaths de plomb est très sensible à la vitesse de refroidissement de la céramique, les céramiques refroidies à $20\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ présentant des cristaux bien plus gros que les céramiques trempées (Fig. 2.14), ce qui suggère une croissance de ces cristaux au cours du refroidissement. Sur des pâtes riches en calcaire (17,4 wt% CaO) en revanche, Walton et al. [33] ont montré qu'une glaçure plombifère donne lieu à la formation de cristaux non pas de feldspath de plomb mais de wollastonite ($CaSiO_3$).

Forts de ces connaissances sur la réactivité des silicates de plomb avec les pâtes kaolinitiques, nous allons présenter les observations faites sur les œuvres de Bernard Palissy, d'abord du point de vue des transferts de matière entre pâte et glaçure, puis du point de vue de l'interface.

2.3.2 Échange de matière

Afin d'avoir une idée de la nature du dépôt glaçant employé par le céramiste, lors de la fabrication d'une glaçure, Walton et al. [37] préconisent de calculer une composition de glaçure corrigée de l'oxyde de plomb et du colorant ajouté volontairement puis re-normalisée, selon l'équation suivante :

$$C_i^* = \frac{C_i \times 100}{\sum_i C_i - (C_{PbO} + C_{Fe_2O_3})}$$

Où C_i est la concentration de l'oxyde i dans la glaçure, et C_i^* est la concentration corrigée de l'oxyde i . Dans le cas de l'oxyde de fer, il est indubitable que Palissy l'ait volontairement ajouté pour colorer ses glaçures miel, mais il est également naturellement présent dans la pâte, il serait donc incohérent de le soustraire complètement dans la glaçure corrigée. Nous avons donc choisi de fixer la teneur en oxyde de fer à 1,0 wt% dans la glaçure corrigée. Pour choisir cette valeur, nous nous sommes basés sur les teneurs en oxyde de fer typiquement trouvées dans les glaçures incolores, celles contenant le moins d'oxyde de fer. La composition non corrigée, composition moyenne des glaçures miel analysées dans cette étude, et le résultat du calcul sont données table 2.4. La comparaison de cette nouvelle composition avec celles des pâtes utilisées par Palissy nous permet de savoir si l'artiste déposait PbO seul ou un mélange plus complexe [37].

TABLE 2.4 – Composition moyenne (wt%) des glaçures miel analysées et composition corrigée de l’oxyde de plomb et de l’oxyde de fer (fixé à 1,0%) puis normalisée.

Composition	SiO ₂	PbO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
non corrigée	29,2	59,1	6,0	0,1	0,3	0,2	0,8	0,4	3,4
corrigée	76,9	0,0	15,9	0,3	0,7	2,2	0,5	1,1	1,0

Le taux de silice est légèrement trop élevé par rapport aux pâtes employées par Palissy ($\leq 75\%$) et le taux d’alumine ne correspondrait qu’aux pâtes les moins alumineuses. En effet, Palissy travaillait avec des pâtes contenant jusqu’à 38 wt% d’alumine. Puisque l’hypothèse d’un dépôt de PbO seul sur une pâte ne correspondrait qu’à une infime partie de la production palysienne, elle a été écartée. L’hypothèse conservée est donc que **Palissy utilisait un mélange contenant au moins de l’oxyde de plomb et de la silice**. Nous ne connaissons néanmoins pas la composition du mélange qu’il déposait. Quelle était la réelle complexité du mélange déposé par Palissy ? Il ne mentionne pas de précurseur d’alumine dans sa liste d’ingrédients pour préparer les glaçures. D’où vient-elle ? Palissy introduit-il secrètement un précurseur d’alumine, comme de l’argile, ou l’alumine provient-elle uniquement d’une interaction avec la pâte ?

Pour répondre à ces questions, il est important de bien comprendre les interactions entre la pâte et la glaçure mises en jeu à haute température. Nous avons donc acquis des profils de composition depuis la pâte jusqu’à la surface de la glaçure pour plusieurs de nos échantillons archéologiques (Fig. 2.17)¹². Les variations au sein de l’interface sont assez grandes, aussi pour mieux percevoir les phénomènes de transfert de matière au sein de la glaçure, il est nécessaire de retracer ces profils pour chaque élément et en ne représentant que la partie qui correspond à la glaçure. On peut alors, observer plus finement ce qu’il s’y passe. Globalement, l’alumine décroît en s’éloignant de l’interface mais présente un maximum à sa proximité ($\sim 10 \mu\text{m}$). Le phénomène inverse est observé pour la silice : un minimum à proximité de l’interface coïncidant avec le maximum d’alumine, et une augmentation globale en s’éloignant de l’interface. En comparaison, le plomb et le fer sont quasiment constant tout le long de la glaçure (Fig. 2.17).

À travers la bibliographie, nous avons vu que la nature de la pâte avait une influence sur l’extension et la nature de l’interface. Il semble dès lors possible qu’elle en ait également sur le transfert de matière. Nous avons donc décidé d’étudier les profils de composition sur les terres-mêlées. En effet, au sein d’un même tesson, ayant donc subi les mêmes conditions de cuisson, il est possible d’étudier l’influence de différentes pâtes sur une même glaçure. Ces tessons sont par ailleurs intéressants car ils présentent des cas de glaçures épaisses (100-300 μm), plutôt rares chez Palissy ($\leq 100 \mu\text{m}$), qui naturellement montrent des gradients de composition plus importants (Fig. 2.18). Afin de pouvoir les comparer, seul le profil de l’aluminium a été tracé. Les glaçures posées sur différentes couleurs de pâtes sont superposées sur un même graphique. Puisque les glaçures ne mesurent pas toutes la

12. Les acquisitions ont été faites grâce à un MEB-FEG JEOL 7800F couplé à deux spectromètres à dispersion d’énergie AXS 6/30 sous une tension d’accélération de 15 kV, et un courant de 1,70 nA. Le nombre de point a été ajusté pour obtenir un pas d’environ 3 μm , et la durée d’acquisition a été adaptée afin d’obtenir une intégration de 3 s par point. Les profils obtenus sont ensuite comparés à des minéraux témoins. Le logiciel PAP a été utilisé pour réaliser la correction.

même taille, les profils de compositions en aluminium ont été décalés vers la gauche pour que le premier point de chaque courbe coïncide avec l'interface¹³. On peut donc voir que la couleur de la pâte ne semble pas avoir beaucoup d'influence sur l'allure du profil dans la glaçure. Par contre, on voit des nettes différences selon les couleurs de glaçure déposées : la glaçure incolore présente un gradient de concentration en aluminium bien marqué, les glaçures miel sont caractérisées par un profil de composition très plat, et les glaçures vertes ont un comportement moins marqué que celui de la glaçure incolore, mais sont également beaucoup plus épaisses. Les soixante-dix premiers microns des glaçures vertes étant marqués par des grandes variations de teneur en aluminium, nous les placerons plutôt avec la glaçure incolore. Cette différence de comportement pour la glaçure miel peut s'expliquer de deux manières : soit la glaçure est très fluide, et la diffusion étant facilitée, on obtient une homogénéité sur toute l'épaisseur de la glaçure ; soit la glaçure est très visqueuse, et chimiquement assez inerte pour ne pas interagir avec la pâte. La valeur relativement élevée (3-5 at%) de la teneur en aluminium à la surface de la glaçure indique plutôt le second cas de figure. En effet, l'aluminium, dans les verres, est connu pour augmenter à la fois leur inertie chimique et leur viscosité. Dans ce cas, il semble que Palissy ait donc déposé un mélange glaçant contenant initialement de l'alumine. En ce qui concerne les glaçures vertes et incolore, le taux d'aluminium à la surface de la glaçure est relativement faible (0-2,5 at%), l'interaction avec la pâte est donc importante et modifie grandement la composition de la glaçure au niveau de l'interface.

Il est difficile de conclure de façon plus précise quant à ces profils de composition sans avoir recours à des reconstitutions, aussi avons-nous entrepris un travail de synthèse et de caractérisation de l'interaction pâte glaçure qui sera présenté dans le chapitre 4. Nous espérons ainsi obtenir des informations à la fois sur la température et le temps de cuisson utilisés par Palissy.

13. Plutôt que de faire coïncider le dernier point de chaque courbe au zéro, c'est-à-dire au niveau de la surface de la glaçure.

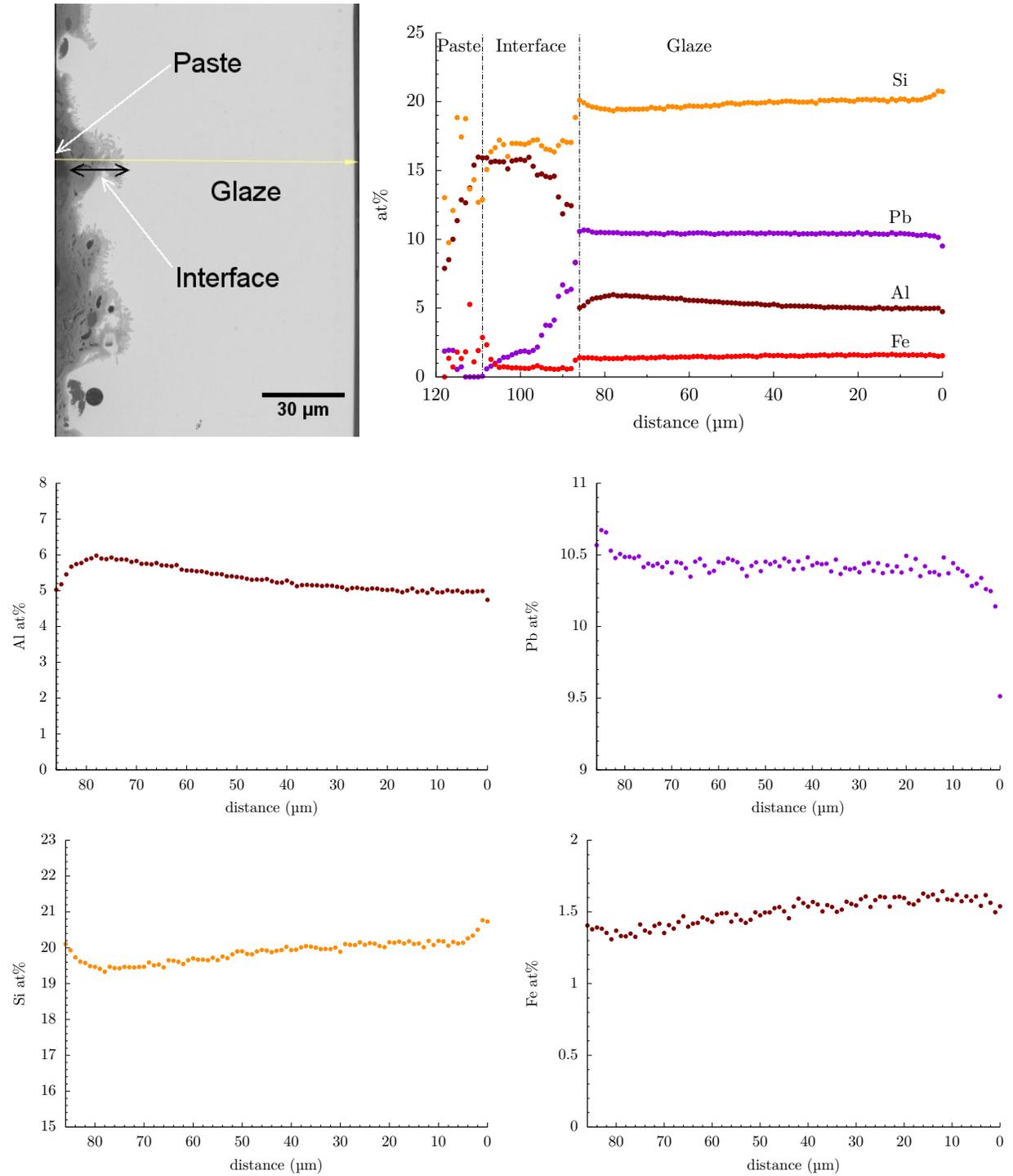


FIGURE 2.17 – Profils de composition d’une glaçure miel transparente sur pâte rouge (EP341). L’origine est placé à droite, au niveau de la surface de la glaçure. Les quatre profils présentés ensemble en haut sur la totalité de la coupe sont retracés indépendamment sur la zone glaçure.

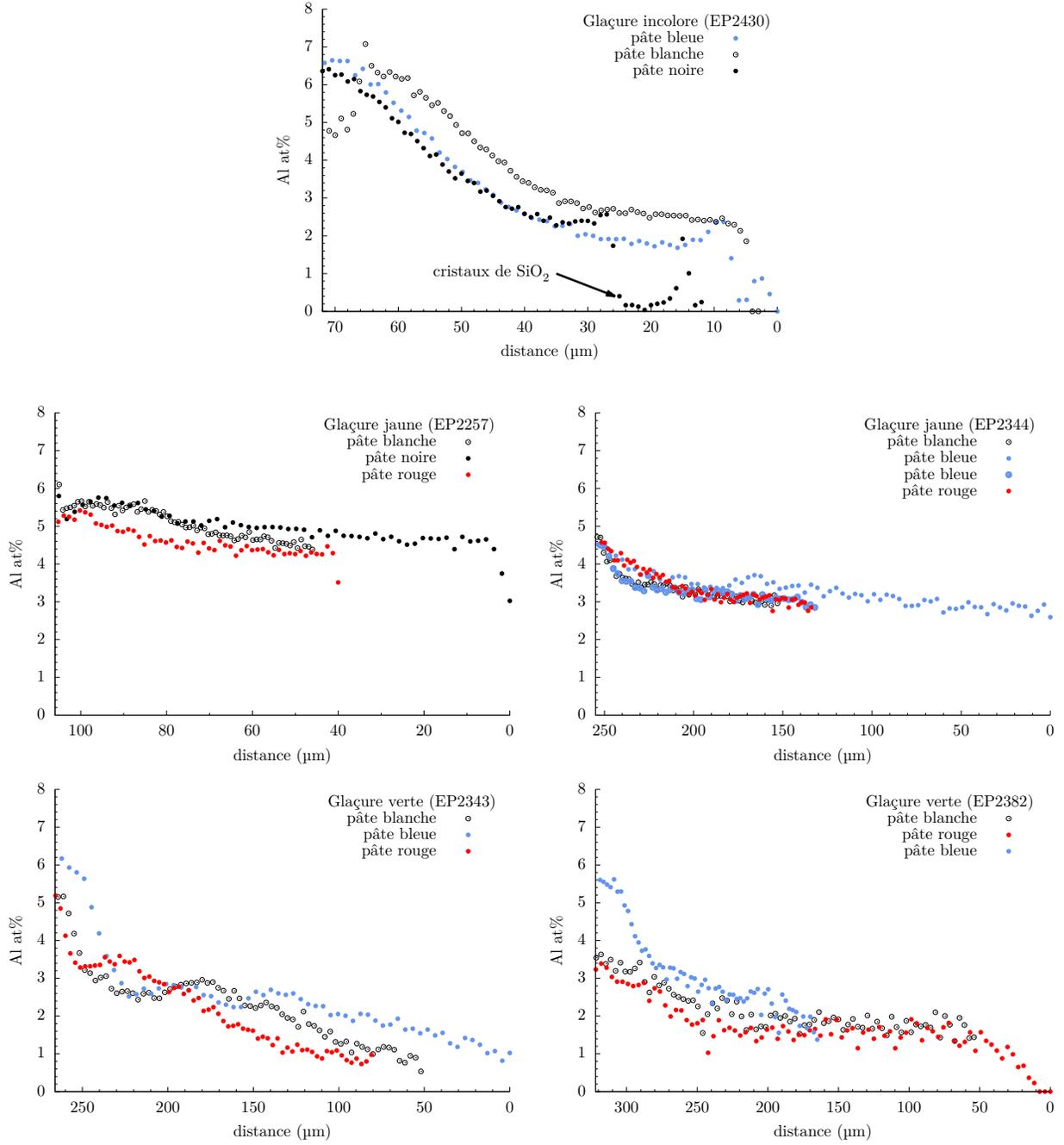


FIGURE 2.18 – Profils de teneur en aluminium dans des glaçures incolore (EP2430), miel (EP2257, EP2344) et vertes (EP2343, EP2382) posées sur des terres-mêlées de différentes couleurs.

2.3.3 Interface

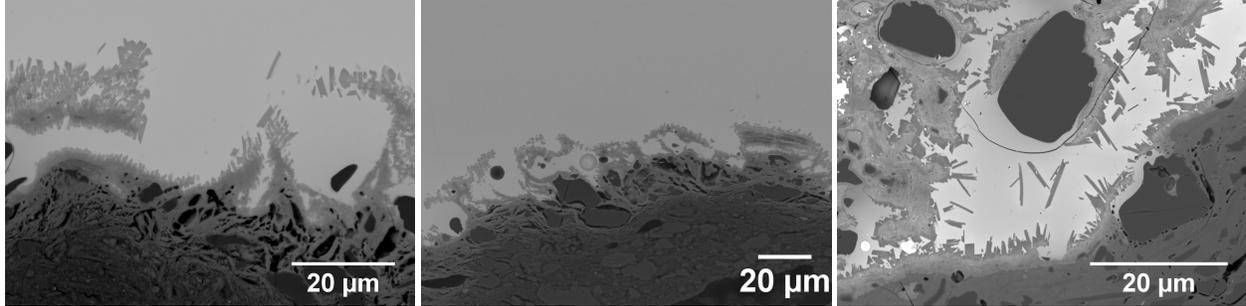


FIGURE 2.19 – Micrographies de l’interface de trois tessons EP341 à gauche, EP445 au centre, et EP1066 à droite.

Les glaçures miel transparentes de Bernard Palissy sont caractérisées par une interface peu étendue (quelques dizaines de micromètres) présentant des cristaux bien développés (Fig. 2.19). La composition de ces cristaux est assez variable mais indique des feldspaths de plomb ((K,Pb)AlSi₃O₈) (table 2.5), comme attendu, puisque Palissy utilise des glaçures plombifères et des pâtes kaoliniques peu voire non calcaires. En fixant le nombre d’oxygènes à 8, et en normalisant, on obtient donc les formules des feldspaths correspondants, par exemple, (Na_{0,05}K_{0,13}Ca_{0,05}Pb_{0,69})Al_{1,62}Si_{2,08}O₈ pour EP341¹⁴, on remarque que les feldspaths de plomb palysseens sont beaucoup plus riches en plomb et pauvre en potassium, que ceux caractérisés par Molera et al. sur des céramiques hispano-mauresques [36]. Ceci est sûrement dû à des différences de compositions, des pâtes ou des glaçures, entre les œuvres de Palissy et les céramiques hispano-mauresque, mais il est difficile d’en dire davantage en l’état des connaissances actuelles sur la formation de ces cristaux.

TABLE 2.5 – Compositions moyennes (wt%) des cristaux à l’interface de quelques tessons, mesurées par EDX.

	Si	Pb	O	Al	K	Ca	Fe	Na
EP341	16,0(0,1)	5,3(0,7)	61,5	12,5(0,6)	1,0(0,2)	0,4(0,1)	2,9(2,0)	0,4(0,1)
EP354-1	17,5(0,5)	5,7(0,2)	61,5	12,3(0,9)	1,5(0,2)	0,6(0)	0,6(0,1)	0,4(0)
EP422	17,8(1,8)	4,5(1,6)	61,5	12,6(4,3)	2,4(1,6)	0,7(0,3)	0,6(0,3)	0,6(0,2)

Les valeurs entre parenthèses sont des écarts-types.

En regardant la cartographie EDX de l’interface (Fig. 2.20), il apparaît, assez naturellement, que les cristaux de feldspaths de plomb ont une teneur en plomb intermédiaire entre celle de la pâte, plus faible, et celle de la glaçure, plus élevée. De même, la teneur en aluminium des cristaux d’interface est intermédiaire entre celle de la pâte, plus élevée, et celle de la glaçure, plus faible. Les cristaux sont pratiquement invisibles sur la cartographie du silicium, ce qui indique une teneur en silice quasi-identique au reste de la glaçure, on distingue néanmoins un "halo" clair, indiquant une surconcentration en silice, correspondant aux cristaux les plus proches de la glaçures,

14. (Na_{0,05}K_{0,19}Ca_{0,08}Pb_{0,74})Al_{1,60}Si_{2,27}O₈ pour EP54-1 et (Na_{0,08}K_{0,31}Ca_{0,09}Pb_{0,58})Al_{1,64}Si_{2,31}O₈ pour EP 422.

et visiblement les plus développés. On voit également, juste à la limite entre la pâte et les cristaux d'interface, un liseret de pâte enrichi en potassium. Finalement, notons que, malgré la présence d'une glaçure colorée au fer, les cristaux à l'interface ne présentent pas d'enrichissement notable en fer par rapport à la pâte. Pour aller plus loin, et interpréter ces variations de compositions locales observées à l'interface, il est nécessaire de mieux comprendre la formation et le développement de ces cristaux. Pour cela, des travaux sont en cours, menés par M. Godet, L. Cormier et N. Menguy à l'IMPMC, de caractérisation des interfaces de céramiques répliques élaborées au laboratoire et de céramiques de Palissy par microscopie électronique en transmission, afin d'étudier ces cristaux à l'échelle nanométrique. Ces travaux ont déjà permis de confirmer, par diffraction électronique, que ces cristaux d'interfaces étaient bel et bien des feldspaths de plomb, hypothèse qui était jusqu'ici uniquement soutenue par des analyses chimiques.

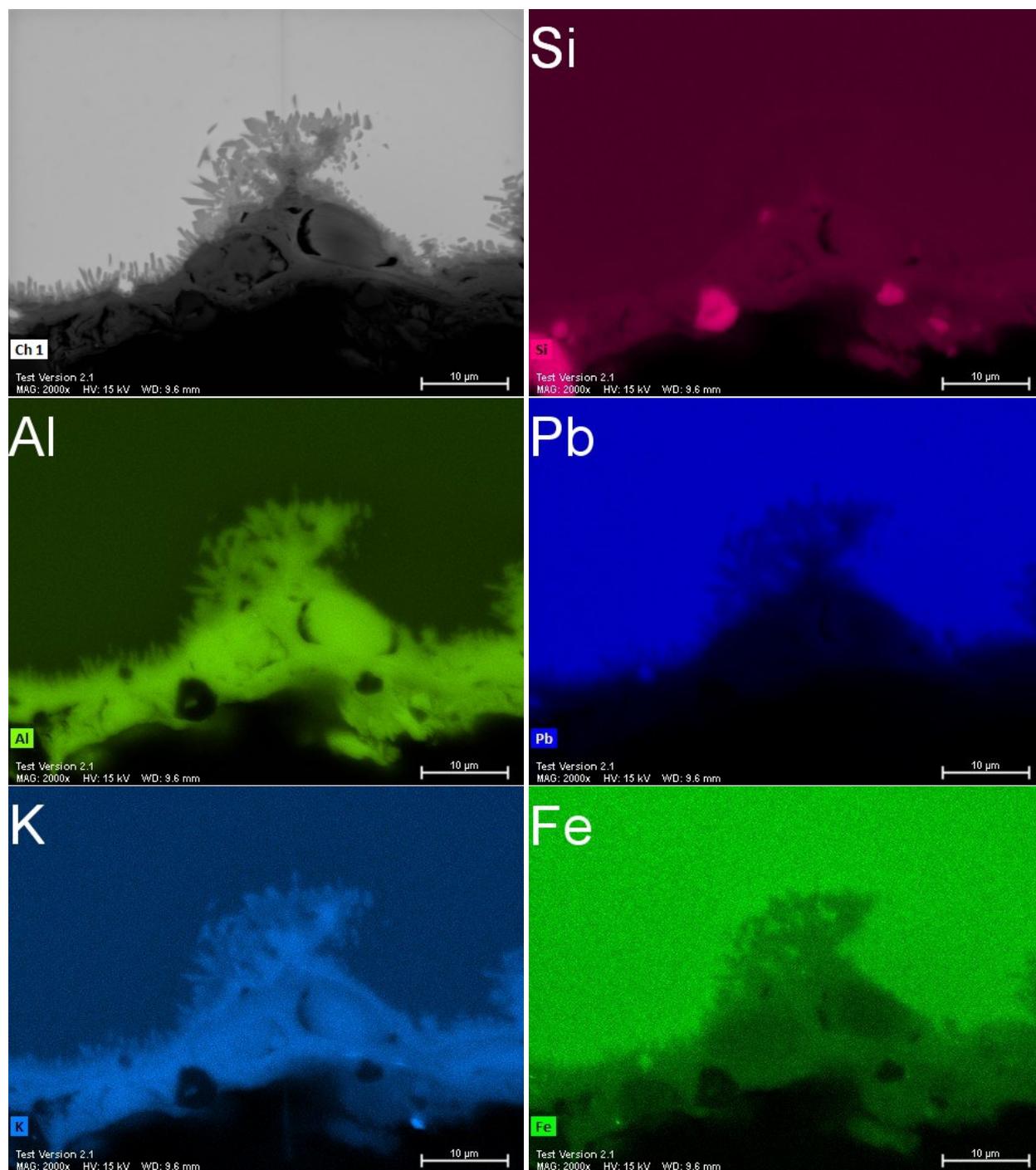


FIGURE 2.20 – Cartographie EDX de l'interface - EP341

Conclusion du chapitre 2

L'analyse des échantillons de Palissy, provenant de son atelier parisien mis au jour lors des fouilles archéologiques réalisées sur le site du Louvre entre 1984 et 2003, nous a permis de définir les caractéristiques générales des différents sous-ensembles de ses œuvres : pâte, glaçure et interface.

À la lumière des analyses, il est clair que Palissy utilisait des pâtes kaolinitiques peu voire non calcaires provenant de différents sites d'extraction de l'époque. Il utilisait de l'oxyde de manganèse et du smalt ou du saphre pour les colorer. Enfin, grâce à l'analyse Rietveld des diffractogrammes d'échantillons répliques traités thermiquement à différentes températures, et en se basant sur le rapport des taux $\frac{\text{mullite}}{\text{spïnelle}}$, dans ces recreations et dans les œuvres de Palissy, nous avons pu établir que la température de cuisson des pâtes de Palissy est comprise entre 950 et 1040 °C.

Les glaçures de Palissy sont des glaçures plombifères, pour la plupart très pauvres en oxydes alcalins et alcalino-terreux présentant des quantités non négligeables d'alumine. Ce même type de compositions ont été utilisées par ses Suiveurs après lui, mais aussi par des céramistes sans lien avec Palissy exerçant à différentes époques et dans différentes régions du monde. Il est donc intéressant d'étudier les relations structure-propriétés de ce système $\text{SiO}_2\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$ largement utilisé dans le monde de l'art céramique, et nous présenterons le fruit de nos recherches sur ce sujet dans le chapitre 5.

Les glaçures miel transparentes colorées au fer sont localisées dans un domaine particulièrement étroit du système $\text{PbO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et contiennent en moyenne 3,4% d'oxyde de fer. Certaines d'entre elles, les plus riches en oxyde de fer, présentent des phénomènes de cristallisation d'hématite, unique phase détectée dans le volume de la glaçure. Ces cristaux, formés au cours de la cuisson, peuvent être utilisés pour déterminer le procédé thermique employé par Palissy, grâce à un travail de recreation que nous présenterons dans le Chapitre 3.

L'interface pâte-glaçure dans les céramiques de Palissy est peu étendue ($\sim 20\ \mu\text{m}$), ce qui est typique de l'interaction à haute température entre un dépôt d'oxyde de plomb et de silice avec une pâte kaolinitique. Les cristaux visibles à l'interface des glaçures miel étudiées, ont pu être identifiés comme étant des feldspaths de plomb très riches en plomb. Les profils de composition acquis sur des glaçures de différentes couleurs montrent que les glaçures miel se distinguent par un gradient quasi-nul. Néanmoins, à proximité immédiate de la glaçure, on observe un maximum d'alumine associé à un minimum de silice. Pour interpréter ces constats, nous avons encore recours à des reconstitutions. Les résultats de cette étude seront présentés dans le Chapitre 4.

Références du chapitre 2

- [1] A. D'Anna, A. Desbat, D. Garcia, A. Schmitt, and Verhaeghe F. *La Céramique*. éditions errance, 2011.
- [2] T. Holtzapffel. *Les minéraux argileux*. Société Géologique du Nord, 1985.
- [3] J. Beauchamp. Les argiles. <https://www.u-picardie.fr/beauchamp/mst/argiles.htm>.
- [4] C. Langlois. Les argiles, génèse et utilisations. http://www.normalesup.org/~clanglois/Sciences_Terre/Argiles/Argiles0.html.
- [5] M. Godet, Y. Coquinot, and G. Wallez. Les terres-mêlées : Une prouesse céramique de bernard palissy à la renaissance. Master's thesis, École Nationale Supérieure de Chimie Paris, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, 2013.
- [6] G. Roisine, Y. Coquinot, and G. Wallez. Transformations minéralogiques et structurales d'argiles kaoliniques à haute température pour l'étude des céramiques de bernard palissy. Master's thesis, Université Pierre et Marie Curie, Sorbonne Université, 4 Place Jussieu, 75005 Paris, 2014.
- [7] G. Wallez, Y. Coquinot, G. Roisine, P. Lehuédé, and A. Bouquillon. Kaolinite-based renaissance ceramics: the hidden phase of bernard palissy. International Conference on Applied Mineralogy & Advanced Materials, 06 2017.
- [8] G. Wallez, Y. Coquinot, G. Roisine, P. Lehuédé, and A. Bouquillon. Palissy's ceramic artwork: a parallel structural analysis of kaolinite-based shards and mock-ups. E-MRS Spring Meeting 2018, 06 2018.
- [9] C. E. Weaver. The nature of TiO_2 in kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 24(5):215, 1976.
- [10] B. Palissy. *Discours Admirables*. M. le Jeune (Paris), 1580.
- [11] A. Neale. *Voyage en allemagne, en pologne; en moldavie et en turquie;*. Chez Gide, 20 rue Saint-Marc-Peydeau, Paris, 1818. traduit de l'anglais par Charles-Auguste Def.
- [12] J. CH. Leuchs. *Traité complet des couleurs*. Librairie scientifique-industrielle de Malher et Cie, passage dauphine, Paris, 1829. traduit de l'allemand.
- [13] Diderot and D'Alembert. édition numérique collaborative et critique de l'encyclopédie, 1751. <http://enccre.academie-sciences.fr/encyclopédie/>.
- [14] I. Biron. *Émaux sur métal du IXe au XIXe siècle*. Éditions Faton (Paris), 2015.
- [15] A. Zucchiatti, A. Bouquillon, I. Katona, and A. D'Alessandro. The 'della robbia blue': A case study for the use of cobalt pigments in ceramics during the italian renaissance. *Archaeometry*, 48(1):131–152, 2006.
- [16] B. Gratuze, I. Soulier, M. Blet, and L. Vallauri. De l'origine du cobalt :du verre à la céramique. *Revue d'Archéométrie*, 20:77–94, 1996.
- [17] S. Lee, Y. J. Kim, and H.-S. Moon. Phase transformation sequence from kaolinite to mullite investigated by an energy-filtering transmission electron microscope. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(10):2841–2848, 1999.
- [18] J. L. Holm. Kaolinites-mullite transformation in different Al_2O_3 - SiO_2 systems: Thermo-analytical studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3:1362–1365, 2001.

-
- [19] Cipriano di Michele Piccolpasso Piccolpasso. *Les Troys Livres de l'art du potier*. Librairie internationale, 24, rue Hautefeuille, Paris (1861), 1548. traduits de l'italien en langue française par Maistre Claudius Popelyn.
- [20] A. Munoz-Bongrand. Influence de la composition de la matrice vitreuse sur la couleur des glaçures plombifères de Bernard Palissy, 2018.
- [21] A. Kaur, A. Khanna, S. Singla, A. Dixit, G. P. Kothiyal, K. Krishnan, Suresh K. Aggarwal, V. Sathe, F. González, and M. González-Barriuso. Structure–property correlations in lead silicate glasses and crystalline phases. *Phase Transitions*, 86(8):759–777, 2013.
- [22] E. Gliozzo. The composition of colourless glass: a review. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 9(4):455–483, Jun 2017.
- [23] A. M. Jubb and H. C. Allen. Vibrational spectroscopic characterization of hematite, magnetite, and magnetite thin films produced by vapor deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(10):2804–2812, 2010.
- [24] M. S. Tite, I. Freestone, R. Mason, J. Molera, M. Vendrell-Saz, and N. Wood. Lead glazes in antiquity - methods of production and reasons for use. *Archaeometry*, 40(2):241–260, 1998.
- [25] J. Molera, M. Vendrell-Saz, M. Garcia-Vallés, and T. Pradell. Technology and colour development of hispano-moresque lead-glazed pottery. *Archaeometry*, 39(1):23–39, 1997.
- [26] B. Cochain, D. R. Neuville, G. S. Henderson, C. A. McCammon, O. Pinet, P. Richet, and L. Pinckney. Effects of the iron content and redox state on the structure of sodium borosilicate glasses: A raman, mössbauer and boron k-edge xanes spectroscopy study. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(3):962–971, 2012.
- [27] M. Fialin, C. Wagner, N. Métrich, E. Humler, L. Galois, and A. Bézou. $\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe}$ vs. $\text{FeL}\alpha$ peak energy for minerals and glasses: Recent advances with the electron microprobe. *American Mineralogist*, 86(4):456–465, 2001.
- [28] M. Fialin, A. Bézou, C. Wagner, V. Magnien, and E. Humler. Quantitative electron microprobe analysis of $\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe}$: Basic concepts and experimental protocol for glasses. *American Mineralogist*, 89(4):654–662, 2004.
- [29] A. Nitta, T. Miura, T. Komatsu, and K. Matusita. Glass formation in the system SiO_2 –pbo containing transition-metal oxides. *Journal of the American Ceramic Society*, 72(1):163–165, 1989.
- [30] A. Bouquillon, J. Castaing, F. Barbe, S.R. Paine, B. Christman, T. Crépin-Leblond, and A.H. Heuer. Lead-glazed rustiques figulines (rustic ceramics) of bernard palissy (1510–90) and his followers. *Archaeometry*, 59(1):69–83, 2016.
- [31] A. Bouquillon, J. Castaing, F. Barbe, T. Crépin-Leblond, L. Tilliard, S.R. Paine, B. Christman, and A.H. Heuer. French decorative ceramics mass-produced during and after the 17th century : chemical analyses of the glazes. *Archaeometry*, 2018.
- [32] D. L. Huntley, K. A. Spielmann, J. A. Habicht-Mauche, C. L. Herhahn, and A. R. Flegal. Local recipes or distant commodities? lead isotope and chemical compositional analysis of glaze paints from the salinas pueblos, new mexico. *Journal of Archaeological Science*, 34(7):1135 – 1147, 2007.
- [33] M. S. Walton. *Materials chemistry investigation of archaeological lead glazes*. PhD thesis, University of Oxford, 2004.

- [34] J. Molera, T. Pradell, N. Salvadó, and M. Vendrell-Saz. Interactions between clay bodies and lead glazes. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(5):1120–1128, 2001.
- [35] A. Ben Amara, M. Schvoerer, G. Thierrin-Michael, and M. Rammah. *ArchéoSciences, Revue d'Archéométrie*, 29:35–42, 2005.
- [36] J. Molera, T. Pradell, S. Martinez-Manent, and M. Vendrell-Saz. The growth of sanidine crystals in the lead of glazes of hispano-moresque pottery. *Applied Clay Science*, 7(6):483 – 491, 1993.
- [37] M. S. Walton and M. S. Tite. Production technology of roman lead-glazed pottery and its continuance into late antiquity. *Archaeometry*, 52(5):733–759, 2010.

Chapitre 3

Cristallisation des émaux



LES glaçures miel transparentes les plus riches en fer (3,22-4,90 wt% Fe_2O_3) présentes à la surface des tessons archéologiques sont caractérisées par un phénomène de cristallisation d'hématite (Fig. 2.5), qui pourrait nous servir à percer les secrets du procédé thermique de Bernard Palissy. Pour y arriver, il est nécessaire de bien comprendre le comportement thermique du système vitreux $\text{SiO}_2\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ qu'il emploie. Nous avons donc réalisé des échantillons modèles de glaçures, de composition plus simple que les glaçures archéologiques, et en absence de pâte dans un premier temps. Des échantillons répliques de céramiques entières, comprenant la glaçure et le support céramique, ont également été réalisés au cours de cette thèse et sont présentés dans le chapitre 4.

Quel est le domaine de température de stabilité de l'hématite néoformée? Peut-on attendre d'autres phases cristallines dans ce système? À partir de quelle température obtient-on un liquide dépourvu de cristaux (Température de liquidus)? À partir de quelle teneur en oxyde de fer, ce phénomène de cristallisation apparaît-il? Autant de questions qui vont nous permettre de tenter de définir plus précisément les conditions d'élaborations des glaçures de Palissy.

Afin de répondre à ces questions, après quelques rappels théoriques sur les phénomènes de cristallisation, et l'examen des diagrammes de phases binaires et ternaires issus du système quaternaire étudié, nous allons successivement étudier les comportements thermiques au cours du chauffage de mélanges vitrifiables d'oxydes réactifs, et ceux de verres préformés à haute température puis trempés.

3.1 Cristallisation dans les verres

3.1.1 Formation d'un verre

Pour obtenir un verre, on chauffe classiquement un mélange de réactifs, constitué d'oxydes et de carbonates, dit mélange vitrifiable, à haute température ($T > T_{Liquidus}$) pour obtenir un liquide homogène. Ce liquide est ensuite trempé, c'est-à-dire refroidi rapidement ($\sim 10^3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$). Ce faisant, on évite généralement la présence de phases cristallines. Bien sûr, tous les systèmes ne présentent pas la même tendance à vitrifier. De certains, comme la silice, on obtiendra facilement un verre, en raison de la viscosité élevée du liquide surfondu. Pour d'autres, il faudra développer des trésors d'ingéniosité (hypertrempe, accroissement de la complexité chimique). Les phénomènes de cristallisation ont donc largement été étudiés par la communauté verrière, afin de contrôler au mieux la formation d'un verre. Nous allons rappeler quelques éléments théoriques permettant d'appréhender ces phénomènes.

Tout verre proprement préparé par fusion-trempe passe par un état liquide homogène à haute température ($\geq T_{Liquidus}$). Considérons donc cet état comme un point de départ, lorsque la température diminue et passe sous la température de liquidus, le système se trouve dans un état métastable de liquide surfondu, caractérisé par un degré de surfusion $\Delta T = T_{Liquidus} - T$. Le système aura d'autant plus thermodynamiquement "envie" de cristalliser que ce degré de surfusion est important. En effet, la variation d'énergie libre volumique associée à la formation d'un cristal depuis le liquide s'écrit :

$$\Delta G = G_{cristal} - G_{liquide} = \Delta H \frac{\Delta T}{T_{liquidus}} \leq 0$$

où ΔH est la chaleur libérée, par unité de volume, par le système au cours de la réaction de formation du cristal. Cette variation d'enthalpie libre est négative et constitue le moteur de la formation du cristal, on l'appelle "force motrice de cristallisation" [1].

Il faut également considérer, du point de vue thermodynamique, lors de la formation du cristal, la création d'une interface liquide surfondu - cristal, coûteuse en énergie, qui freine la réaction. Cette interface étant caractérisée par une énergie surfacique γ , on peut écrire le travail W à fournir pour former un cristal de volume V et de surface S , à température donnée :

$$W = S\gamma + V\Delta G$$

On a ainsi deux termes antagonistes à la formation du cristal depuis le liquide : le terme interfacial représente une barrière énergétique vers l'état cristal plus stable (Fig. 3.1). Néanmoins, l'enthalpie libre étant proportionnelle au degré de surfusion, et l'énergie surfacique γ dépendant peu de la température, on devrait toujours atteindre une température ($T < T_{Liquidus}$) telle que W devient négatif. Ainsi, tout liquide surfondu devrait finir par cristalliser au cours de son refroidissement. Ce n'est pas le cas, car la cinétique de la réaction dépend à la fois de la mobilité des espèces dans le liquide et de l'énergie d'agitation thermique disponible pour franchir la barrière énergétique $S\gamma$. Le liquide étant d'autant plus visqueux que la température est faible, la cinétique de cristallisation diminue drastiquement. De plus, la diminution de température conduit à

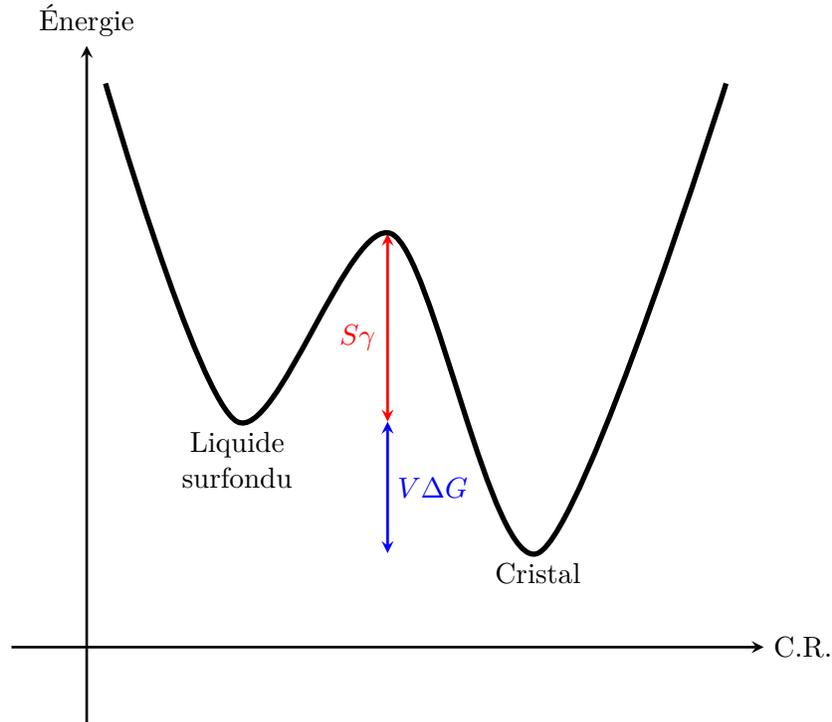


FIGURE 3.1 – Chemin réactionnel de la formation d'un cristal à partir du liquide surfondu ($T < T_{Liquidus}$) [1].

une diminution de l'énergie d'agitation thermique disponible nécessaire au franchissement de la barrière. La réaction n'a donc pas nécessairement lieu, malgré l'augmentation du degré de surfusion [1].

Tout phénomène de cristallisation peut être scindé en deux phénomènes distincts : la nucléation, c'est à dire l'apparition d'un nucléus et la croissance de ce nucléus pour former un cristal. Ces deux phénomènes ont des barrières d'activation différentes, car contrairement à la nucléation, le terme d'énergie de surface $S\gamma$ devient négligeable devant $V\Delta G$ pour la croissance et donc les domaines de températures auxquels ils ont lieu sont généralement différents (Fig. 3.2). La quantité de cristaux obtenus dans le matériau final dépend du temps de séjour dans ces domaines de nucléation et de croissance. Un refroidissement brusque du liquide depuis la température de liquidus $T_{liquidus}$ à la température de transition vitreuse T_g aura tendance à conduire à la formation d'un verre. Un séjour prolongé dans le domaine de nucléation ($T_1 \leq T \leq T_2$) produira un grand nombre de nuclei, qui sont, par définition, trop petits pour gêner la transparence du matériau final. Si, par contre, après avoir créé un grand nombre de nuclei, on séjourne longtemps dans le domaine de température de la croissance ($T_3 \leq T \leq T_f$), on obtiendra un grand nombre de cristaux, pouvant conduire à l'opacité du matériau final. Notons que le séjour dans ce dernier domaine, sans passage au préalable dans le domaine de nucléation, conduit à un matériau sans cristallisation, puisqu'aucun nucleus n'est présent pour croître. Enfin, un séjour prolongé entre les températures T_2 et T_3 , domaine de température permettant à la fois la nucléation de nuclei et leur croissance, conduira à l'obtention d'un matériau cristallisé (Fig 3.2).

Selon qu'il désire obtenir un matériau parfaitement vitreux, partiellement cristallisé ou complètement cristallisé (vitrocéramiques), le verrier peut donc appliquer différents traitements ther-

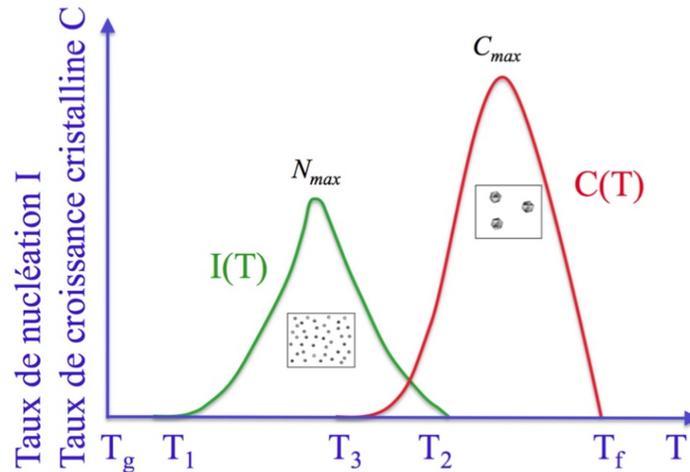


FIGURE 3.2 – Évolution du taux de nucléation I , et du taux de croissance C , en fonction de la température [1].

miques. Généralement, pour préparer des vitrocéramiques de façon contrôlée, il prépare un objet en verre ($T < T_g$) qu'il porte ensuite à température ($T > T_g$) pour provoquer la nucléation puis la croissance. Cela nécessite au préalable une bonne connaissance du système étudié (courbes de nucléation et de croissance (Fig. 3.2)). La problématique de l'obtention d'une glaçure est cependant légèrement différente pour le céramiste. Ce dernier, contrairement au verrier, ne peut pas appliquer n'importe quelle vitesse de refroidissement. En effet des vitesses trop élevées de refroidissement pourrait conduire à l'éclatement de l'objet céramique ou à des défauts de surface de la glaçure. Il n'a donc pas tout à fait la même liberté que le verrier, en ce qui concerne son traitement thermique. Aussi, nous allons passer en revue différents cas de figure, spécifiques à la confection de glaçures, pouvant mener à la formation de phases cristallines.

3.1.2 Origine des défauts cristallins dans les glaçures

Les glaçures se distinguent des verres par leur très faible épaisseur ($\sim 100 \mu\text{m}$) et par le support céramique sur lequel elles sont déposées, ce qui rajoute des contraintes sur le traitement thermique comme nous venons de le dire, mais aussi de nombreux sites de nucléation hétérogène potentiels, du fait de la rugosité de ce support. Elles sont également beaucoup plus fines et sont caractérisées, de ce fait, par des rapports $\frac{\text{surface}}{\text{volume}}$ beaucoup plus élevés qu'un verre. Tout ceci rend les glaçures beaucoup plus sujettes à un phénomène de cristallisation hétérogène, c'est à dire à l'apparition de nucléi à partir des différentes phases cristallines présentes à la surface de la céramique, ce qui facilite grandement leur formation, en abaissant la barrière énergétique interfaciale à franchir $S\gamma$ (Fig. 3.1). De plus, comme nous l'avons dit dans le chapitre 2, la pâte sous-jacente peut également modifier de manière significative la composition de la glaçure et donc modifier sa viscosité au cours du temps (cas d'un enrichissement en Al_2O_3 par exemple), et donc la cinétique de formation des cristaux. Nous allons décrire les phénomènes susceptibles d'avoir lieu au cours des différentes étapes de la cuisson pouvant mener à la présence de défauts cristallins dans les glaçures. Pour cela, il est intéressant de distinguer deux cas : celui où le **mélange vitrifiable est fondu puis trempé au préalable**, afin d'obtenir un verre homogène, le dépôt consiste alors en un verre homogène réduit

en poudre qu'on appelle une **fritte** (1); et celui où le mélange est non traité au préalable, il est alors constitué des **oxydes et carbonates réactifs broyés** ensemble (2).

Lors de la montée en température, dans le cas (1), le système passe par les domaines de nucléation puis de croissance, un phénomène de cristallisation peut donc avoir lieu (Fig. 3.2). Dans le cas (2), les matières premières réagissent entre elles lors de la montée en température, pouvant donner lieu à la formation de phases intermédiaires différentes du cas (1). Les mêmes phases que dans le cas (1) peuvent également se former par le même processus de cristallisation. Enfin, certaines matières premières particulièrement inertes ou réfractaires peuvent ne pas être digérées par le liquide si le traitement thermique est trop court ou si on ne monte pas à une température suffisamment élevée (3). Si une température assez élevée est atteinte ($T \geq T_{Liquidus}$) pendant assez longtemps, les deux cas peuvent converger vers un état liquide dépourvu de phases cristallines, le système est alors "amnésique" à son histoire thermique et n'en garde aucune trace (4). Si la température atteinte est trop basse, ou maintenue pendant un temps trop court, le système peut conserver des "souvenirs" (hétérogénéités à l'échelle macro- ou microscopique) de son histoire thermique et présenter des phases cristallines variées selon le cas.

Lors du refroidissement, la trempe étant hors de propos pour des raisons liées à la pratique de la céramique évoquées plus haut, le système, tel qu'il se trouve à haute température, refroidit relativement lentement ($\sim 100\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$). Dans le cas (4), le système liquide refroidit et passe par le domaine de température où nucléation et croissance ont lieu en même temps ($T_3 \leq T \leq T_2$) (Fig. 3.2), il est alors susceptible d'être le siège d'un phénomène de cristallisation. Tout dépend de la vitesse à laquelle cette zone est traversée, et donc à quel point le système a le temps de réagir. Dans le cas (3) le système passe d'abord par un domaine de croissance, où les phases cristallines présentes peuvent donc continuer à croître ou servir de site de nucléation hétérogène pour d'autres phases.

La microstructure de la glaçure finale dépend donc largement des températures maximales atteintes, et de la durée de la cuisson, c'est-à-dire des vitesses de chauffe et de refroidissement, et bien sûr de la propension du système considéré à cristalliser (Fig. 3.2). C'est pourquoi il est important de bien connaître son comportement à la cristallisation. Nous allons donc passer en revue les diagrammes de phases disponibles dans la littérature, pour établir quelles phases sont susceptibles de se former dans le cas des glaçures miel transparentes de Palissy.

3.1.3 Analyse des diagrammes de phases

Afin de déterminer les phases susceptibles de se former lors d'un traitement thermique ou au cours du refroidissement du liquide, nous projetons la composition moyenne des glaçures miel transparentes de Palissy sur les différents diagrammes de phases binaires ou ternaires des oxydes majeurs $\text{SiO}_2, \text{PbO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$ (table 3.1).

PbO–SiO₂ Sur le binaire PbO–SiO₂ (Fig. 3.3), on peut voir que l'on se trouve à droite de l'eutectique situé à 60 mol% SiO₂, dans une zone où la température de liquidus augmente très rapidement avec le taux de silice, mais qui reste néanmoins relativement basse pour nos compositions ($T_{Liquidus} \leq 800\text{ }^\circ\text{C}$). Les phases cristallines susceptibles de se former dans ce système sont : à

Chapitre 3 : Cristallisation des émaux

TABLE 3.1 – Composition moyenne (wt%) des dix-sept glaçures miel transparentes étudiées calculée à partir des mesures acquises par EDS (Chapitre 2) et projections sur les diagrammes de phases des oxydes majeurs.

	SiO ₂	PbO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO
Palissy (wt%)	29,2	59,1	6,0	3,4	0,4	0,1	0,3	0,2	0,8
Palissy (mol%)	56,5	30,8	6,8	2,5	0,6	0,2	0,3	0,5	1,7
PbO–SiO ₂	33,0 (64,7)*	67,0 (35,3)							
PbO–Al ₂ O ₃		90,8 (81,9)	9,2 (18,1)						
PbO–SiO ₂ –Al ₂ O ₃	30,9 (60,0)	62,7 (32,8)	6,3 (7,2)						
PbO–Fe ₂ O ₃		94,6 (92,6)		5,4 (7,4)					
PbO–SiO ₂ –Fe ₂ O ₃	31,8 (62,9)	64,5 (34,3)		3,7 (2,7)					

*Les valeurs entre parenthèses correspondent aux compositions molaires.

droite de l'eutectique la tridymite, le quartz (deux polymorphes de la silice) et à gauche de l'eutectique l'alamosite PbSiO₃ et Pb₅Si₈O₂₁ (une phase orthorombique à fusion non congruente) (Fig. 3.3). Smart et al. [2] ont obtenu cette dernière phase pour différentes compositions par traitements thermiques de mélanges d'oxydes à basse température, mais elle n'a jamais été obtenue par cristallisation du liquide. Dans cette zone de composition, lors du refroidissement du liquide surfondu, seuls l'alamosite et le quartz sont formés.

PbO–Al₂O₃ Sur ce binaire, on atteint une température de liquidus très élevée ($T_{Liquidus} \geq 1200^\circ\text{C}$), ce qui illustre bien le caractère réfractaire de l'alumine. Les phases susceptibles de se former depuis le liquide sont PbAl₁₂O₁₉ à haute température ($T \geq 953^\circ\text{C}$), phase à structure hexagonale, PbAl₂O₄, Pb₂Al₂O₅, et enfin du massicot PbO, phase orthorombique de l'oxyde de plomb (Fig. 3.4) [3]. Il est intéressant de noter qu'en établissant ce diagramme de phases, Oudich et al. n'ont réussi à atteindre l'équilibre que lorsque les mélanges contenaient de l'alumine amorphe. L'alumine cristalline n'était jamais entièrement digérée dans les mêmes conditions de température et de temps, et ne permettait donc pas d'atteindre l'équilibre [3].

PbO–SiO₂–Al₂O₃ Sur ce diagramme ternaire (Fig. 3.5), on se trouve le long de la vallée entre le point B et le premier eutectique rencontré sur le binaire PbO–SiO₂ en venant du pôle siliceux. On remarque la présence, autour de cette vallée, de nombreuses phases cristallines ternaires capables de se former, en plus des phases binaires déjà mentionnées dans le système PbO–SiO₂ : PbAl₂Si₂O₈, Pb₅Al₂Si₁₀O₂₈, Pb₁₂Al₂Si₂O₅₅, Pb₁₂Al₂Si₁₇O₄₉, Pb₆Al₂Si₆O₂₁, Pb₄Al₂Si₅O₁₇ [4]. Il est probable que la présence d'autant de phases cristallines différentes dans cette région du dia-

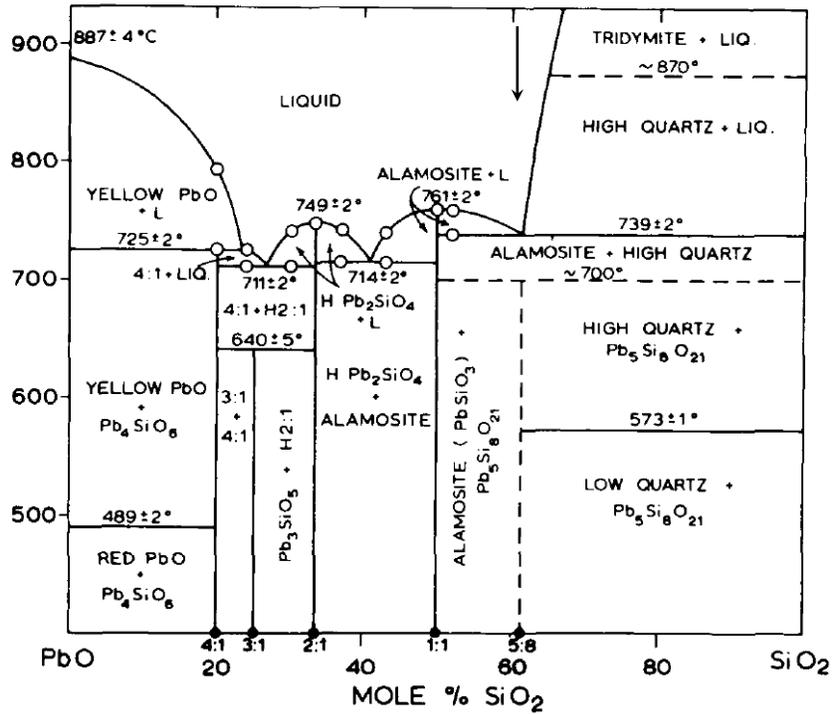


FIGURE 3.3 – Diagramme de phases (mol%) du système binaire PbO–SiO₂ [2]. La flèche indique la projection de la composition moyenne des glaçures étudiées sur le diagramme.

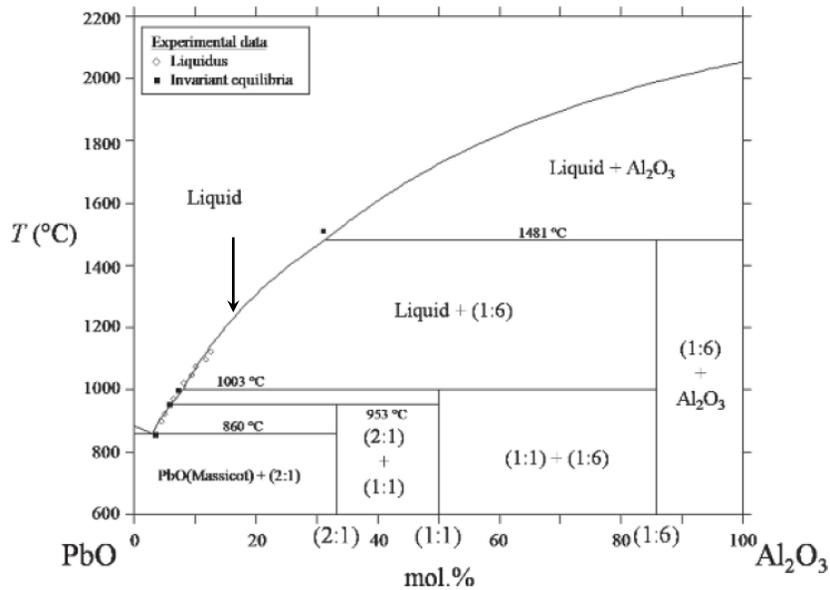


FIGURE 3.4 – Diagramme de phases (mol%) du système binaire PbO–Al₂O₃ [3]. (1:6) : PbAl₁₂O₁₉, (1:1) : PbAl₂O₃, (2:1) = Pb₂Al₂O₅. La flèche indique la projection de la composition moyenne des glaçures étudiées sur le diagramme.

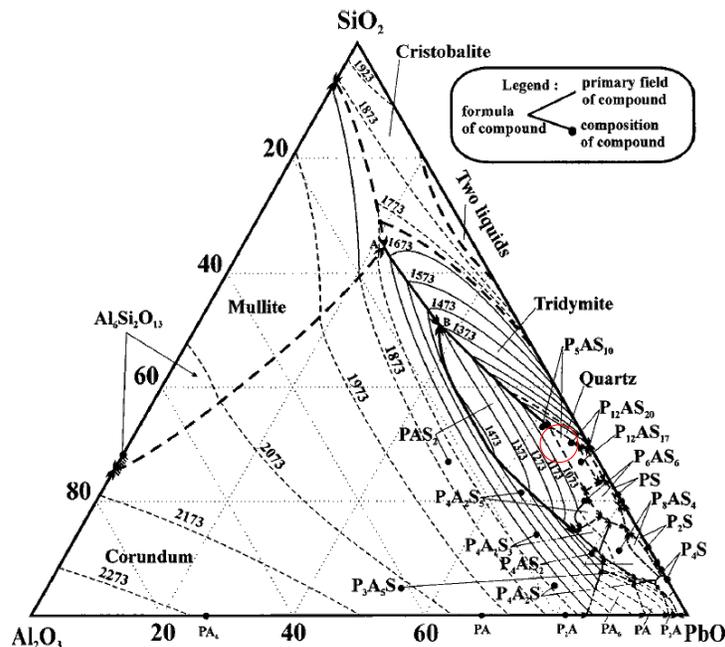


FIGURE 3.5 – Diagramme ternaire (wt%) du système ternaire $\text{PbO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [4]. Le cercle rouge indique la projection de la composition moyenne des glaçures étudiées sur le diagramme.

gramme, et donc d'arrangements cristallins possibles, provoque une frustration du système au cours du refroidissement du liquide et facilite sa vitrification [5]. Ceci expliquerait la grande facilité que l'on a d'obtenir un verre de cette composition.

$\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$ Sur ce binaire, on se situe très prêt du pôle PbO (Fig. 3.6), dès lors on ne s'attend qu'à la formation de PbO et de $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, phase quadratique.

$\text{PbO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Sur ce ternaire, nous n'avons pu trouvé dans la littérature [7], qu'une coupe à 650°C spécifiant les phases en présence (Fig. 3.7). Il est intéressant de noter la présence de deux phases ternaires : la mélanotékite $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_9$, qui cristallise dans le système orthorhombique et une phase notée X par les auteurs, dont la composition n'a pas pu être clairement définie, mais est proche de $\text{Pb}_{12}\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_{19}$ et cristalliserait dans le système quadratique. Au vu de ce diagramme, on peut s'attendre à la formation de quartz, d'alamosite et de mélanotékite dans les glaçures de Palissy.

Comme nous l'avons vu, le passage d'un système binaire à un système ternaire modifie souvent les phases cristallines susceptibles de se former, notamment en ajoutant des phases inexistantes au système binaire, il est donc difficile de prédire quelles phases risquent de cristalliser au cours de nos essais dans le système quaternaire $\text{PbO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. En particulier, la présence d'hématite comme seule phase cristalline mise en évidence dans le cœur des glaçures riches en fer de Palissy (Chapitre 2), ne se comprend pas à la lecture de ces diagrammes de phases. Pour cela, il serait utile de réaliser des simulations thermodynamiques dans ce système pour déterminer quelles phases pourraient cristalliser [8]. Confrontons maintenant la théorie à l'expérience. Nous allons d'abord présenter les résultats obtenus sur les traitements thermiques réalisés à partir de mélanges

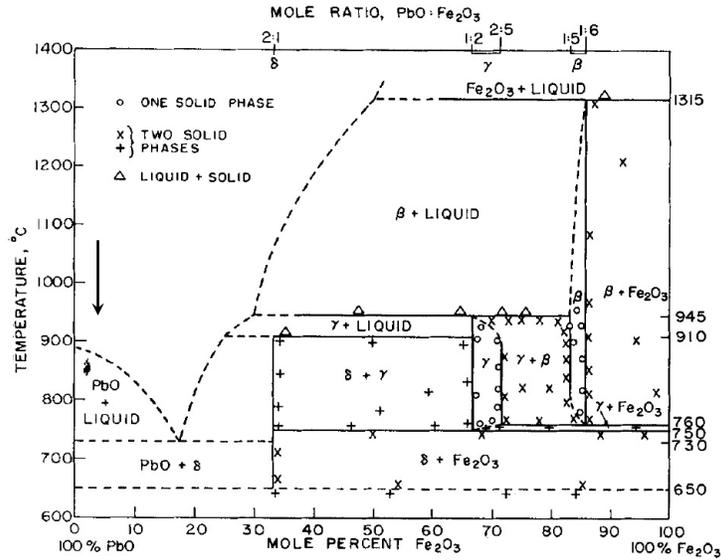


FIGURE 3.6 – Diagramme binaire(mol%) du système binaire PbO–Fe₂O₃ [6]. β = Magnétoplumbite PbFe₁₂O₁₉. La flèche indique la projection de la composition moyenne des glaçures étudiées sur le diagramme.

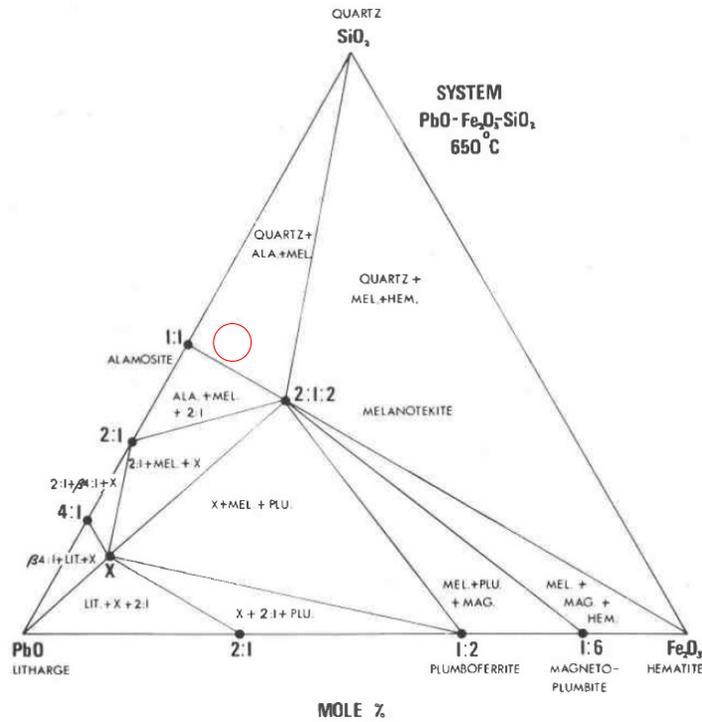


FIGURE 3.7 – Diagramme ternaire (mol%) à 650 °C du système ternaire PbO–SiO₂–Fe₂O₃ [7]. Le cercle rouge indique la projection de la composition moyenne des glaçures étudiées sur le diagramme.

Chapitre 3 : *Cristallisation des émaux*

vitriifiables d'oxydes réactifs, puis nous aborderons les résultats concernant le traitement thermique des verres.

3.2 Évolution thermique de mélanges vitrifiables

3.2.1 Différents paramètres étudiés

Afin d'étudier les phénomènes de cristallisation du système employé par Palissy, nous avons choisi la composition d'un tesson particulier, particulièrement riche en fer (> 5 wt% Fe_2O_3) afin de maximiser nos chances d'observer des phénomènes de cristallisation de phases riches en fer dans nos échantillons répliques, que nous avons légèrement simplifiée (table 3.2). Au début de cette étude, seule la composition mesurée par PIXE était disponible, et nous nous sommes donc basés sur ces données pour réaliser les échantillons répliques, bien que ce ne soit pas la technique la plus adaptée¹. Les glaçures répliques ont été préparées à partir de réactifs commerciaux² et les mélanges vitrifiables correspondant ont été calcinés à 350°C puis 500°C pendant 2h et broyés manuellement. Après ce traitement thermique, la mesure de la perte de masse indique que les précurseurs (nitrates, carbonates et acétates) se sont totalement décomposés pour former les oxydes correspondants.

TABLE 3.2 – Composition massique, mesurée par PIXE, d'une glaçure d'un tesson particulièrement riche en fer (EP55), et composition massique nominale du mélange utilisé pour l'étude. Pour réaliser les glaçures répliques, nous avons choisi de reprendre les éléments majeurs et les deux éléments mineurs les plus abondants (K, Ca) et les plus susceptibles d'impacter le comportement du liquide.

	SiO ₂	PbO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO
EP55	24,3	64,1	4,3	5,4	0,4	0,01	0,3	0,09	1,1
Réplique	24,5	64,4	4,3	5,4	0,0	0,0	0,3	0,0	1,1

Différents traitements thermiques Après préparation de ce mélange, les réactifs ont été portés à différentes températures et refroidis à différentes vitesses. Le but n'étant pas ici de reproduire le procédé de cuisson de Palissy, mais de comprendre les phénomènes (réactions, cristallisations ...) mis en jeu au cours du chauffage, nous nous sommes délibérément écartés des durées typiques employées par les céramistes, afin d'observer les différents phénomènes discutés plus haut (cas (2)). Ainsi, environ 1 g du mélange précédent a été chauffé dans un creuset de platine, sous flux d'oxygène et porté à température ($777 \leq T \leq 1046^\circ\text{C}$) pendant 10 h, en suivant une vitesse de montée de 2°C min^{-1} (Fig. 3.8). Pour chaque température, deux échantillons ont été préparés : l'un a été trempé pour obtenir une "image" de l'état du système à la fin du palier de 10 h et l'autre a été refroidi très lentement (5°C h^{-1}) jusqu'à 450°C pour favoriser les phénomènes de cristallisation (Fig. 3.8). En dessous de cette température les phénomènes de cristallisations ne sont plus censés avoir lieu à cause de la viscosité trop importante du liquide ($T \leq T_g$) et les échantillons répliques

1. En PIXE, la géométrie des échantillons archéologiques est rarement idéale pour réaliser des analyses quantitatives. De plus, la profondeur de glaçure analysée dépend beaucoup de l'élément analysé (5 μm pour Al, Si ; 20 μm pour Fe, et 80-100 μm pour Pb) [9]. Selon la taille de la glaçure, cela peut amener à des biais, la composition en éléments légers et en éléments de transition issue de l'analyse PIXE étant finalement bien plus marquée par la composition de la glaçure proche de la surface que par celle proche de l'interface et donc particulièrement sensible à l'altération. Pour cette raison, quand cela est possible, on préfère utiliser le MEB-EDX sur une coupe polie. Néanmoins, les glaçures considérées ici étant peu altérées, la composition mesurée par PIXE reste proche de celle mesurée par EDX (Annexe A).

2. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98%, Sigma Aldrich), SiO_2 (99%, Prolabo), $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99%, Prolabo), CaCO_3 (99%, Prolabo), Fe_2O_3 (99%, Prolabo), PbCO_3 (99,9%, Sigma Aldrich).

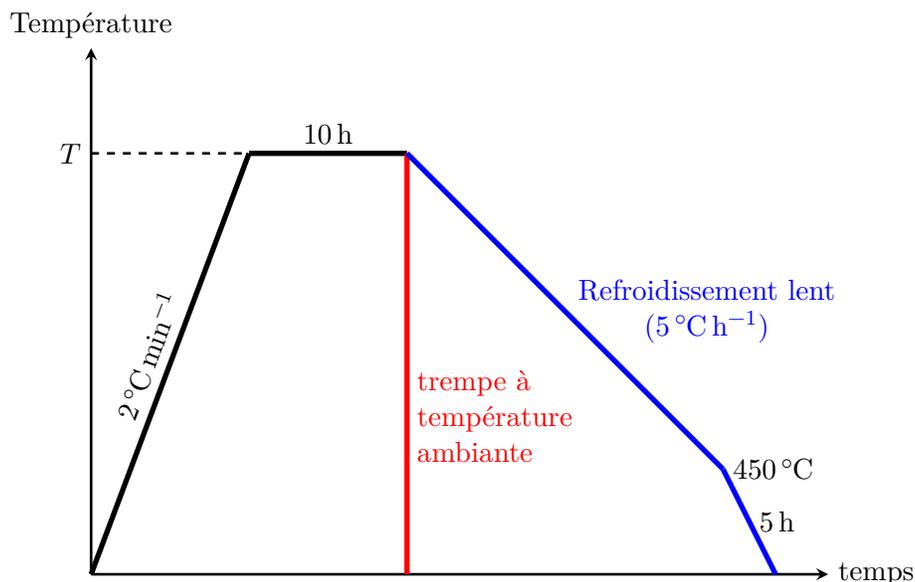
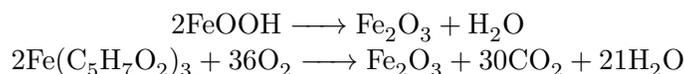


FIGURE 3.8 – Schéma du traitement thermique utilisé pour synthétiser les glaçures répliques, le refroidissement lent (en bleu) dure entre trois et cinq jours selon la température maximale (T) atteinte.

sont refroidis depuis 450°C à température ambiante en 5 h. Le domaine de température étudié a été établi en s'appuyant sur le diagramme binaire $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ (Fig. 3.3) pour la température la plus basse, afin qu'au moins un liquide binaire se forme ($T \geq 740^{\circ}\text{C}$), et sur les résultats expérimentaux obtenus pour la température la plus haute (disparition des phases cristallines dans le liquide : $T > T_{\text{Liquidus}}$).

Différents vecteurs de fer La dispersion des ions Fe^{3+} dans le liquide a un rôle primordial sur les phases cristallines en présence dans la glaçure. Une faible quantité d'ions fer(III), mal dispersée, peut conduire à des sur-concentrations locales conduisant à la cristallisation d'une phase, qui n'aurait possiblement pas été observée si les ions fer(III) avaient été mieux dispersés dans le liquide. Pour jouer sur cet aspect, nous avons utilisé des porteurs de fer, plus ou moins réactifs, toute chose étant égale par ailleurs : l'hématite Fe_2O_3 , la goethite FeOOH et l'acétylacétonate de fer(III) $\text{Fe}(\text{acac})_3$. L'hématite est la phase la plus stable à haute température, avec un point de fusion à 1565°C , et réagit donc le plus difficilement avec le liquide et peut conduire à une moins bonne dispersion. D'après les analyses thermodifférentielles (ATD³) réalisées sur la goethite et sur l'acétylacétonate de fer (III), ces précurseurs de fer sont beaucoup plus réactifs. Considérons les réactions de décompositions suivantes pour ces deux réactifs :



Le pic endothermique observé sur le thermogramme de la goethite situé à 300°C s'accompagne d'une perte de masse d'environ 10% (Fig. 3.9 - gauche), ce qui correspond à l'évaporation de l'eau

3. L'analyse a été réalisée sur un instrument STA 449 F3 Jupiter®, Netzsch, dans un creuset d'alumine, en chauffant jusque 1000°C à $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sous flux de diazote.

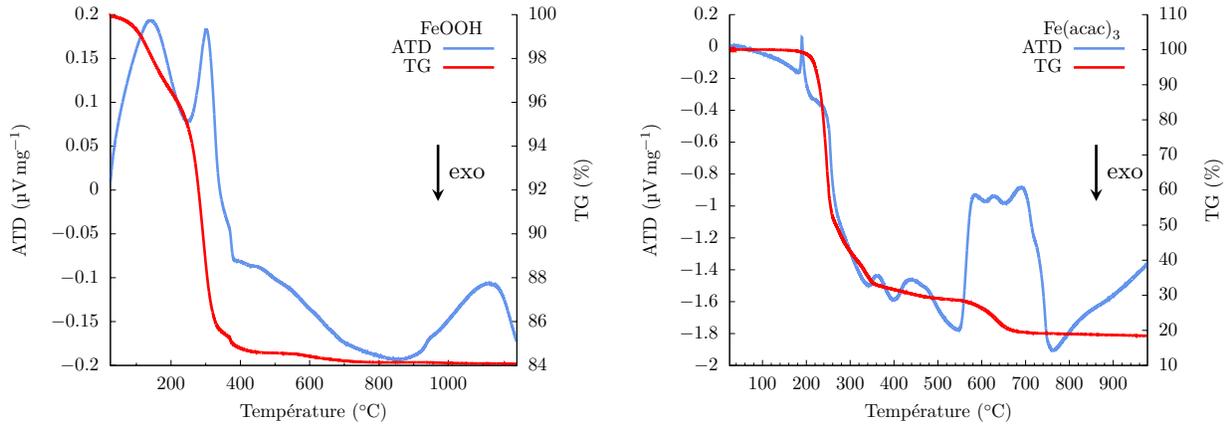

 FIGURE 3.9 – ATD/TG ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) de la goéthite (à gauche) et de l’acétylacétonate de fer(III) (à droite).

TABLE 3.3 – Récapitulatif des différents échantillons synthétisés : nature et granulométrie du vecteur de fer employée dans le mélange, et températures de cuisson. Tous les échantillons ont été doublés pour obtenir une glaçure refroidie lentement, et une glaçure trempée.

Vecteur de fer	granulométrie	températures ($^{\circ}\text{C}$)
Fe_2O_3	non contrôlée	777, 825, 875, 923, 1023
	$\leq 40\ \mu\text{m}$	845, 893, 923, 1037
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	non contrôlée	850, 898, 946, 996
FeOOH	non contrôlée	845, 938, 1038
	$\leq 40\ \mu\text{m}$	850, 899, 946, 996, 1038

Les températures indiquées ont été mesurées par thermocouple dans le four à l’emplacement de l’échantillon.

dans la réaction envisagée. Sur l’ensemble du thermogramme, la perte de masse est plus importante ($\sim 16\%$) sûrement à cause de la présence d’eau adsorbée, on voit en effet qu’une perte de masse à lieu à basse température ($T \leq 200\text{ }^{\circ}\text{C}$), avant que la goéthite ne commence à se décomposer en hématite vers $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le pic endothermique observé sur le thermogramme (Fig. 3.9 - droite) de l’acétylacétonate de fer (III) à $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ n’est accompagné d’aucune perte de masse et est attribuée à la fusion du complexe (attendue à $183\text{ }^{\circ}\text{C}$). Le reste du thermogramme est complexe et n’a pas pu être interprété, la perte de masse totale mesurée est de 82% contre 91% pour la réaction de décomposition envisagée, ce qui peut indiquer que les réactions qui interviennent réellement ne sont effectivement pas aussi simples que notre modèle. Il est difficile de prédire comment se comporteront ces précurseurs de fer dans le mélange, mais on a montré qu’ils sont moins stables en température que l’hématite Prolabo, et on s’attend donc à obtenir une meilleure dispersion des ions fer (III) dans le liquide. Dans le cas de la goéthite et de l’hématite, nous avons également réalisé des séries d’échantillons en ne sélectionnant, par tamisage, que la fraction fine du vecteur de fer ($\leq 40\ \mu\text{m}$), afin d’avoir des grains de petites tailles, donc plus réactifs, toujours dans l’idée de maximiser la dispersion des ions fer (III) dans le liquide.

3.2.2 Succession des phases cristallines observées en température

Les glaçures répliques synthétisées au cours de cette étude présentent des microstructures variables en fonction de la température, qui ont été caractérisées par DRX, EDX et spectroscopie Raman. Elles peuvent être rangées dans trois domaines de températures distincts selon les microstructures observées. La succession, en température, des phases observées dans les glaçures répliques est la même quelque soit l'état (nature et granulométrie) du vecteur de fer. Pour des raisons de clarté, nous allons d'abord présenter cette succession de phases à travers les glaçures préparées avec de l'hématite de granulométrie non contrôlée, puis nous présenterons les différences microstructurales induites en changeant la nature ou la granulométrie du vecteur de fer dans la sous-section suivante (3.2.3).

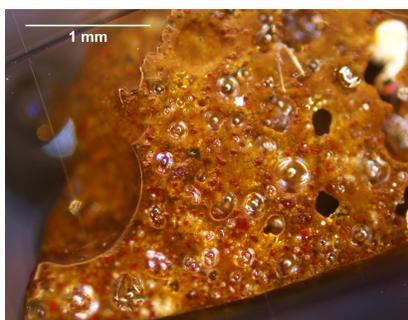


FIGURE 3.10 – Image en microscopie optique, sous lumière polarisée, d'une glaçure réplique cuite à 827 °C et refroidie lentement : la glaçure est hétérogène, marquée par de nombreuses inclusions cristallines et par de nombreuses bulles. La glaçure a été préparée avec de l'hématite de granulométrie non contrôlée en tant que vecteur de fer.

Basses températures ($T \leq 893$ °C) Parmi les échantillons préparés dans cette gamme de températures, les glaçures cuites à très basse température ($T \leq 827$ °C) sont brunes sombres avec des reflets verdâtres. De nombreuses bulles et inclusions de phases cristallines néoformées et de matières premières infondues rendent ces glaçures complètement opaques (Fig. 3.10). Les glaçures deviennent translucides avec une couleur miel à partir de 850 °C. Notons que ces glaçures contiennent toujours de nombreuses inclusions, la translucidité dépend donc étroitement de la taille de l'éclat observé ; au delà de quelques millimètres, l'éclat apparaît complètement opaque. Les diffractogrammes⁴ des glaçures refroidies lentement sont dominées par la mélanotékite $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ (MI) et présentent quelques pics peu intenses associées à l'hématite Fe_2O_3 (H), deux phases cristallines riches en oxyde de fer (Fig. 3.11, $T = 777$ -875 °C). Les diffractogrammes des glaçures trempées à ces basses températures présentent, en plus des pics associés à ces deux phases, le pic (011) du quartz indiquant la présence de grains infondus (Fig. 3.12, 777-825 °C). **À ces basses températures, une cuisson de 10 h ne suffit donc pas à dissoudre complètement les matières premières.** On peut noter également que l'intensité des pics de diffraction de la mélanotékite augmente avec la température, et qu'elle est bien moins importante dans le cas des glaçures trempées que des glaçures refroidies lentement, ce qui traduit un développement moins important des cristaux de mélanotékite dans les glaçures trempées. Ces cristaux poursuivent donc leur croissance au cours du refroidissement. Pour aller plus loin dans la description de leur microstructure, les glaçures

4. Les glaçures sont broyées manuellement, et les diffractogrammes sont enregistrés sur un diffractomètre Bragg-Brentano PANalytical X'Pert Pro (Cu $K\alpha_1$, $\lambda=1,5406$ Å) entre 10 et 40° (2θ) avec un pas de 0,02°. L'intensité diffractée est accumulée pendant 1,4s à chaque pas.

répliques ont été observées au MEB, et afin d'identifier les phases cristallines à cette échelle d'observation, les inclusions ont été caractérisées par EDX⁵ (table 3.4), et par spectroscopie Raman⁶ (Fig. 3.13). Les cristaux de mélanotékite, en gris clair sur les images MEB, sont relativement grands et bien facettés (Fig. 3.14a, 3.14c, 3.14d, 3.15b, 3.15c), tandis que l'hématite, en noir, forme des cristaux ellipsoïdaux, submicroniques, sans facettes. De plus, les cristaux d'hématite, présents sous forme d'amas de quelques dizaines de microns, sont entourés de cristaux de mélanotékite. Ceci suggère que l'hématite observée sur les images, appelée par la suite **hématite primaire**, est **un résidu de matière première infondue, en train de réagir avec le liquide riche en oxyde de plomb et en silice pour former la mélanotékite**, phase théoriquement attendue déjà à 650 °C d'après le diagramme ternaire SiO₂-PbO-Fe₂O₃, décrit précédemment (Fig. 3.7). En-dessous de 827 °C, d'autres phases transitoires peuvent être observées au MEB, mais ne sont pas détectées en DRX, indiquant qu'elles sont présentes en relativement faible quantité dans les glaçures. En particulier, on trouve des alumino-silicates rectangulaires, dont la composition est K_{1-x}(Pb·Ca)_x(Al·Fe)_{1+x}Si_{3-x}O₈ avec 0 ≤ x ≤ 1. Il semble donc qu'il s'agisse des mêmes feldspaths de plomb que l'on trouve à l'interface pâte-glaçure des glaçures plombifères sur pâtes peu calcaires que nous avons décrits dans le chapitre 2 dans le cas des échantillons archéologiques. Ces cristaux présentent deux microstructures particulières : soit ils sont isolés et présentent une couronne enrichie en plomb et un cœur purement potassique (Fig. 3.15a), soit ils poussent à partir d'une phase riche en alumine (UAP)(Fig. 3.14b), que nous n'avons pas pu identifier. Cette phase riche en alumine et les feldspaths potassiques se forment sans doute lors de la calcination, au cours de la décomposition du nitrate d'aluminium et de l'acétate de potassium. En chauffant le mélange au-dessus de 750 °C, ces phases réagissent avec le liquide riche en plomb formé et conduisent à la formation de feldspaths de plomb, soit par substitution du potassium par le plomb dans les feldspaths potassiques préexistants, soit par dissolution-recristallisation de la phase alumineuse non-identifiée : le liquide riche en plomb s'enrichit en alumine au cours de la digestion de la phase alumineuse jusqu'à atteindre le domaine de stabilité du feldspath de plomb, qui cristallise alors en utilisant la phase alumineuse comme site de nucléation. Ces microstructures sont transitives ; elles apparaissent puis disparaissent au cours du chauffage.

Températures intermédiaires (900 °C ≤ T ≤ 938 °C) Les glaçures répliques obtenues par trempe et par refroidissement lent, dans cette gamme de température, sont bien de couleur miel mais présentent encore des cristallisations, qui gênent la transparence. Les diffractogrammes indiquent qu'à ces températures, la mélanotékite a disparu, et qu'il n'y a que de l'hématite (Fig. 3.11, 3.12, T = 923 °C), quelque soit le mode de refroidissement. À ces températures, les cristaux d'hématite sont très facettés et bien plus gros que les cristaux d'hématite primaire présents dans les échantillons cuits à basse température (Fig. 3.14e, 3.15d). La disparition de la mélanotékite au profit d'un accroissement des cristaux d'hématite suggère que **la mélanotékite, formée par réaction**

5. Les acquisitions ont été faites grâce à un MEB-FEG JEOL 7800F couplé à deux spectromètres à dispersion d'énergie AXS 6/30 sous une tension d'accélération de 15 kV, et un courant de 1,70 nA, puis comparées à des minéraux témoins. Le logiciel PAP a été utilisé pour réaliser la correction.

6. Afin de disposer des spectres Raman de référence, des échantillons de mélanotékite et de magnétoplumbite ont été synthétisés à partir des mélanges stoechiométriques d'oxydes. Ces mélanges ont été cuits respectivement à 700 °C et 900 °C [10]. L'hématite commerciale (Fe₂O₃, 99%, Prolabo) a également été utilisée comme référence. Les spectres des inclusions et des références ont été acquis dans les mêmes conditions sur un spectromètre inVia Renishaw, associé à un microscope confocal Leica, avec une excitation à 532 nm, 0,5 mW. Les acquisitions de 5 s ont été accumulées 20 fois.

TABLE 3.4 – Exemples de compositions atomiques (mol%) des inclusions cristallines analysées, par EDX, dans les glaçures répliques.

	O	Al	Si	K	Ca	Fe	Pb
Pb ₂ Fe ₂ Si ₂ O ₉	59.7	1.0	12.4	0.0	0.1	13.1	13.7
	<i>60.0*</i>	-	<i>13.3</i>	-	-	<i>13.3</i>	<i>13.3</i>
Fe ₂ O ₃	60.0	0.3	0.0	0.0	0.0	39.7	0.0
	<i>60.0</i>	-	-	-	-	<i>40.0</i>	-
PbFe ₁₂ O ₁₉	59.4	0.9	0.1	0.0	0.0	36.5	3.1
	<i>59.4</i>	-	-	-	-	<i>37.5</i>	<i>3.1</i>
Cœur noir (Fig. 3.15a)	61.2	7.9	23.2	7.6	0.0	0.1	0.0
KAlSi ₃ O ₈	<i>61.5</i>	<i>7.7</i>	<i>23.1</i>	<i>7.7</i>	-	-	-
Couronne grise (Fig. 3.15a)	61.7	11.9	18.5	2.9	0.3	0.4	4.3
PbAl ₂ Si ₂ O ₈	<i>61,5</i>	<i>15,4</i>	<i>15,4</i>	-	-	-	<i>7,7</i>
UAP (Fig. 3.14b)	58.9	35.3	0.4	0.0	1.3	0.1	4.0

*Les nombres indiqués en italiques correspondent aux compositions attendues pour les phases stoechiométriques.

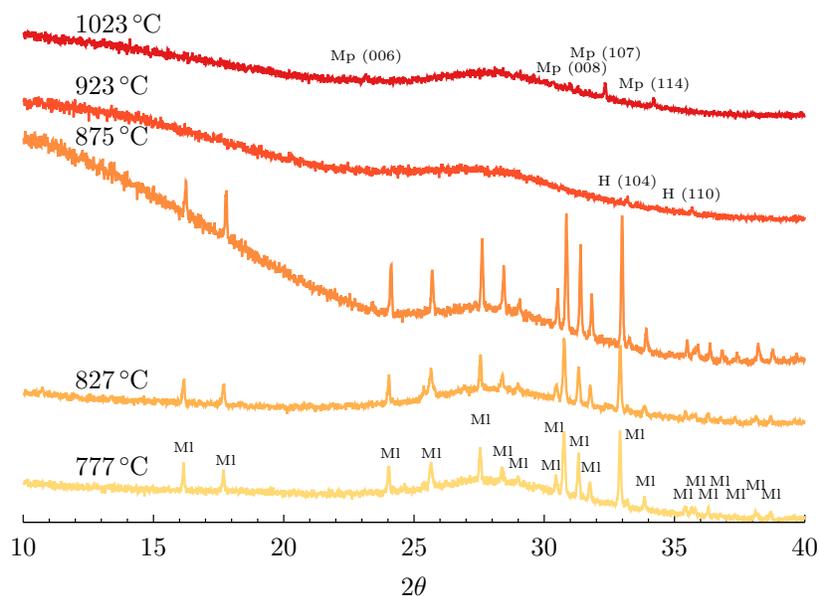


FIGURE 3.11 – Évolution du diffractogramme RX des glaçures **refroidies lentement** avec la température de cuisson. Ces glaçures ont été préparées avec de l'hématite de granulométrie non contrôlée en tant que vecteur de fer. L'indexation des pics pour l'hématite et la magnétoplumbite est donnée entre parenthèses. MI = mélanotékite Pb₂Fe₂Si₂O₉, H = hématite Fe₂O₃, Mp = magnétoplumbite PbFe₁₂O₁₉

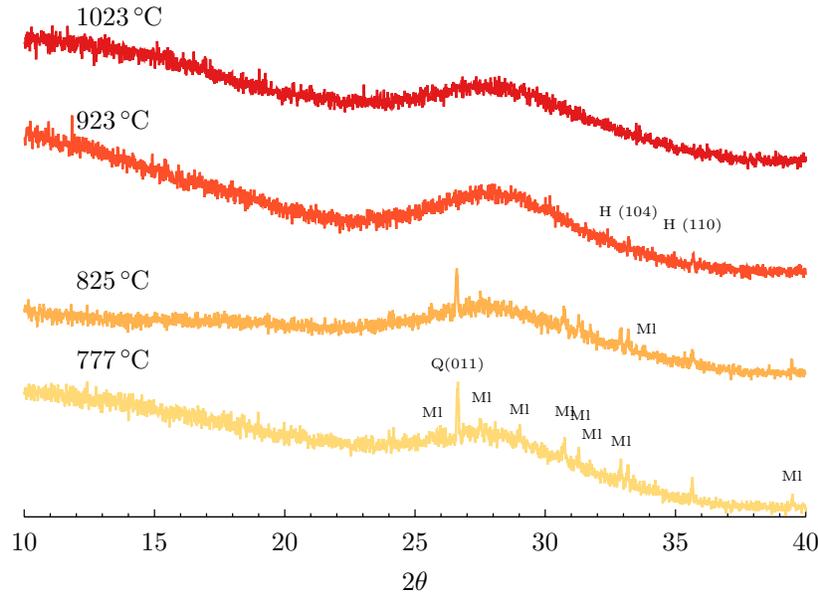


FIGURE 3.12 – Évolution du diffractogramme RX des glaçures **trempées** avec la température de cuisson. Ces glaçures ont été préparées avec de l'hématite de granulométrie non contrôlée en tant que vecteur de fer. L'indexation des pics pour l'hématite et le quartz est donnée entre parenthèses. MI = mélanotérite $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_9$, H = hématite Fe_2O_3 , Q = quartz SiO_2 .

entre l'hématite primaire et le liquide plombo-silicaté à basse température, n'est plus stable dans ce domaine de températures et est dissout dans le liquide environnant. Localement, la concentration en oxyde de fer augmente alors jusqu'à atteindre la limite de solubilité, l'excédent est alors rejeté du liquide pour former de l'hématite, que nous appellerons **secondaire** pour la différencier de l'hématite primaire provenant du mélange de départ. L'hématite ainsi formée présente la même signature Raman que l'hématite trouvée dans les glaçures de Palissy (Fig. 2.6) : la vibration à 665 cm^{-1} est bien plus intense que dans l'hématite commerciale (Fig. 3.13). Ceci pourrait être dû à la substitution d'ions Fe^{3+} par les ions Al^{3+} , ce qui introduit du désordre et lève l'interdiction sur cette transition en Raman [11]. En effet, l'analyse EDX de l'hématite secondaire indique toujours qu'environ 0,75% des atomes de fer sont substitués par de l'aluminium (table 3.4).

Hautes températures ($T \geq 938\text{ °C}$) Dans ce domaine de température, les glaçures trempées sont parfaitement transparentes et ne présentent aucune cristallisation (Fig. 3.15e, 3.12 - $T = 1023\text{ °C}$), indiquant qu'on a dépassé la température de liquidus du mélange. Les glaçures refroidies lentement, en revanche, contiennent des cristaux qui se sont formés au cours du refroidissement. D'après les diffractogrammes, il s'agit de magnétoplumbite $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ (Fig. 3.11 - $T = 1023\text{ °C}$), ce qui a été confirmé par EDX (table 3.4), et par spectroscopie Raman (Fig. 3.13). Les cristaux de magnétoplumbite forment des plaquettes hexagonales (Fig. 3.16) ; le plan (001) de ces cristaux coïncident rarement avec le plan de coupe de l'échantillon, on observe donc essentiellement des aiguilles noires au MEB, et parfois, avec de la chance, un morceau d'hexagone (Fig. 3.14f).

Finalement, quel que soit le vecteur de fer employé, ou sa granulométrie, la suc-

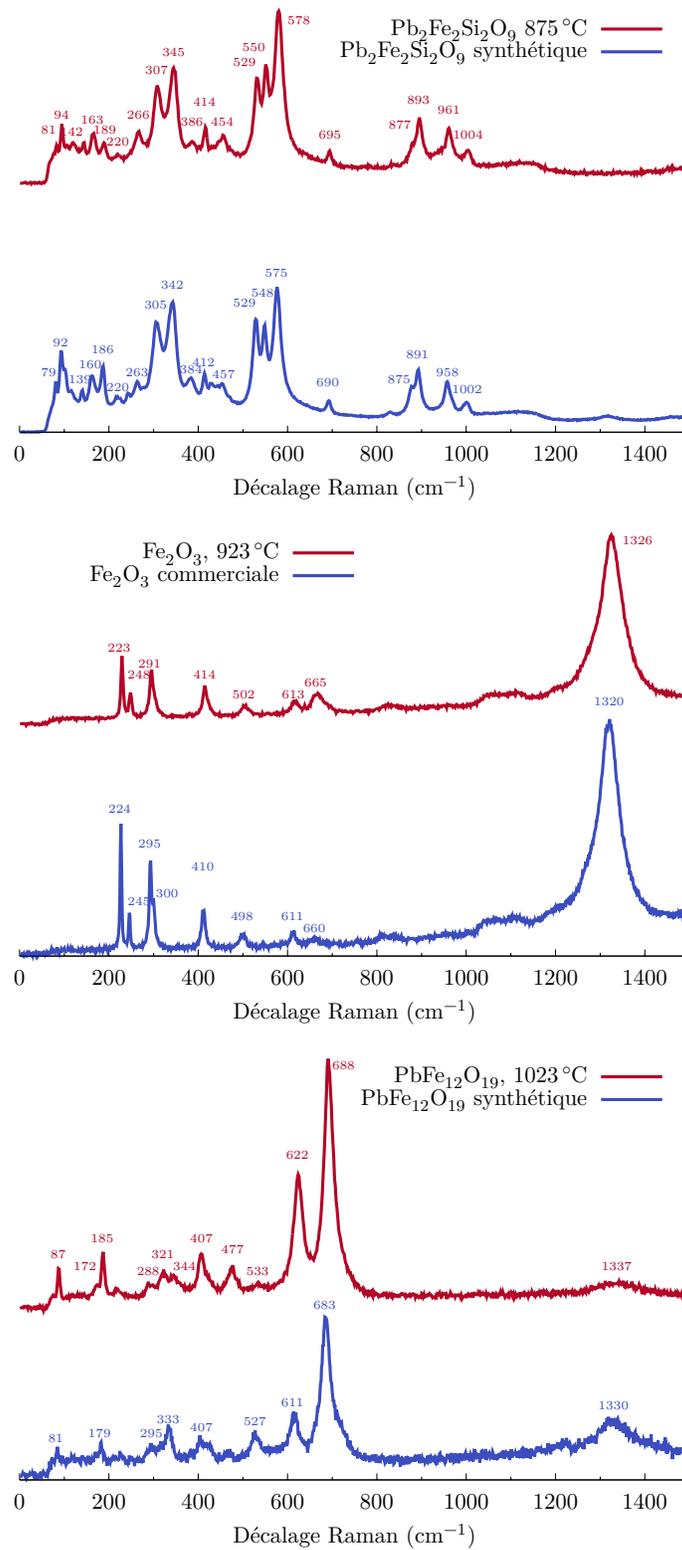


FIGURE 3.13 – Exemples de spectres Raman d’inclusions observées dans les glaçures répliques : mélanotékitite $Pb_2Fe_2Si_2O_9$ en haut , hématite Fe_2O_3 au milieu et magnétoplumbite $PbFe_{12}O_{19}$ en bas.

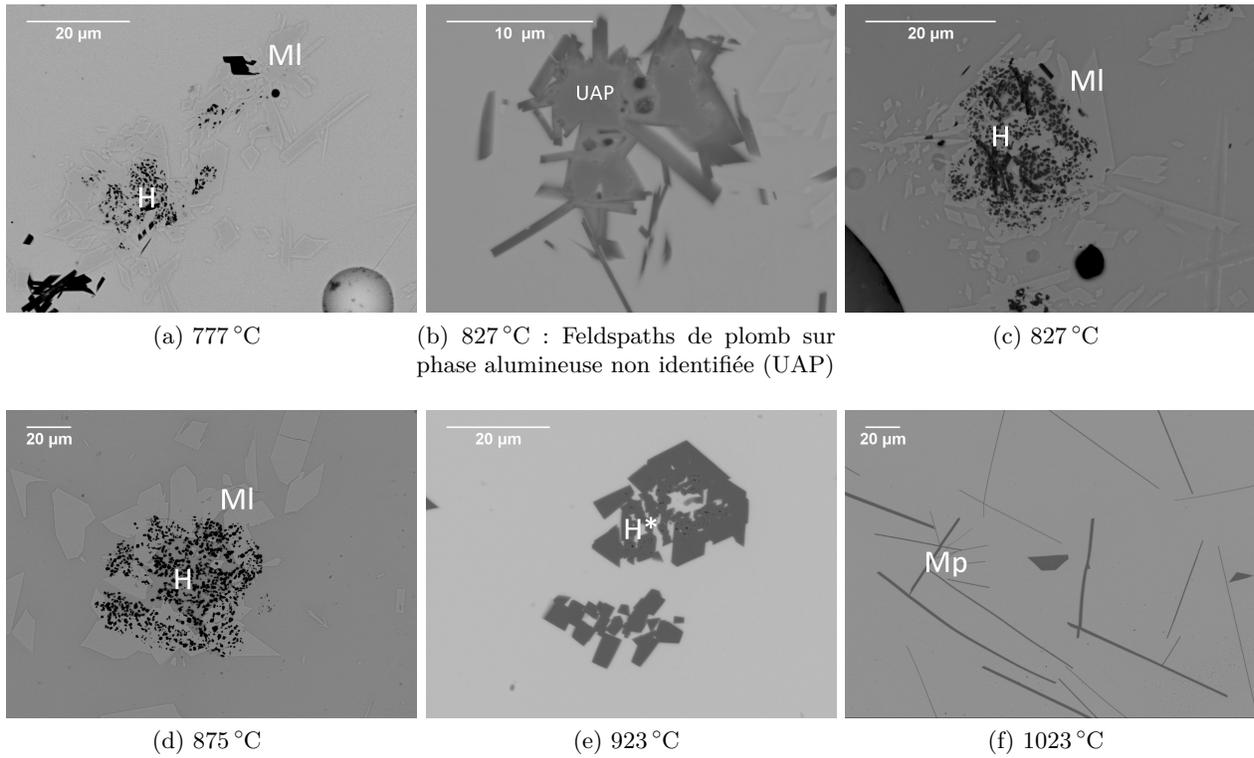


FIGURE 3.14 – Images MEB (électrons rétrodiffusés) des glaçures **refroidies lentement** : évolutions microstructurales avec la température T . Ces glaçures ont été préparées avec de l'hématite de granulométrie non contrôlée en tant que vecteur de fer. MI = mélanotekite ($\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_9$), H = hématite primaire (Fe_2O_3), H* = hématite secondaire, Mp = magnétoplumbite ($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$), UAP = phase alumineuse non identifiée.

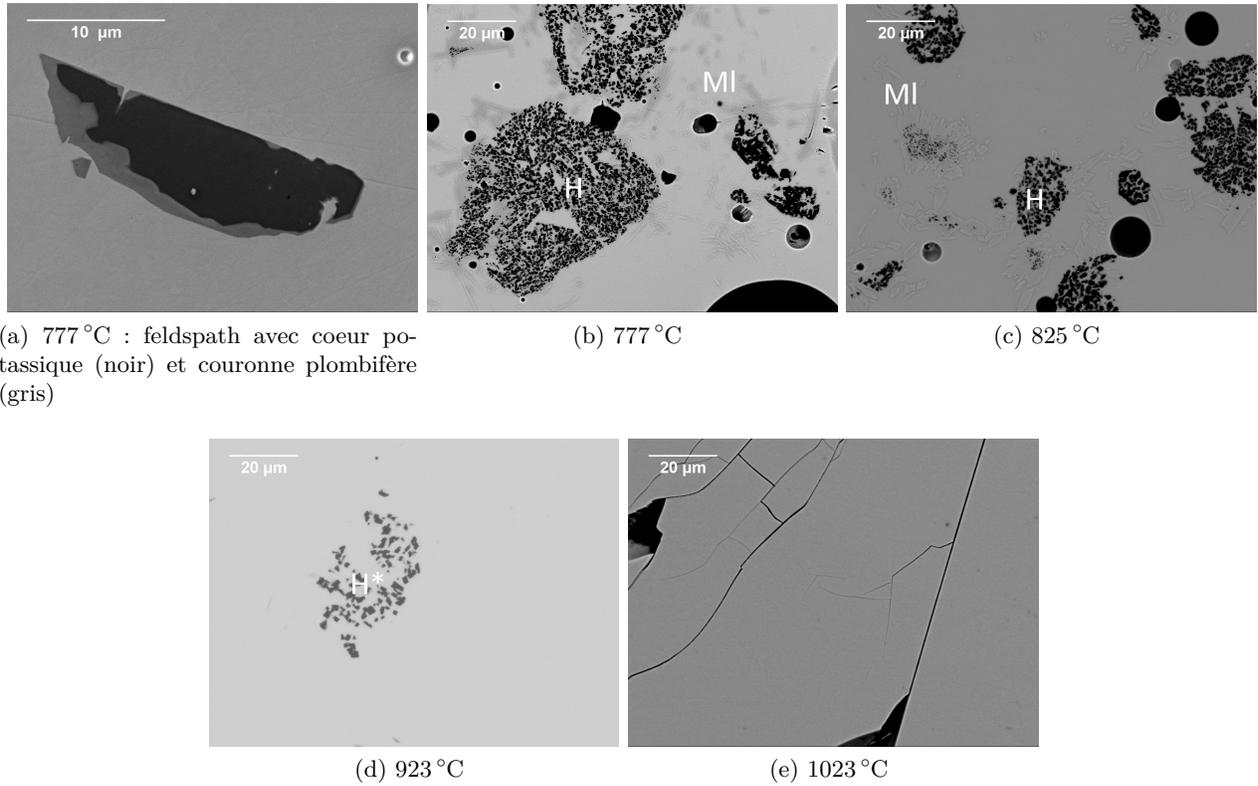


FIGURE 3.15 – Images MEB (électrons rétrodiffusés) des glaçures **trempees** : évolutions microstructurales avec la température T . Ces glaçures ont été préparées avec de l'hématite de granulométrie non contrôlée en tant que vecteur de fer. MI = mélanotekite ($\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_9$), H = hématite primaire (Fe_2O_3), H* = hématite secondaire, Mp = magnétoplumbite ($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$)



FIGURE 3.16 – Photo au microscope optique de cristaux de magnétoplumbite $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ dans la glaçure préparée avec $\text{Fe}(\text{acac})_3$ cuite à 1023 °C et refroidie lentement.

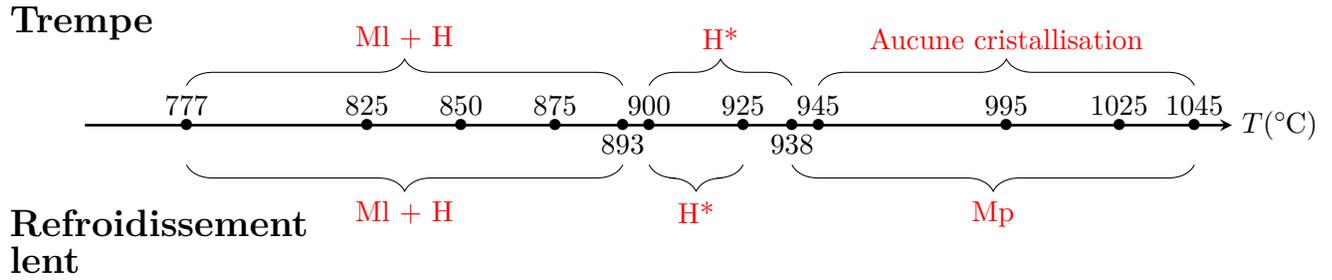


FIGURE 3.17 – Succession des phases cristallines riches en fer observées avec la température de cuisson T pour les échantillons trempés (en haut) et refroidis lentement (en bas), pour tous les vecteurs de fer utilisés. Ml = mélanotékite ($\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_9$), H = hématite primaire (Fe_2O_3), H* = hématite secondaire, Mp = magnétoplumbite ($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$).

cession des phases cristallines observées avec la température est la même pour toutes les glaçures. Le liquide formé à basse température (777-900 °C) réagit avec l'hématite primaire Fe_2O_3 pour conduire à la cristallisation de mélanotékite $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_9$. Entre 900 et 940 °C, la mélanotékite est instable et est dissoute dans le liquide environnant, conduisant à une élévation de la teneur en fer au sein du liquide et à la cristallisation d'hématite secondaire. Au-delà de 940 °C, température de liquidus du système, l'hématite secondaire est dissoute à son tour, et l'on obtient un liquide exempt de cristaux qui conduit, par trempe, à un verre totalement transparent. Au cours du refroidissement, s'il est suffisamment lent (5 °C h^{-1}), se forme de la magnétoplumbite $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ sous forme de gros cristaux de forme hexagonale (Fig. 3.17). Il est intéressant de noter qu'aucune des nombreuses phases attendues à la lecture des diagrammes binaires PbO-SiO_2 et ternaires $\text{PbO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ n'est effectivement observée dans nos essais au-delà de 850 °C, probablement dû à un effet de frustration du système devant l'abondance des arrangements cristallins possibles et à la faible vitesse de cristallisation de ces phases au cours du refroidissement lent. Seules des phases très riches en fer (pures, plombifères ou plombosilicatées) sont mises en évidence. Parmi les trois phases riches en fer observées, seule la mélanotékite était attendue d'après l'observation des diagrammes de phases, toutefois ces données ne sont que des projections d'une diagramme de phase quaternaire.

Au cours de ces travaux, les échantillons réalisés étaient élaborés à partir d'hématite commerciale de granulométrie non contrôlée. L'observation, dans ces premiers échantillons, de phases non attendues (Fe_2O_3 , $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$) à partir des diagrammes de phases dont nous disposons nous a poussé à réaliser de nombreux autres essais en modifiant la réactivité du vecteur de fer, à la fois en changeant sa nature et sa granulométrie, pour étudier l'effet de la dispersion du fer sur la cristallisation de ces phases. Nous avons déjà dit plus haut, que la succession des phases cristallines présentes en fonction de la température n'était, en fait, pas affectée par ce paramètre, et pour cette raison, nous n'avons pas souhaité procéder, ici, à l'indigeste passage en revue de toutes les glaçures synthétisées pour les différents vecteurs de fer. Néanmoins, nous avons observé que la nature du vecteur de fer peut avoir un impact sur la microstructure des échantillons obtenus. Comparons donc maintenant les glaçures obtenues avec différents vecteurs de fer, pour chaque domaine de température défini plus haut, sans plus nous appesantir sur la succession en température des phases cristallines.

3.2.3 Variations microstructurales des glaçures selon la nature et la granulométrie du vecteur de fer

Basses températures ($T \leq 893^\circ\text{C}$) À ces basses températures, les glaçures refroidies lentement sont largement impactées par la réactivité des matières premières utilisées. Les microstructures observées lors de l'utilisation d'hématite ou d'acétylacétonate de fer(III) (Fig. 3.18) sont proches : la mélanotékite forme de gros cristaux autour d'amas de petits cristaux d'hématite aux formes mal définies. Dès lors, il est naturel de penser que la mélanotékite, jamais présente dans les glaçures de Palissy, pourrait n'être présente qu'à cause d'une mauvaise dispersion du fer au sein du mélange de matières premières. En utilisant de l'hématite finement divisée (provenant du même fournisseur que l'hématite de granulométrie non contrôlée mais tamisée à $40\ \mu\text{m}$), et de ce fait plus réactive, on obtient des cristaux de mélanotékite aux formes diverses mais plus régulières, parfois très grands ($100\ \mu\text{m}$), dispersés dans la glaçure sans plus se regrouper autour de l'hématite, qui continue quant à elle à former des amas. Les glaçures préparées à partir de goethite (FeOOH) présentent en général beaucoup moins de cristaux d'hématite primaire, qui sont par ailleurs beaucoup plus petits que dans les autres cas. C'est sans doute ici que l'on obtient la meilleure dispersion du fer dans la glaçure, et la mélanotékite forme des cristaux très facettés répartis de manière homogène dans toute la glaçure. **La mélanotékite $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_9$, attendue thermodynamiquement au moins à 650°C (Fig. 3.7), semble donc être une phase qui persiste jusqu'à presque 900°C et n'est de toute évidence pas un artéfact dû à une mauvaise dispersion du fer dans nos mélanges de matières premières.** Les glaçures trempées à ces températures ($T \leq 893^\circ\text{C}$), présentent peu ou prou les mêmes caractéristiques que les échantillons refroidis lentement, mais assez naturellement, les phénomènes de digestion des matières premières et de cristallisation ayant moins de temps pour se produire, les différences microstructurales entre les glaçures obtenues par trempe avec les différents vecteurs de fer sont moins marquées (Fig. 3.19).

Températures intermédiaires ($900^\circ\text{C} \leq T \leq 938^\circ\text{C}$) À ces températures, encore une fois l'acétylacétonate de fer(III) et l'hématite donnent lieu à des microstructures très semblables avec des amas de grands cristaux d'hématite secondaire très bien facettés (Fig. 3.20) dans le cas des glaçures refroidies lentement et des cristaux plus petits dans le cas des glaçures trempées (Fig. 3.21). Lorsqu'on sélectionne la partie fine de l'hématite par tamisage ($\leq 40\ \mu\text{m}$), on obtient une microstructure semblable à celle de l'hématite non tamisée, mais avec des cristaux d'hématite secondaire toutefois plus petits. Les glaçures préparées avec de la goethite quant à elles présentent des résultats différents selon la granulométrie. La goethite fine donne lieu à la cristallisation éparse d'hématite secondaire qui grossissent peu lors du refroidissement (Fig. 3.21.e et 3.21.e). Dans le cas de la goethite de granulométrie plus grossière (Fig. 3.20.d), en revanche, la croissance est beaucoup plus importante, et on obtient des cristaux d'hématite très grand ($\sim 100\ \mu\text{m}$) après refroidissement. Rappelons que l'hématite n'est pas thermodynamiquement attendue d'après les diagrammes de phases des sous-systèmes binaires et ternaires disponibles dans la littérature, mais c'est cette phase qui est présente dans les glaçures de Palissy, lorsque cristallisation il y a (Paragraphe 2.2.2). Cette gamme de température est donc particulièrement intéressante pour la compréhension des procédés de cuisson de Palissy.

Hautes températures ($T \geq 938^\circ\text{C}$) À ces températures, toutes les glaçures refroidies lentement présentent des cristaux de magnétoplumbite, sauf celle préparée avec de la goethite fine qui

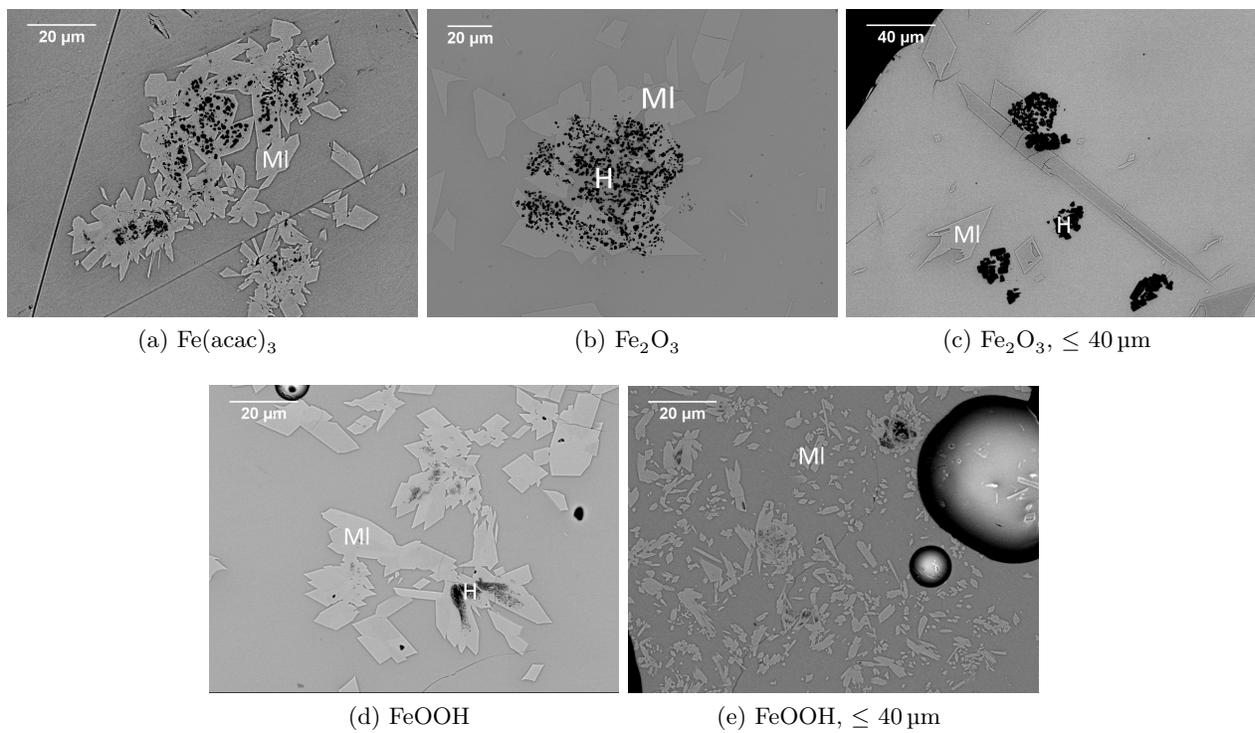


FIGURE 3.18 – Microstructures observées dans les glaçures synthétisés à **basse température** ($T \leq 893^\circ\text{C}$) et **refroidies lentement** avec différents vecteurs de fer et différentes granulométries.

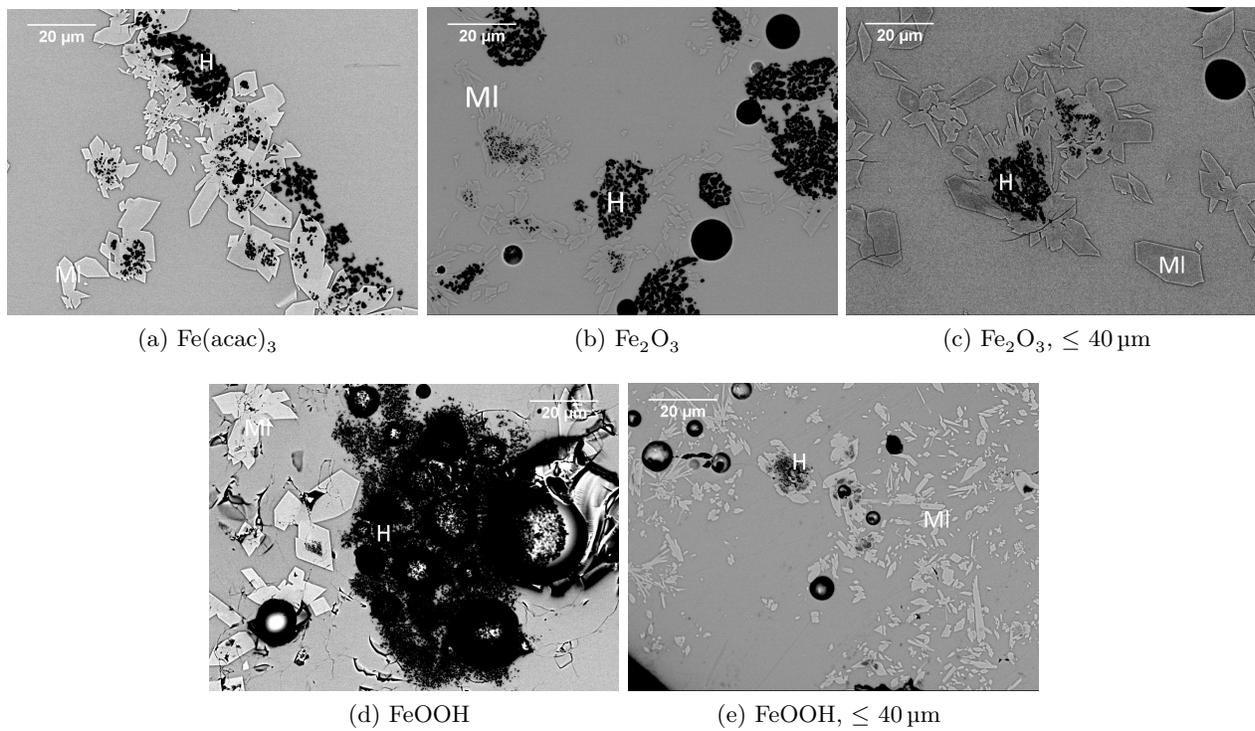


FIGURE 3.19 – Microstructures observées dans les glaçures synthétisés à **basse température** ($T \leq 893^\circ\text{C}$) et **trempées** avec différents vecteurs de fer et différentes granulométries.

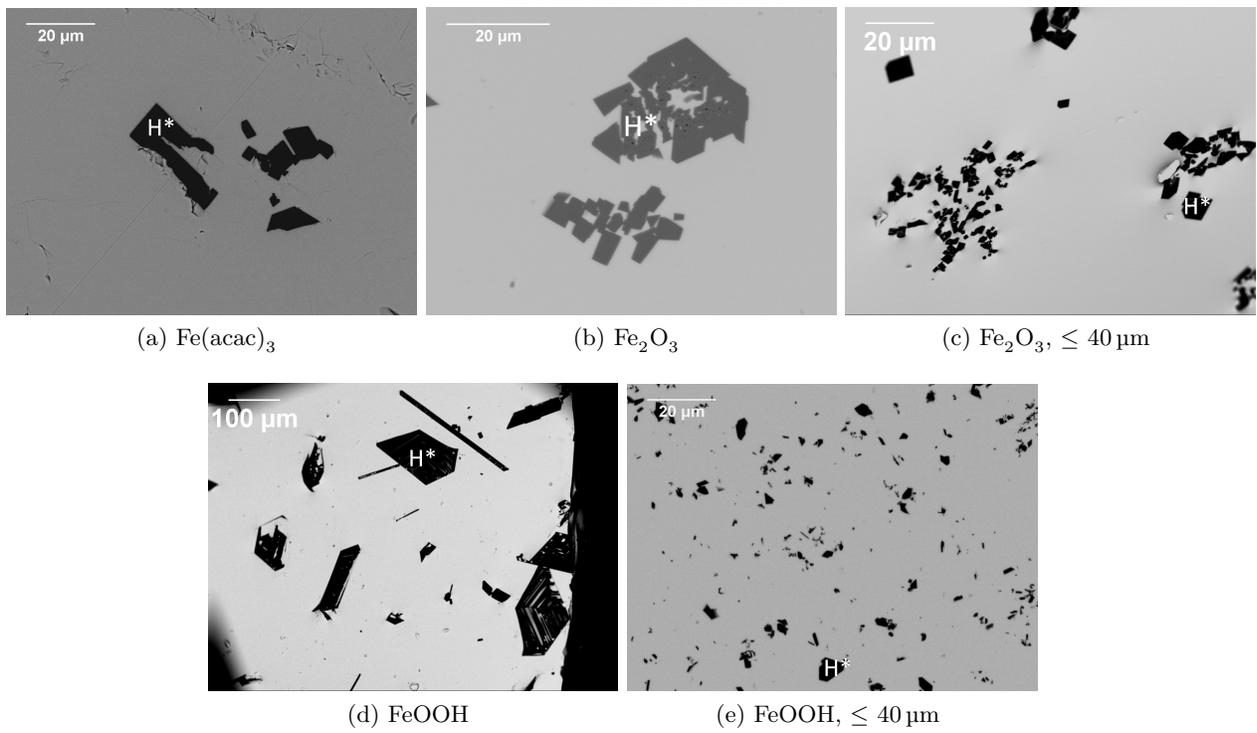


FIGURE 3.20 – Microstructures observées dans les glaçures synthétisés à des **températures intermédiaires** ($900^\circ\text{C} \leq T \leq 938^\circ\text{C}$) et **refroidies lentement** avec différents vecteurs de fer et différentes granulométrie.

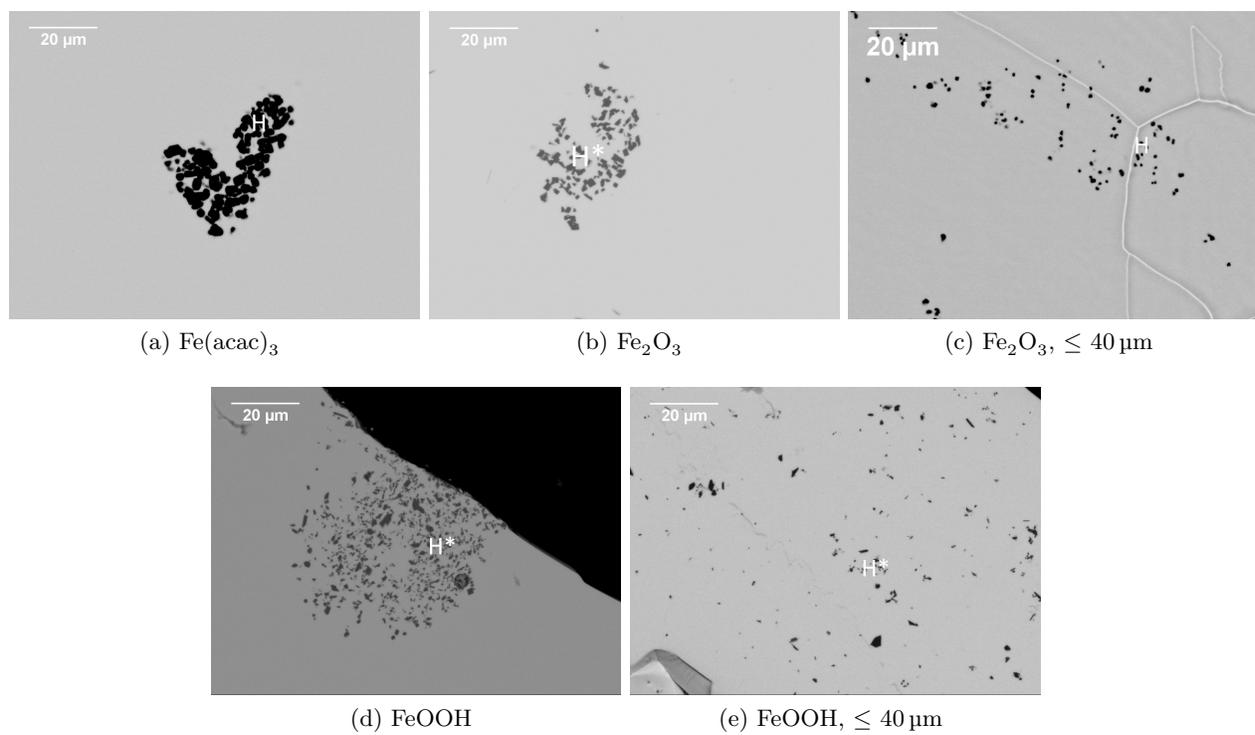


FIGURE 3.21 – Microstructures observées dans les glaçures synthétisés à des **températures intermédiaires** ($900^\circ\text{C} \leq T \leq 938^\circ\text{C}$) et **trempées** avec différents vecteurs de fer et différentes granulométrie.

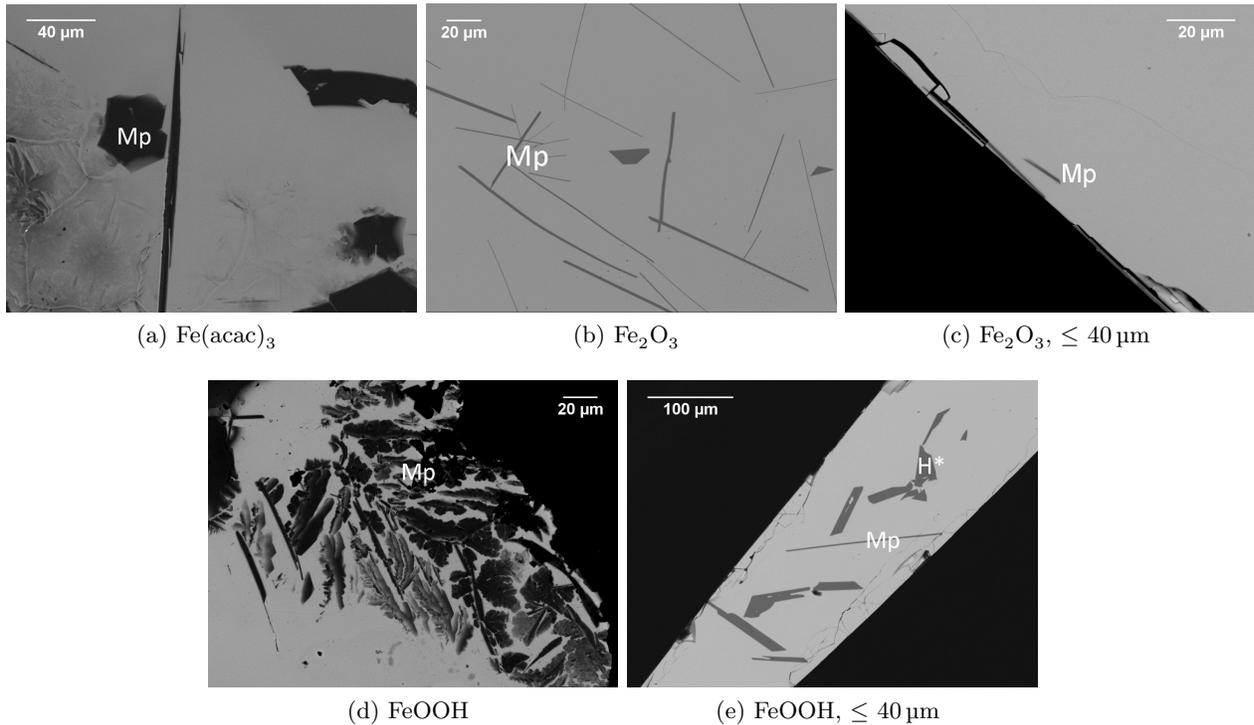


FIGURE 3.22 – Microstructures observées dans les glaçures synthétisées à **haute température** ($T \geq 938^\circ\text{C}$) et **refroidies lentement** avec différents vecteurs de fer et différentes granulométries.

présente de gros cristaux d'hématite secondaire en plus de la magnétoplumbite (Fig. 3.22). Les glaçures trempées ne présentent aucune cristallisation, sauf celle préparée avec de la goéthite fine qui présente quelques cristaux d'hématite secondaire relativement gros sur un bord (Fig. 3.23), cristaux qui n'ont toutefois pas été détectés par DRX en raison de leur faible abondance (Fig. 3.25). Ceci semble encore indiquer que **lors du refroidissement, la cristallisation de la magnétoplumbite a lieu, mais qu'elle peut également être accompagnée par la croissance de cristaux d'hématite secondaire présents dans le liquide**. De plus, la magnétoplumbite n'étant pas non plus attendue thermodynamiquement d'après nos données relatives aux sous-systèmes binaires et ternaires, il était naturel de penser qu'elle pouvait se former à partir d'inhomogénéités dans le verre issues d'une mauvaise dispersion du fer. Il apparaît ici, que quelque soit le vecteur de fer utilisé, la magnétoplumbite cristallise bel et bien au cours du refroidissement à partir du liquide .

Dans le chapitre précédent (Paragraphe 2.2.2), nous avons vu que les glaçures miel de Palissy les plus riches en fer sont le siège d'un phénomène de cristallisation d'hématite secondaire uniquement. Si l'on suppose qu'il a utilisé un mélange d'oxydes pour réaliser ses glaçures (plutôt qu'une fritte de verre), il apparaît d'après nos résultats que ces dernières aient été cuites entre 900 et 940°C , domaine de température intermédiaire permettant la cristallisation d'hématite secondaire tout en évitant la cristallisation de la mélanotékite et de la magnétoplumbite (phases non observées chez Palissy). Il faut néanmoins garder à l'esprit que des paliers de 10 h ont été utilisés dans cette étude. Il est peu probable que Palissy ait utilisé un traitement thermique aussi long à cause du temps et

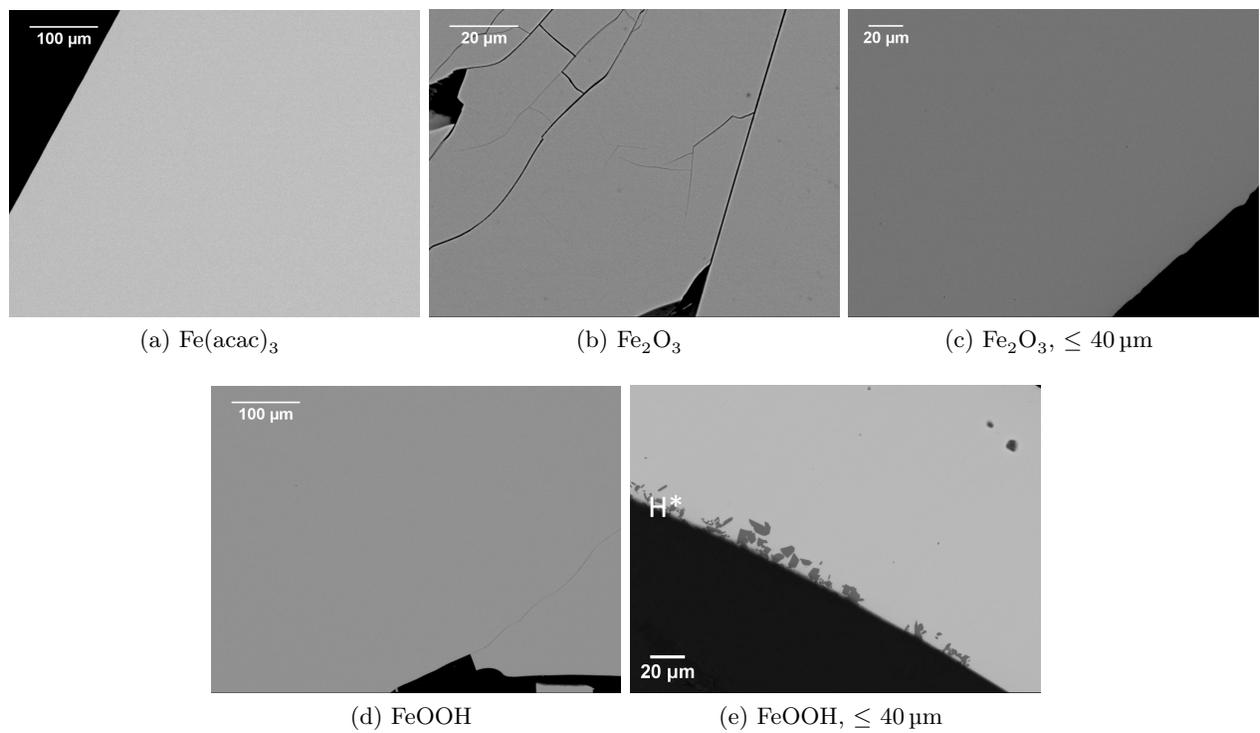


FIGURE 3.23 – Microstructures observées dans les glaçures synthétisés à **haute température** ($T \geq 938^\circ\text{C}$) et **trempés** avec différents vecteurs de fer et différentes granulométries.

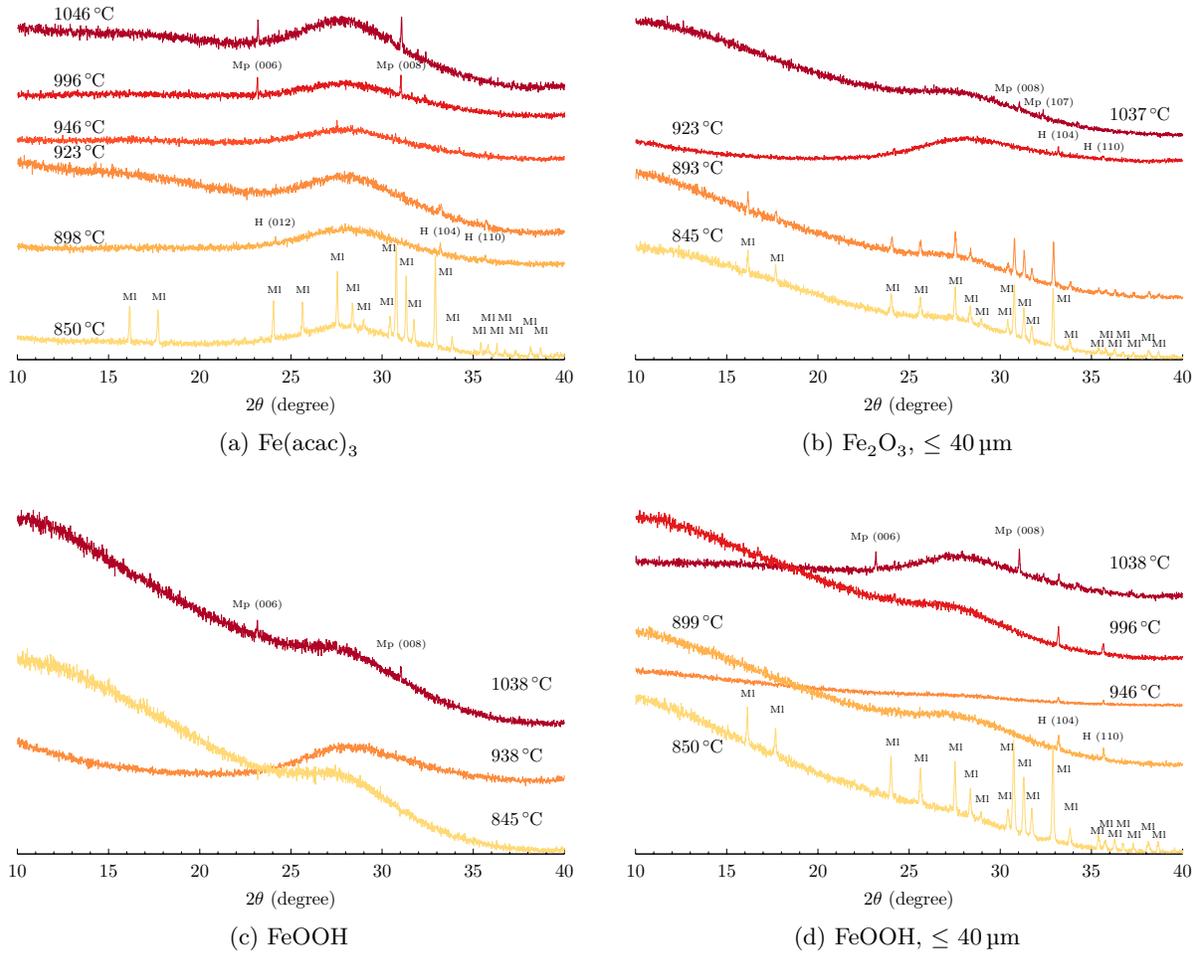


FIGURE 3.24 – Évolution du diffractogramme des glaçures **refroidies lentement** avec la température de cuisson pour chaque vecteur de fer utilisé lors des synthèses. L'indexation des pics pour l'hématite et la magnétoplumbite est donnée entre parenthèses. MI = mélanotékite $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_9$, H = hématite Fe_2O_3 , Mp = magnétoplumbite $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$

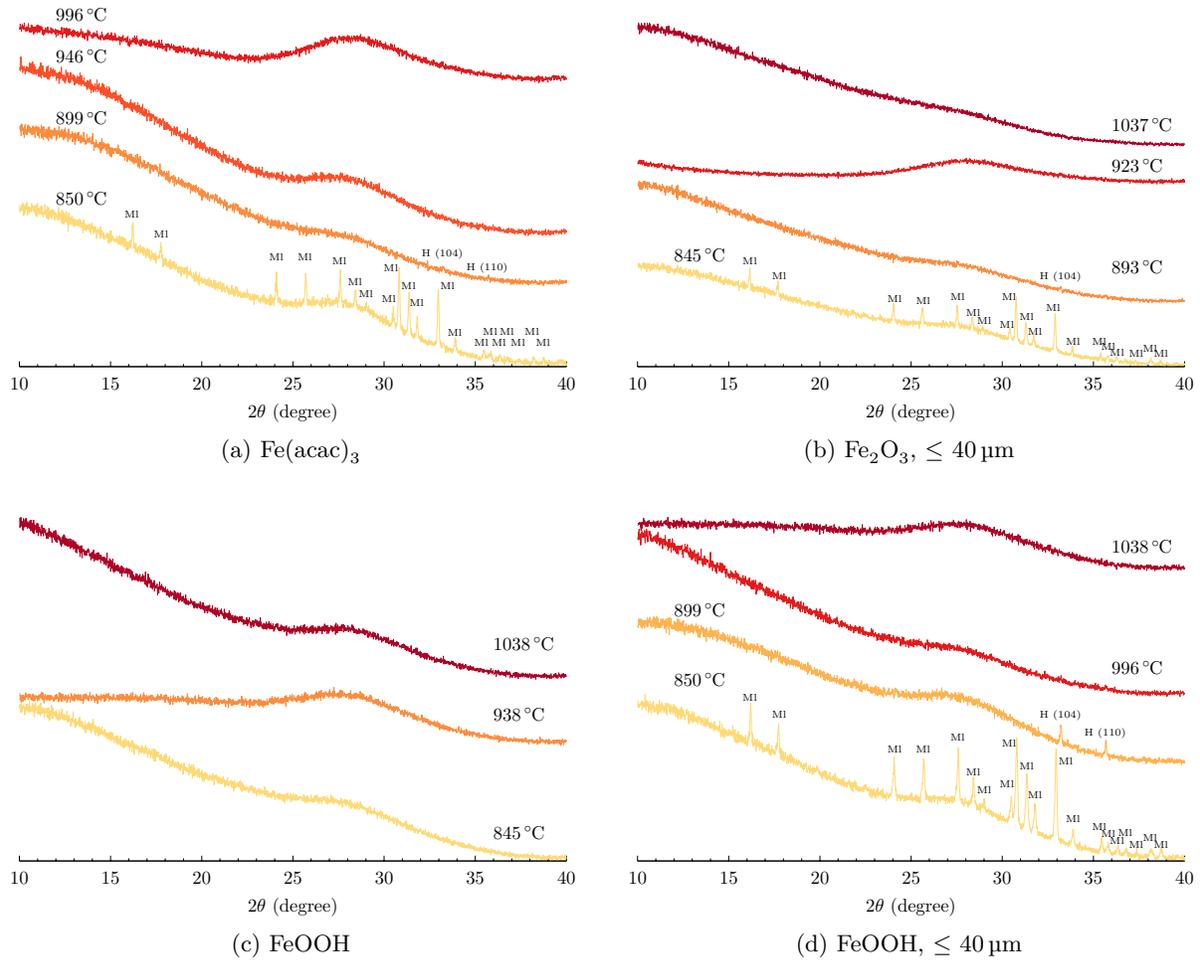


FIGURE 3.25 – Évolution du diffractogramme des glaçures **trempeés** avec la température de cuisson pour chaque vecteur de fer utilisé lors des synthèses. L'indexation des pics pour l'hématite est donnée entre parenthèses. MI = mélanotékite $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_9$, H = hématite Fe_2O_3

de la quantité de bois que cela représenterait, sans parler de la difficulté technique d'entretenir un palier de température aussi long avec un four à bois. Par ailleurs, il est fort possible que Palissy ait utilisé des frites de verre comme matière première déposée à la surface de ses objets céramiques, et non des mélanges d'oxydes (voir Chapitre 4). Qu'en est-il alors de la cristallisation de l'hématite secondaire ? Afin de répondre à cette question, et d'améliorer notre compréhension des phénomènes de cristallisation des différentes phases observées, nous avons estimé utile d'étudier la cristallisation à partir d'un liquide, en utilisant non plus un mélange d'oxydes cristallisés comme point de départ, mais un verre préformé à haute température ($T > T_{Liquidus}$). On s'affranchit ainsi des phases cristallines formées au cours du chauffage des matières premières et des infondus et on se rapproche de l'évolution qui pourrait se produire dans le cas du dépôt d'une fritte de verre.

3.3 Cristallisations à partir de l'état vitreux

Palissy, nous l'avons vu dans le chapitre 2, utilise toute une gamme de couleurs, et en particulier dans les glaçures miel, le taux d'oxyde de fer peut varier beaucoup d'une glaçure à l'autre (1,0-5,0 wt% Fe_2O_3). Les phases cristallines attendues par chauffage d'un mélange vitrifiable correspondant à ces glaçures les plus riches en fer sont, d'après la section précédente, toutes riches en oxyde de fer (hématite Fe_2O_3 , mélanotékite $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ et magnétoplumbite $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$); le taux d'oxyde de fer dans ces glaçures a donc un effet important sur les phénomènes de cristallisations. Il nous a donc paru nécessaire de préparer des verres avec des teneurs en oxyde de fer variables et d'étudier leur cristallisation.

3.3.1 Synthèse et caractérisation des verres

Six verres de composition dérivée de celle d'une glaçure riche en fer de Palissy (table 3.2), mais avec différents teneurs en oxyde de fer (0-10,5 wt%, table 3.5) ont été synthétisés par fusion-trempe à 1050 °C pendant deux heures, avec une étape de broyage intermédiaire au bout d'une heure et demie pour homogénéiser la composition et éviter une fusion ségrégative. Le verre central de cette étude, VP5 (5,4 wt% Fe_2O_3), a la même composition que les mélanges d'oxydes présentés dans la section précédente (table 3.2). À partir de cette composition, la teneur en oxyde de fer a été augmentée ou diminuée au détriment de l'ensemble des autres oxydes. Les compositions nominales correspondantes sont reportées dans la table 3.5. Nous avons vérifié la composition des verres synthétisés ainsi que leur homogénéité par microsonde électronique⁷ en acquérant, pour chaque verre, quatre spectres sur trois éclats différents. Les moyennes de ces 12 acquisitions sont reportées en italique dans la table 3.5; la faible valeur des écarts-types indique une bonne homogénéité des verres, notamment en terme de dispersion du fer. Cependant, Le verre le plus riche en oxyde de fer (10,5% Fe_2O_3) a dû être chauffé à plus haute température (1200 °C) à cause de sa forte tendance à cristalliser. L'absence de cristaux dans les verres trempés a été vérifiée par microscopie optique et par diffraction des rayons X⁸ (Fig. 3.26).

Nous avons caractérisé ces verres par spectroscopie Raman, spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE), et par microscopie à platine chauffante (HSM, annexe E) pour étudier l'évolution de leur viscosité avec la température. Les principales bandes de vibration observées en spectroscopie Raman⁹ sont situées à 45, 100, 130 et 940 cm^{-1} (Fig. 3.27). Ces bandes sont caractéristiques des verres de silicates de plomb; l'analyse détaillée de ces bandes n'est pas l'objet de ce chapitre et sera développée dans le chapitre 5. On peut voir que l'effet de l'augmentation de la quantité d'oxyde de fer dans le verre n'a que peu d'effet sur le spectre Raman (Fig. 3.27), hormis la diminution de l'intensité de la bande de vibration responsable de l'épaulement vers 500 cm^{-1} . Cette bande est en général attribuée aux vibrations des liaisons Si-O-Si dans des anneaux composés de trois tétraèdres SiO_4 ou plus [12]. La disparition de cet épaulement, très visible en l'absence d'oxyde

7. Les analyses par microsonde électronique ont été réalisées par M. Fialin et N. Rividi du service CAMPARIS de Sorbonne Universités.

8. Les verres sont broyés manuellement, et les diffractogrammes sont enregistrés entre 10 et 80° (2θ) avec un pas de 0,04° sur un diffractomètre Bragg-Brentano Bruker Endeavor (Co $K\alpha_1$, $\lambda = 1,7890 \text{ \AA}$; $K\alpha_2$, $\lambda = 1,7928 \text{ \AA}$). L'intensité diffractée est accumulée pendant 30 s à chaque pas, pour une durée totale d'environ 15 h.

9. Chaque verre a été analysé grâce à notre micro-spectromètre Raman inVia Renishaw équipé d'un laser (Nd:YAG doublé en fréquence (532 nm, 100 mW)), d'un réseau 2400 l/mm, et d'un filtre basse fréquence. Les spectres ont été enregistrés avec l'objectif x50 du microscope, à 1% de la puissance du laser (1 mW), pendant 15 secondes, accumulés 40 fois.

TABLE 3.5 – Compositions nominales des six verres à teneur croissance en Fe₂O₃ préparées dans le cadre de cette étude et compositions mesurées par microsonde (en italique, moyennes sur 12 points, l'oxygène est calculé par différence, incertitude 2σ).

		SiO ₂	PbO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
VP0	wt%	25,9	68,0	4,5	0,3	1,2	0,0
	mol%	53,6	37,9	5,5	0,3	1,2	0,0
	at%	19,8	14,0	4,1	0,3	1,0	0,0
	at%	<i>19,6 ± 0,48</i>	<i>14,2 ± 0,17</i>	<i>4,1 ± 0,1</i>	<i>0,3 ± 0,07</i>	<i>1,0 ± 0,09</i>	<i>0,0 ± 0,06</i>
VP2	wt%	25,3	66,3	4,4	0,3	1,1	2,6
	mol%	52,6	37,1	5,4	0,4	2,5	2,0
	at%	19,1	13,5	3,9	0,3	0,9	1,5
	at%	<i>19,1 ± 0,45</i>	<i>13,8 ± 0,16</i>	<i>4,0 ± 0,12</i>	<i>0,3 ± 0,05</i>	<i>0,9 ± 0,07</i>	<i>1,5 ± 0,10</i>
VP3	wt%	25,0	65,6	4,4	0,3	1,1	3,6
	mol%	52,1	36,8	5,4	0,4	2,5	2,8
	at%	18,8	13,3	3,9	0,3	0,9	2,0
	at%	<i>18,8 ± 0,94</i>	<i>13,7 ± 0,17</i>	<i>4,0 ± 0,16</i>	<i>0,3 ± 0,07</i>	<i>0,9 ± 0,08</i>	<i>2,0 ± 0,24</i>
VP5	wt%	24,5	64,3	4,3	0,3	1,1	5,4
	mol%	51,3	36,2	5,3	0,4	2,5	4,3
	at%	18,3	12,9	3,8	0,3	0,9	3,1
	at%	<i>18,2 ± 0,49</i>	<i>13,5 ± 0,15</i>	<i>3,9 ± 0,08</i>	<i>0,3 ± 0,09</i>	<i>0,9 ± 0,09</i>	<i>3,1 ± 0,2</i>
VP7	wt%	23,9	52,7	4,2	0,3	1,1	7,8
	mol%	50,2	35,5	5,2	0,4	2,5	6,2
	at%	17,6	12,5	3,6	0,3	0,9	4,4
	at%	<i>17,6 ± 0,48</i>	<i>13,2 ± 0,26</i>	<i>3,8 ± 0,12</i>	<i>0,3 ± 0,08</i>	<i>0,9 ± 0,07</i>	<i>4,5 ± 0,23</i>
VP10	wt%	23,2	60,9	4,1	0,3	1,0	10,5
	mol%	49,1	34,7	5,1	0,4	2,3	8,4
	at%	16,9	12,0	3,5	0,3	0,8	5,8
	at%	<i>17,1 ± 0,55</i>	<i>12,6 ± 0,18</i>	<i>3,7 ± 0,08</i>	<i>0,3 ± 0,10</i>	<i>0,9 ± 0,08</i>	<i>6,0 ± 0,27</i>

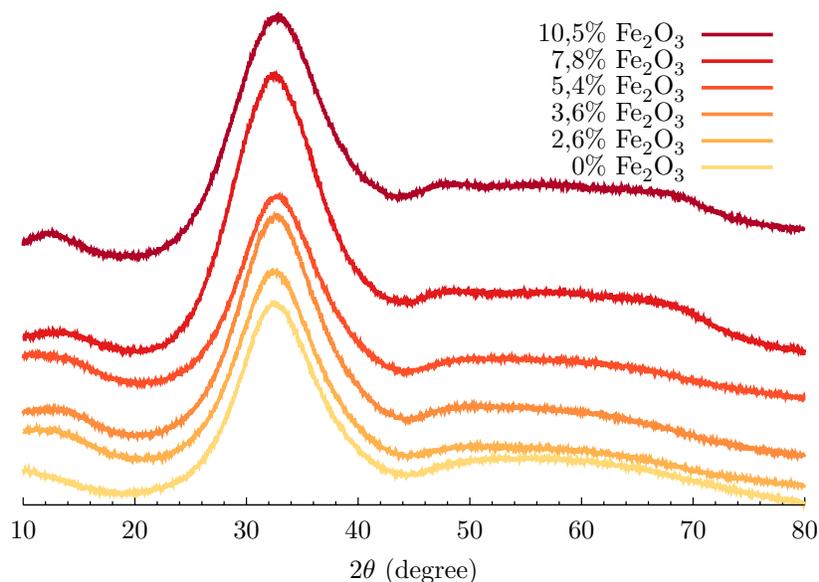


FIGURE 3.26 – Diffractogrammes des verres synthétisés à teneur croissante en Fe_2O_3 .

de fer, pourrait indiquer que les ions Fe^{3+} provoquent une réduction de la taille de ces anneaux. La présence d'ions fer dans un verre est généralement marquée par la présence de deux bandes intenses de vibration vers 800 et 900 cm^{-1} [13, 12]. Dans les verres sodo-silicatés riches en fer ($\sim 6,5$ mol% Fe_2O_3), seule la bande à 900 cm^{-1} est observée, et est attribuée à la vibration d'élongation des liaisons Fe-O des ions Fe^{3+} tétracoordinés, tandis que dans les verres contenant peu de fer ($\sim 0,5$ mol% Fe_2O_3), c'est la bande à 800 cm^{-1} qui est la plus intense, attribuée à des ions Fe^{3+} avec des coordinances plus élevées [13, 12]. Vu les spectres obtenus sur les verres synthétisés dans cette étude, les ions Fe^{3+} devraient donc être majoritairement tétracoordinés, la bande étant superposée avec les bandes de vibrations d'élongation des liaisons Si-O des tétraèdres SiO_4 , elle n'apparaît pas distinctement sur les spectres.

Les spectres RPE obtenus en bande X (Fig. 3.28) présentent trois signaux caractéristiques à $g = 2$, à $g = 4,3$ et un signal de faible intensité à $g = 8$. Le signal à $g = 4,3$ est attribué à des transitions paramagnétiques d'ions Fe^{3+} dans un environnement rhombique, tandis que le signal à $g = 8$ est la composante perpendiculaire d'une transition paramagnétique d'ions Fe^{3+} dans des sites distordus en symétrie axiale [14, 15, 16]. Le signal à $g = 2$, quant à lui, peut avoir différentes origines. Il peut être dû à :

- Une interaction de super-échange magnétique entre deux ions Fe^{3+} ou plus, dont les polyèdres de coordination partagent des arrêtes ou des faces [14, 15, 16].
- La composante parallèle d'une transition paramagnétique d'ions Fe^{3+} dans des sites distordus en direction axiale exacerbée par les interactions dipôle-dipôle [14, 15, 16].

Le verre VP0, ne contenant pas d'oxyde de fer présente un léger signal à $g = 4,3$, qui est dû à des impuretés d'oxyde de fer dans le verre du tube servant à faire l'acquisition, et possiblement également dans l'échantillon. En présence d'une faible quantité d'oxyde de fer (2,6 wt% Fe_2O_3), on observe deux signaux très intenses à $g = 4,3$ ainsi qu'à $g = 2$ et un moins intense à $g = 8$.

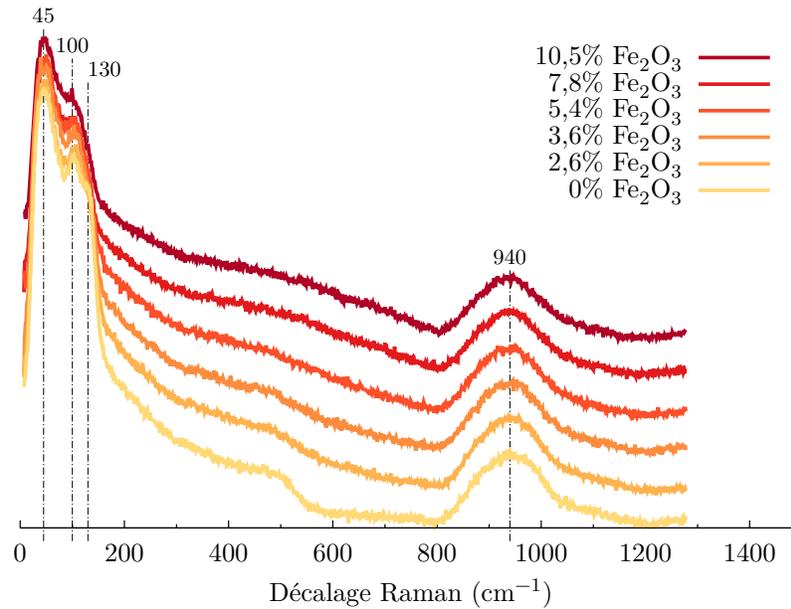


FIGURE 3.27 – Spectres Raman des verres synthétisés à teneur croissante en oxyde de fer.

La faible intensité du signal à $g = 8$ par rapport à celui à $g = 4,3$ indique que la majorité des ions Fe^{3+} se trouvent dans un environnement rhombique. De ce fait, le signal intense à $g = 2$ est principalement dû à une interaction de super-échange entre ions Fe^{3+} partageant des arrêtes ou des faces. Lorsqu'on augmente le taux d'oxyde de fer, on voit une très nette diminution des signaux à $g = 4,3$ et $g = 8$ et une augmentation du signal à $g = 2$. Ce comportement a déjà été reporté dans la littérature, et est attribué à la disparition progressives des espèces Fe^{3+} isolées lorsqu'on augmente le taux d'oxyde de fer dans le verre au profit de la formation de paires d'ions Fe^{3+} voire de clusters [16, 15]. Cet arrangement des ions Fe^{3+} dans le verre pourrait faciliter la cristallisation d'espèces riches en oxyde de fer.

L'étude par HSM (Annexe E) des verres synthétisés permet de tracer leur courbes viscosité-température en fonction du taux d'oxyde de fer (Fig. 3.29). Les ions Fe^{3+} étant majoritairement tétracoordinés, on pouvait s'attendre à un comportement proche de celui des ions Al^{3+} tétracoordinés, connus pour augmenter la viscosité d'un verre. En effet, les ions Al^{3+} , en coordinance quatre, créent des liaisons iono-covalentes fortes avec les atomes d'oxygène non pontant portés par les ions Si^{4+} , et ainsi, à augmenter le degré de polymérisation du réseau vitreux. Ceci a pour effet de contraindre la structure et à rendre plus difficile les déplacements atomiques dans le liquide et donc d'augmenter sa viscosité. Il apparaît, au vu des courbes viscosité-température (Fig. 3.29), que l'augmentation du taux d'oxyde de fer n'a finalement que peu d'effet sur la viscosité du verre. Il en est de même pour les températures de transition vitreuse qui ne sont pas significativement modifiées par l'augmentation de la teneur en fer (Fig. 3.30 et table 3.6). Ainsi l'étude de leur cristallisation qui va suivre se fait quasiment à viscosité constante pour une température donnée, les ions en présence dans le liquide auront donc a priori toujours la même mobilité et le paramètre clef sera donc la solubilité de Fe^{3+} dans le système. Ainsi, on s'attend à observer d'autant plus de cristallisation que le verre est riche en oxyde de fer, ce qui aurait pu ne pas être le cas, si la viscosité

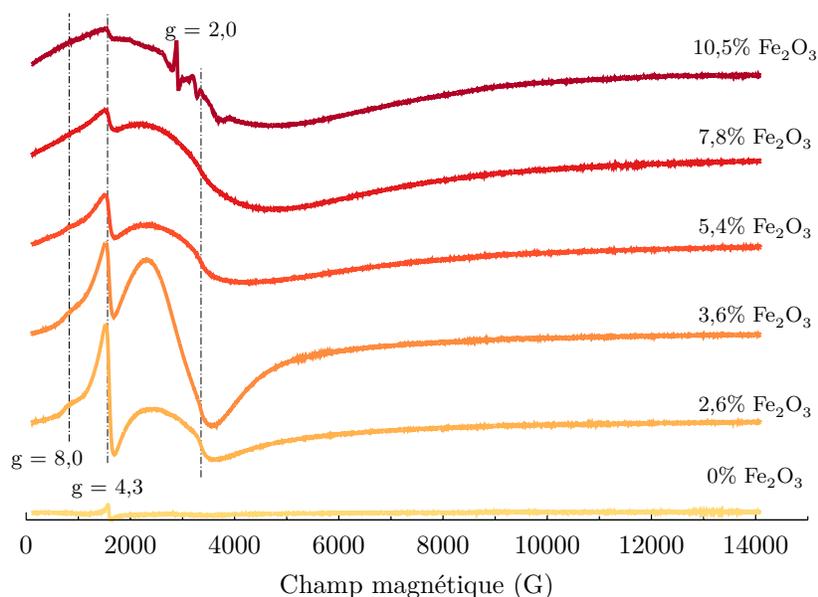


FIGURE 3.28 – Spectres RPE (bande X) des verres synthétisés à teneur croissante en oxyde de fer.

avait drastiquement augmenté.

La caractérisation de ces verres nous a montré que, **les ions Fe^{3+} , dans les verres initiaux, sont essentiellement tétracoordinés et une partie de ces ions, d'autant plus grande que la teneur en oxyde de fer est importante, est présente dans le verre sous forme de dimères ou de clusters, il existe donc des liaisons Fe-O-Fe dans le matériau initial qui pourraient faciliter la cristallisation de phases riches en oxyde de fer. De plus, la quantité d'oxyde de fer n'a quasiment aucun effet sur la viscosité du liquide, la tendance à la cristallisation devrait donc être d'autant plus forte que le verre est riche en oxyde de fer. Faisons donc maintenant cristalliser ces verres !**

3.3.2 Cristallisation des verres

Afin d'étudier la tendance à la cristallisation de ces verres en fonction de la température, une analyse thermodifférentielle (ATD¹⁰) a été réalisée sur chacun d'eux. La transition vitreuse a lieu vers 520 °C pour tous les verres¹¹. Seuls les deux verres les plus riches en oxyde de fer présentent des phénomènes thermiques marqués à plus haute température : deux signaux exothermiques situés à 745 et 815 °C pour VP7, et 680 et 790 °C pour VP10 (Fig. 3.30). De façon surprenante, le verre VP5, correspondant à l'étude des cristallisations à partir d'un mélange d'oxydes et ayant montré une forte tendance à cristalliser, ne présente ici aucun pic de cristallisation. Ceci peut être dû à une montée en température trop rapide en ATD (10 °C min⁻¹) comparé aux paliers de dix heures mis en jeu lors du traitement thermique de la section précédente (Fig. 3.8), ce qui ne laisse pas le temps au système de cristalliser au cours de la montée en ATD si les vitesses de nucléation et de croissance sont faibles.

10. L'analyse a été réalisée sur un instrument STA 449 F3 Jupiter®, Netzsch, dans un creuset de platine, en chauffant jusque 1300 °C à 10 °C min⁻¹ sous flux de diazote.

11. La température de transition vitreuse a été déterminée en considérant le début de la transition vitreuse.

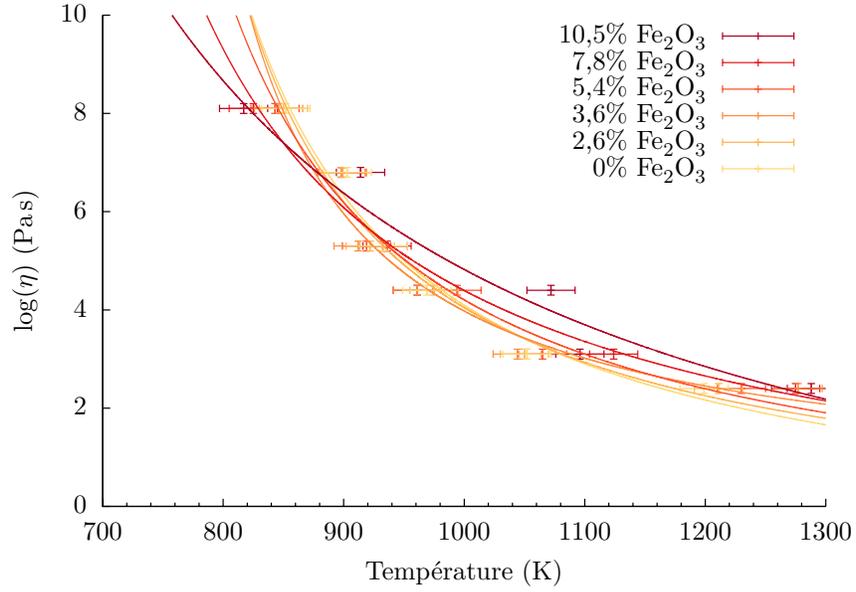


FIGURE 3.29 – Évolution de la viscosité ($\log(\eta)$) avec la température en fonction du taux d'oxyde de fer dans le verre.

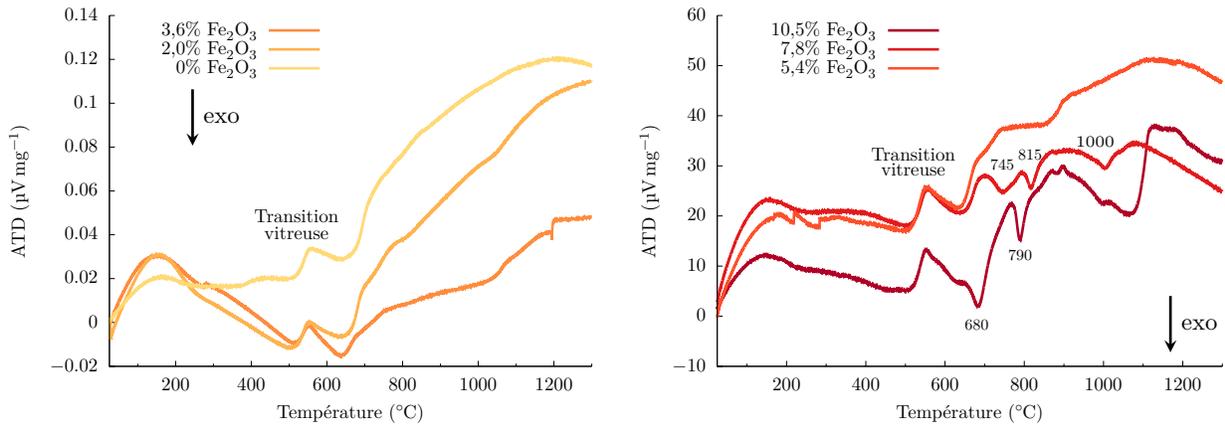


FIGURE 3.30 – Analyses thermodifférentielles des verres synthétisés à haute température, broyés (80-120 μm).

TABLE 3.6 – Phases cristallines observées dans les verres traités thermiquement, en fonction de la température. Les lignes à 1050 °C et 1200 °C correspondent aux verres avant traitement thermique. La teneur en oxyde de fer (wt%) ainsi que la température de transition vitreuse de chaque verre sont indiquées en bas du tableau.

Température	VP0	VP2	VP3	VP5	VP7	VP10
1200 °C						/
1100 °C						H
1050 °C	/	/	/	/	/	H
1000 °C	/	/	/	/	Mp + H	H
950 °C				/		
925 °C				H		
915 °C				Mp + H		
900 °C	/	/	/	Mp + H	Mp + H	Mp + H
800 °C	/	/	/	Mp + H	Mp + H	Mp + H
700 °C	/	/	/	/	I	I + H
wt% Fe ₂ O ₃	0,0	2,6	3,6	5,4	7,8	10,5
T _g (°C)	518	516	519	517	520	518

/ = aucune cristallisation détectée
H = hématite Fe₂O₃
Mp = magnétoplumbite PbFe₁₂O₁₉
I = cristallites de nature indéfinie

Afin d’aller plus loin, les verres ont été recuits à différentes températures (700-1000 °C) pendant une heure¹². Ce traitement permet de favoriser la cristallisation par rapport à l’ATD, tout en restant une durée raisonnable pour un céramiste de la Renaissance. Les verres traités thermiquement ont été observés au microscope optique et les échantillons partiellement cristallisés ont été observés au MEB et au spectromètre Raman pour identifier la nature des phases cristallines en présence. Le récapitulatif des phases cristallines observées en fonction de la température et de la teneur en oxyde de fer est donné dans la table 3.6. Quelque soit la température et le taux d’oxyde de fer, la mélanotékite, phase attendue en-dessous de 900 °C d’après les résultats obtenus sur les mélanges d’oxydes, n’est jamais observée dans ces verres traités thermiquement, même à basse température. Les verres pauvres en oxyde de fer (0 - 3,6 wt%) ne cristallisent à aucune température. Des échantillons de ces verres ont été portés à 1000 °C et ont été refroidis à 20 °C h⁻¹ et ne présentent également aucune cristallisation. Ceci est en accord avec l’absence de cristallisation observée dans la plupart des glaçures miel de Palissy, dont la composition ne dépasse pas 3,4 wt% Fe₂O₃. Nous allons maintenant décrire la cristallisations des verres plus riches en oxyde de fer (5,4 - 10,5 wt%) plus en détails.

12. L’échantillon est introduit, en creuset de platine, dans le four préchauffé à la température souhaitée, laissé pendant une heure à température, et trempé à l’air pour figer l’état haute température.

VP5 (5,4% Fe₂O₃) Ce verre ne présente de cristallisation qu'entre 800 et 925 °C (Fig. 3.31). La température de liquidus de ce verre se situe donc entre 925 et 950 °C. À 800 °C le verre est chargé de petits cristaux hexagonaux de magnétoplumbite (en gris) et présente quelques petits cristaux d'hématite (en noir). À 900 °C, les cristaux de magnétoplumbite sont bien moins nombreux et beaucoup plus gros. Les cristaux d'hématite sont également plus gros. À 915 °C, la microstructure est semblable à celle du verre traité à 900 °C, mais les cristaux sont moins nombreux. Enfin, à 925 °C, on n'observe que quelques petits cristaux d'hématite. Des échantillons portés à 1000 °C ont été refroidis à différentes vitesses (20, 100 et 200 °C h⁻¹). Les verres ainsi obtenus sont d'autant plus cristallisés que la vitesse de refroidissement est faible, et nous avons pu montrer par microscopie Raman que la phase qui se forme est dans tous les cas la magnétoplumbite (Fig. 3.32).

VP7 (7,8% Fe₂O₃) À cette teneur en oxyde de fer, le verre présente des cristallisations à toutes les températures de traitement thermique, dès 700 °C et jusqu'à 1000 °C (Fig. 3.33) en accord avec son thermogramme ATD (Fig. 3.30). Sa température de liquidus se situe entre 1000 et 1050 °C. À 700 °C, le verre recuit présente quelques cristaux d'hématite et de magnétoplumbite mais est principalement marqué par une phase qui n'a pas pu être identifiée par EDX, Raman ou DRX en raison de sa petite taille et sans doute sa faible cristallinité. Elle se présente sous la forme de petits cristaux dendritiques (Fig. 3.33,b). Cette phase peut être attribuée au premier pic exothermique observé sur le thermogramme de cet échantillon à 745 °C (Fig. 3.30). À 800 °C, l'échantillon est rempli de cristaux de magnétoplumbite de différentes tailles. À 900 °C, le verre contient de la magnétoplumbite et de l'hématite. Les cristaux d'hématite sont assez gros et entourés d'un halo de phase vitreuse non cristallisée, le reste de l'échantillon est occupé par des petits cristaux de magnétoplumbites (Fig. 3.33 e, f). À 1000 °C, l'échantillon est principalement occupé par de gros cristaux d'hématite. La magnétoplumbite est quant à elle bien moins présente qu'aux températures inférieures ; elle ne présente que de petits cristaux moins bien facettés, souvent à proximité des gros cristaux d'hématite. Il semblerait donc que le second pic exothermique à 815 °C correspond à la cristallisation de la magnétoplumbite et que le dernier pic exothermique à 1000 °C correspond à la formation de l'hématite (Fig. 3.30).

VP10 (10,5% Fe₂O₃) Ce verre présente une forte tendance à la cristallisation de 700 à 1100 °C (Fig. 3.34), sa température de liquidus se situe entre 1100 et 1200 °C. Dès 700 °C, on observe de nombreux cristaux d'hématite et de très nombreux cristallites qui rappellent le verre VP7 recuit à 700 °C et dont la formation doit être responsable du pic exothermique à 680 °C sur son thermogramme (Fig. 3.30). À 800 °C, on retrouve une microstructure proche de celle de VP7 recuit à 900 °C avec de nombreux cristaux d'hématite entourés de halos de phase vitreuse, puis de nombreux petits cristaux de magnétoplumbite, dont on voit bien la forme hexagonale sur l'agrandissement (Fig. 3.34,d). Cette microstructure se retrouve également à 900 °C, mais on observe également des cristaux de magnétoplumbite beaucoup plus gros souvent entourés de cristaux plus petits qui semblent se dissoudre au profit des plus grands (mûrissement d'Ostwald) (Fig. 3.34,f). À partir de 1000 °C, la magnétoplumbite n'est plus présente dans les verres recuits, et on n'observe que des cristaux d'hématite de tailles très variées (Fig. 3.34,g,h,i). Au vu des ces observations, nous attribuons le second (790 °C) et le troisième (1000 °C) pic exothermique sur le thermogramme du verre (Fig. 3.30) à la cristallisation de la magnétoplumbite puis de l'hématite respectivement.

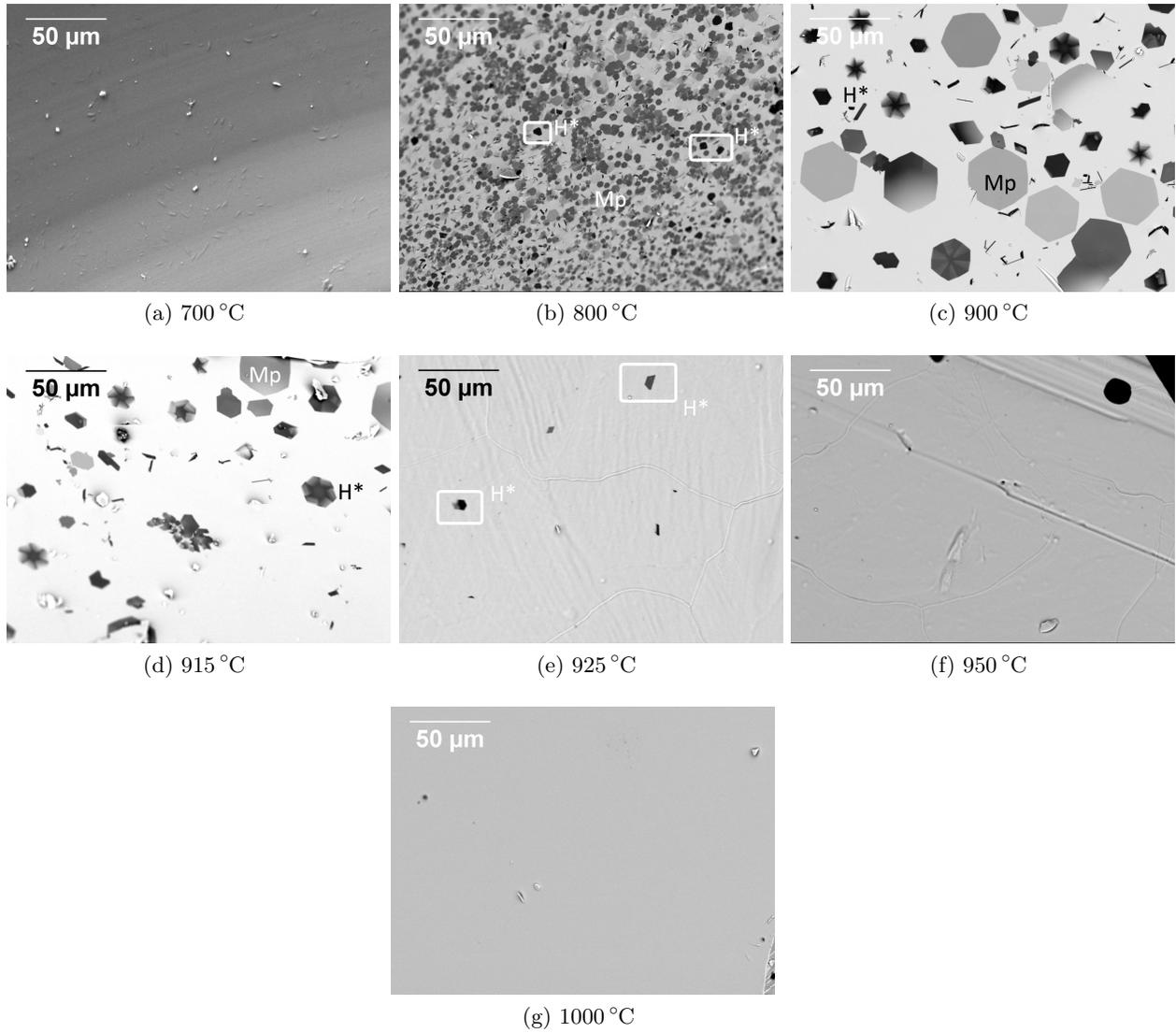


FIGURE 3.31 – Évolution des microstructures des recuits de VP5 (5,4% Fe_2O_3) à différentes températures. H^* = hématite secondaire Fe_2O_3 , Mp = magnétoplumbite $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$.

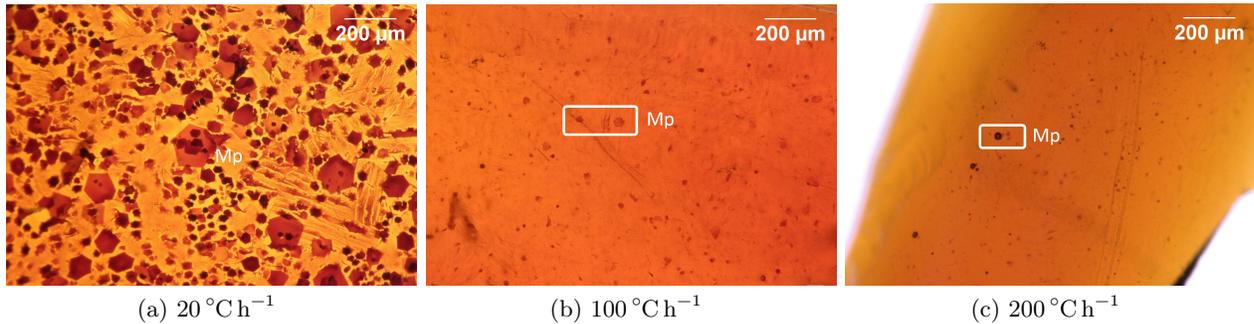


FIGURE 3.32 – Images au microscope optique, en lumière transmise, du verre VP5 (5,4% Fe_2O_3) recuit à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ et refroidi à différentes vitesses. Mp = magnétoplumbite $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$.

3.3.3 Discussion

Au vu des résultats obtenus sur les mélanges d'oxydes et ceux obtenus sur les traitements thermiques des verres, il apparaît que la température de liquidus est fixée par la disparition de l'hématite secondaire et il est manifeste qu'elle augmente avec la teneur en oxyde en fer. L'absence de cristallisation dans les verres contenant jusqu'à 3,6 wt% d'oxyde de fer indique que la solubilité maximale de l'oxyde de fer dans ce système se situe entre 3,6 et 5,4 wt%, on considèrera donc la valeur de 3,6% comme une limite de solubilité entre 800 et $925\text{ }^\circ\text{C}$, gamme de température dans laquelle le verre contenant 5,4 wt% Fe_2O_3 cristallise. Quant à Palissy, il est évident que, en tant que grand expérimentateur, il avait une compréhension, au moins empirique, de la limite de solubilité aux températures que les fours à sa disposition pouvaient atteindre. Il aura délibérément choisi, pour obtenir ses glaçures parfaitement transparentes, de travailler à des teneurs en oxyde de fer inférieures à 3,6% massique pour la majorité de ses glaçures miel. **Les glaçures de Palissy, les plus riches en oxyde de fer, qui contiennent des cristaux d'hématite secondaire, sont donc les seuls indicateurs possibles de leur température de cuisson.** Elles sont peut-être le résultat d'une interaction avec la pâte rouge, riche en oxyde de fer, sous-jacente à la glaçure. Ce procédé était visiblement utilisé par Palissy pour atteindre des couleurs plus foncées tirant vers le brun. L'enrichissement en oxyde de fer de la glaçure par la pâte provoquerait alors un dépassement de la limite de solubilité et conduirait à la cristallisation.

La cristallisation a lieu sur un domaine de températures d'autant plus important que la teneur en oxyde de fer augmente, puisqu'elle est observée sur $125\text{ }^\circ\text{C}$ pour VP5, et sur plusieurs centaines de degrés celsius pour les verres plus riches en oxyde de fer. À l'examen des thermogrammes, il apparaît trois phénomènes de cristallisation en température autour de 700 , 800 et $1000\text{ }^\circ\text{C}$ pour les deux verres les plus riches en fer (VP7 et VP10). L'observation des microstructures nous permet d'attribuer le premier pic exothermique visible sur les thermogrammes à $700\text{ }^\circ\text{C}$ à la formation de cristallites de nature indéterminée, dont la petite taille est sûrement due à la haute viscosité du liquide à cette température qui gêne leur cristallisation. Ensuite, autour de $800\text{ }^\circ\text{C}$ des cristaux de magnétoplumbite se forment de façon abondante et leur taille augmente avec la température jusqu'à $900\text{ }^\circ\text{C}$, température à laquelle on observe les plus gros cristaux de magnétoplumbite ainsi que dans l'échantillon VP10 des signes flagrants de mûrissement d'Ostwald. Ceci indique qu'on se situe dans un domaine de températures caractérisé par une forte croissance. Enfin au delà de $900\text{ }^\circ\text{C}$, la magnétoplumbite n'est quasiment plus observé, ce qui indique qu'on est sorti de son domaine

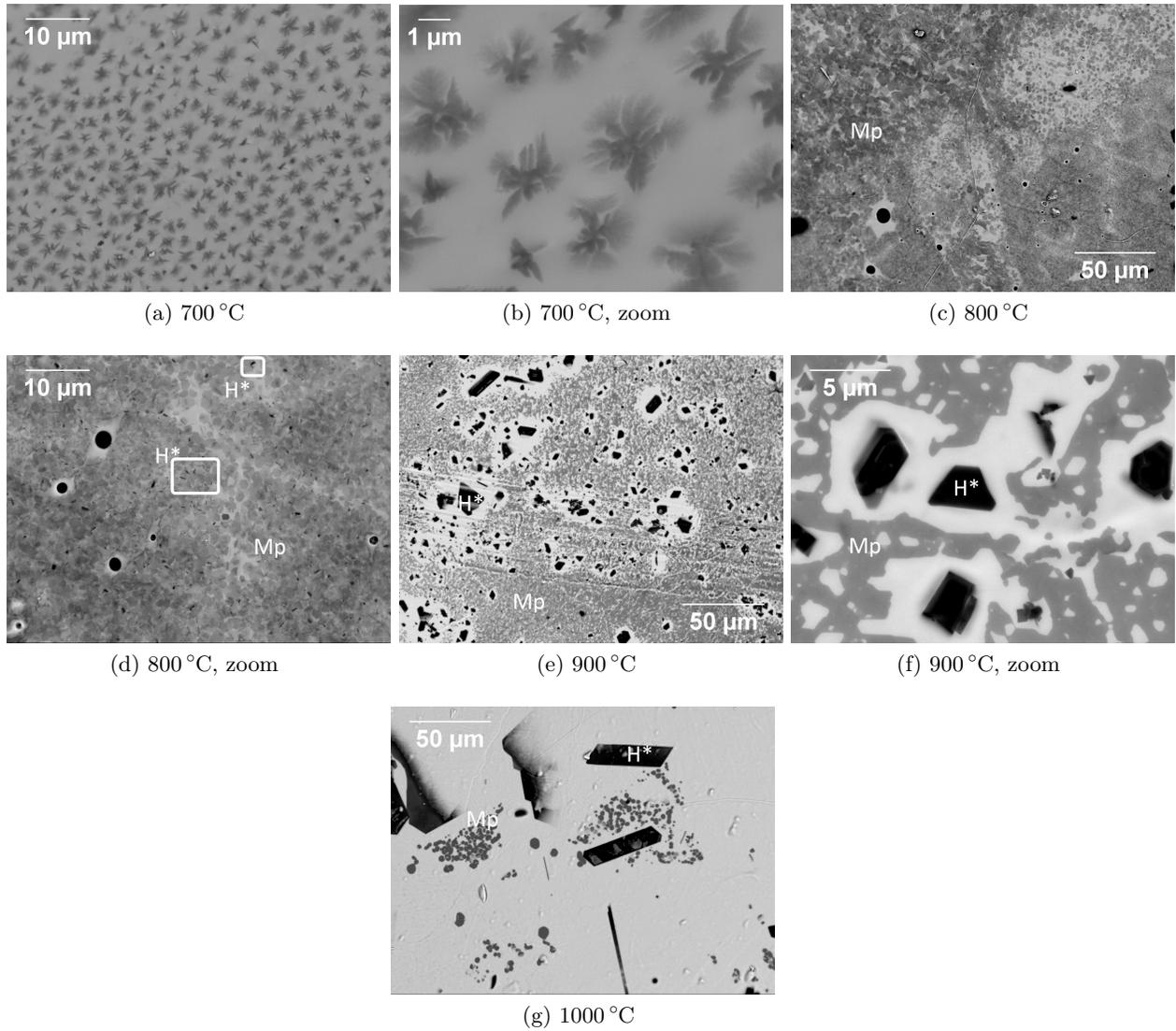


FIGURE 3.33 – Évolution des microstructures des recuits de VP7 (7,8% Fe_2O_3) à différentes températures. H^* = hématite secondaire Fe_2O_3 , Mp = magnétoplumbite $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$.

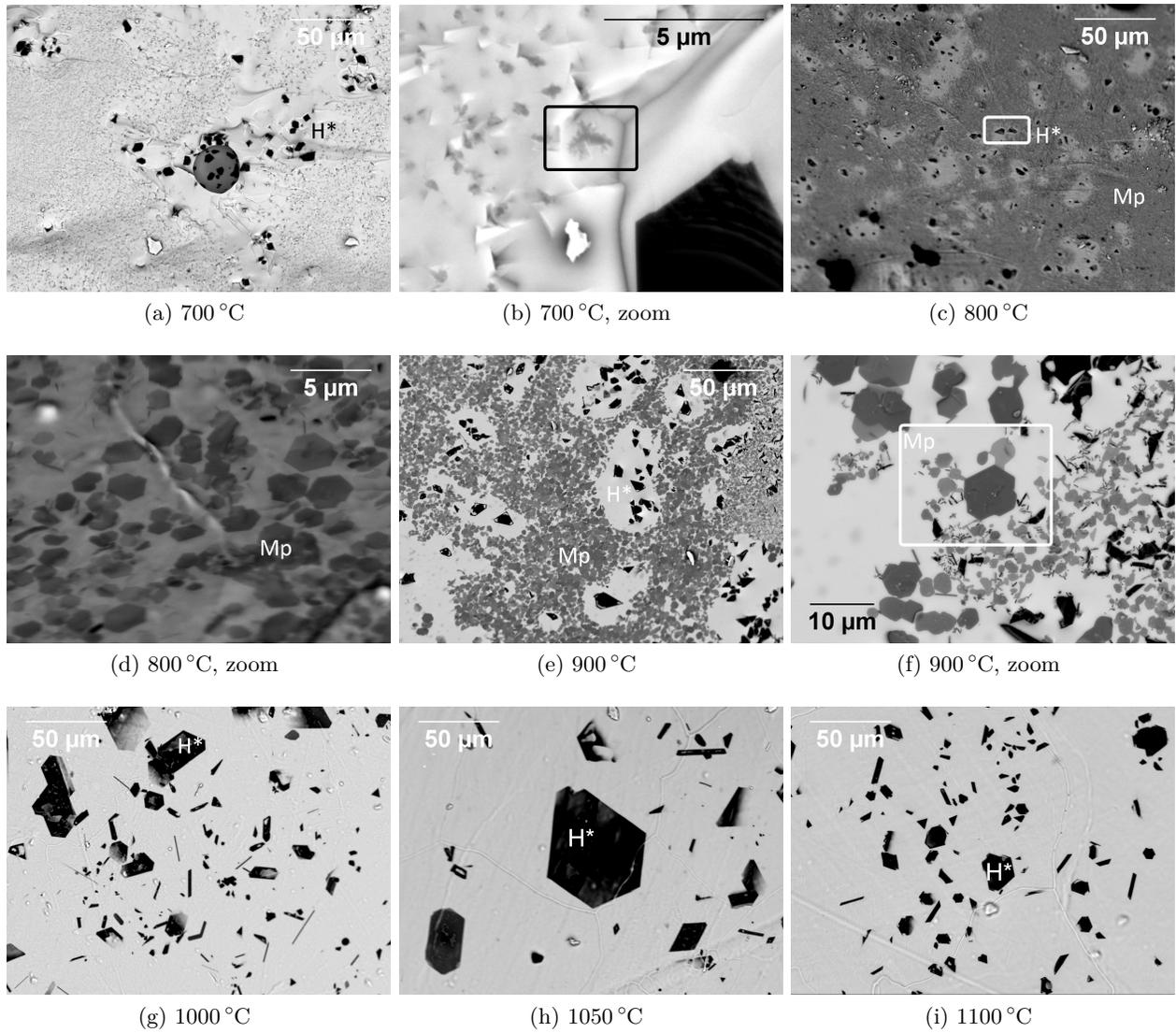


FIGURE 3.34 – Évolution des microstructures des recuits de VP10 (10,5% Fe_2O_3) à différentes températures. H^* = hématite secondaire Fe_2O_3 , Mp = magnétoplumbite $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$.

de stabilité. Pour cette raison, il est naturel d'attribuer le second pic exothermique présent sur les thermogrammes (800 °C) à la formation de magnétoplumbite. L'hématite secondaire quant à elle est observée à presque toutes les températures mais avec une prédominance manifeste au-dessus de 900 °C. Pour cette raison, nous attribuons le dernier pic exothermique (1000 °C) à sa cristallisation.

Toutefois, sur une grande partie du domaine de température étudié ($T \leq 900$ °C), il apparaît que les deux phases hématite et magnétoplumbite coexistent. Lorsque c'est le cas, la magnétoplumbite est souvent la plus développée. De plus, nos expériences de refroidissement lent sur le verre VP5 depuis le liquide (1000 °C) montrent que seule la magnétoplumbite cristallise dans ces conditions, malgré le fait que l'on passe d'abord dans le domaine de stabilité exclusive de l'hématite. Il semblerait donc que la cristallisation de magnétoplumbite soit cinétiquement favorisée par rapport à celle de l'hématite et que cette dernière cristallise particulièrement lentement. En effet, si l'hématite se forme au cours de la cuisson, il n'y a aucune raison pour qu'elle disparaisse au cours de refroidissement puisqu'elle est présente sur l'ensemble des verres traités thermiquement.

En revanche, les échantillons réalisés à partir de mélanges vitrifiables montrent que lorsque l'hématite est formée à haute température, au dessus de 900 °C, température au-dessus de laquelle la magnétoplumbite est instable, elle est la seule phase cristalline présente même en cas de refroidissement très lent (5 °C h⁻¹). Il semblerait donc que les deux phases hématite et magnétoplumbite soient en compétition : au cours du refroidissement l'excès de fer présent dans le liquide surfondu cristallise préférentiellement en magnétoplumbite, sauf si des cristaux d'hématite existent initialement, dans ce cas c'est l'hématite qui cristallise préférentiellement.

Enfin, suite à cette étude, nous pouvons dire que Palissy, s'il a travaillé à partir de mélanges d'oxydes a cuit ses glaçures entre 900 et 940 °C, et s'il a travaillé à partir de frites de verres, entre 915 et 950 °C, pour expliquer la présence d'hématite secondaire seule. En effet, au-dessus de cette température, le liquidus est atteint et la phase cinétiquement favorisée, la magnétoplumbite, se formera au cours du refroidissement. Il est impératif, pour obtenir de l'hématite secondaire seule dans le matériau final, qu'elle soit formée dans le liquide avant l'étape de refroidissement. Dans ce cas, comme on l'a vu dans les traitements thermiques des mélanges d'oxydes, elle reste la seule phase à cristalliser, même dans le cas d'un refroidissement extrêmement lent (5 °C h⁻¹). Si l'on travaille en-dessous de ce domaine de température, l'hématite, si présente, ne sera pas la seule phase cristalline dans le matériau, mais sera accompagnée dans le cas des mélanges vitrifiables par la mélanotékite, et dans le cas des frites de verre par la magnétoplumbite.

À la température de 925 °C, on atteint une viscosité de 10^{2,4} Pas, ce qui est plus fluide que la viscosité de 10³ Pas préconisée par Tite et al. [17] pour les glaçures. Néanmoins, cette viscosité correspond dans les expériences HSM (Annexe E), au début de la fusion du verre. Au cours de ces expériences, un cylindre de verre broyé se déforme sous l'effet de la température, et cette déformation est suivie par une caméra qui enregistre régulièrement des images qui permettent de remonter à l'évolution de la viscosité en fonction de la température (Annexe E). À 925 °C, le verre VP5 forme une goutte qui nappe parfaitement le support en alumine (Fig. 3.35), ce qui semble tout à fait correspondre à ce qu'un céramiste désire lors de la cuisson de ses glaçures.

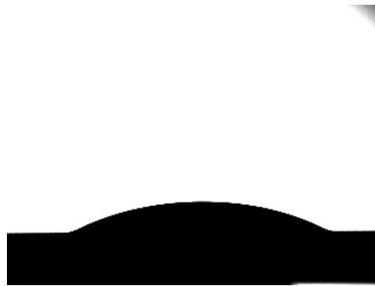


FIGURE 3.35 – Image HSM du cylindre de verre porté à 925 °C.

Conclusion du chapitre 3

L'étude de la cristallisation dans les glaçures répliques basées sur une composition de glaçure miel riche en fer de Palissy a permis d'établir un processus thermique possible pour les cuissons des céramiques du célèbre artiste. Nous avons étudié à la fois le comportement thermique à la cuisson de mélanges d'oxydes et de frites de verres, deux voies de synthèse possibles pour les glaçures, en l'absence de support céramique.

Dans le cas des mélanges d'oxydes, nous avons établi une succession de trois phases cristallines riches en fer : la mélanotékite $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ en dessous de 900°C est formée lors de la digestion de l'hématite primaire par le liquide environnant. Cette phase, instable au-dessus de 900°C disparaît au profit de l'hématite secondaire Fe_2O_3 qui cristallise depuis le liquide, et disparaît à la température de liquidus, vers 940°C . Lors du refroidissement depuis le liquide, la magnétoplumbite $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ cristallise si le refroidissement est assez lent (5°C h^{-1}).

Dans le cas des frites de verres, nous avons établi que la limite de solubilité apparente de l'oxyde de fer dans le liquide se situe à 3,6% massique. Au delà de cette teneur, le verre commence à être le siège de phénomènes de cristallisation. La température de liquidus du verre est alors fixée par l'hématite secondaire, dernière phase à disparaître. La magnétoplumbite se forme à plus basse température ($\sim 800^\circ\text{C}$) que l'hématite secondaire ($\sim 1000^\circ\text{C}$). La mélanotékite, seule phase prévue dans ce domaine de composition dans la littérature, n'est jamais observée lors de la cristallisation depuis l'état vitreux. Des essais de traitements thermiques complets ont montré que la magnétoplumbite cristallise préférentiellement au cours du refroidissement depuis le liquide homogène.

Ainsi pour que les glaçures miel de Palissy puisse contenir des cristaux d'hématite et qu'elle soit la seule phase cristalline présente, il faut qu'elles aient une teneur en oxyde de fer adéquate, supérieur à 3,6%, et que les cristaux d'hématite soient présents et seuls dans le liquide avant l'étape de refroidissement. Finalement, le domaine de température correspondant est assez étroit, cela nous permet de donner un intervalle de température assez précis pour la cuisson des glaçures de Palissy : entre 900 et 940°C , dans le cas d'un mélange d'oxydes et entre 915 et 950°C , dans le cas d'une fritte de verre. Pour déterminer complètement le procédé thermique employé par Palissy, il est nécessaire de se poser la question du temps de cuisson. Faisait-il un palier de température à 925°C , et si oui, pendant combien de temps ? C'est dans le but de répondre à cette question, que nous avons réalisé des répliques plus complexes : des glaçures sur support céramique, afin d'étudier leur interaction au cours de la cuisson, en espérant que le développement de l'interface et les profils de composition au sein de la glaçure, étroitement liés à un processus de diffusion, nous renseignent sur la durée de la cuisson. Les résultats de cette étude sont exposés dans le chapitre 4.

Pour approfondir notre étude sur la cristallisation, il serait intéressant de faire varier la teneur en alumine dans les verres, car, comme nous le verrons dans le chapitre 5, l'alumine a un énorme effet sur la viscosité du liquide. De ce fait il est fort possible qu'elle ait également un effet important sur la tendance du verre à cristalliser. À partir des connaissances acquises au cours de ce travail, et en complétant cela avec la variation de la teneur en alumine, il serait intéressant d'utiliser des simulations thermodynamiques pour étudier les cristallisations dans le système $\text{PbO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ défini par constituants principaux de ces glaçures. Cela nécessite notamment de synthétiser les différentes phases cristallines observées de façon assez pures pour pouvoir caractériser leurs propriétés thermodynamiques, mais permettrait peut-être de comprendre et de prévoir la formation des phases cristallines observées dans ce travail et qui ne sont pas prévues par les différents diagrammes de

phases des systèmes binaires et ternaires existant dans la littérature. Cette connaissance au-delà de la céramique et du patrimoine, pourrait être utile à la gestion des déchets contenant beaucoup de plomb et de fer. L'incinération de ces déchets et leur revalorisation sous forme de verre est une des voies envisagées pour leur gestion [18, 19]. Les cristaux nuisant généralement à la durabilité du verre, il est important de bien comprendre les phénomènes de cristallisation pour être en mesure de les éviter. Même si les compositions étudiées dans ce domaine sont différentes, notamment souvent beaucoup plus riches en oxyde de fer, on se retrouve néanmoins dans le même système, dans lequel l'hématite et la magnétoplumbite, parmi d'autres phases riches en fer sont susceptibles de cristalliser [19, 20].

Références du chapitre 3

- [1] D.R. Neuville, L. Cormier, D. Caurant, and L. Montagne. *Du verre au cristal*. EDP Sciences, 2013.
- [2] R. M. Smart and F. P. Glasser. Compound formation and phase equilibria in the system pbo-sio2. *Journal of the American Ceramic Society*, 57(9):378–382, 1974.
- [3] F. Oudich, N. David, and M. Vilasi. Phase equilibria investigations and thermodynamic modeling of the PbO–Al₂O₃ system. *International Journal of Materials Research*, 106(8):832 – 840, 2015.
- [4] S. Chen, B. Zhao, P.C. Hayes, and E. Jak. Experimental study of phase equilibria in the PbO–Al₂O₃–SiO₂ system. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 32(6):997–1005, 2001.
- [5] B. Mysen and P. Richet. *Silicate Glasses and Melts*. Elsevier, 2005.
- [6] A. J. Mountvala and S. F. Ravitz. Phase relations and structures in the system PbO–Fe₂O₃. *Journal of the American Ceramic Society*, 45(6):285–288, 1962.
- [7] F. P. Glasser. New data on kentrolite and melanotekite : Ternary phase relations in the system PbO–Fe₂O₃–SiO₂. *The American Mineralogist*, 52:1085–1093, 1967.
- [8] E. Jak, P. C Hayes, S. Degterov, A. D. Pelton, and P. Wu. Thermodynamic optimization of the systems PbO–SiO₂, PbO–ZnO, ZnO–SiO₂ and PbO–ZnO–SiO₂. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 28(6):1011–1018, 1997.
- [9] A. Bouquillon, J. Castaing, F. Barbe, S.R. Paine, B. Christman, T. Crépin-Leblond, and A.H. Heuer. Lead-glazed rustiques figulines (rustic ceramics) of Bernard Palissy (1510–90) and his followers. *Archaeometry*, 59(1):69–83, 2016.
- [10] K. Lee J.H. Oh J. Kim, K. K. Orr. Phase relationship and electromagnetic properties in PbO–Fe₂O₃–SiO₂ system. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 21(4):313 – 322, 1984.
- [11] A. M. Jubb and H. C. Allen. Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapor deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(10):2804–2812, 2010.
- [12] D. Neuville, D. De Ligny, and G. Henderson. *Advances in Raman Spectroscopy Applied to Earth and Material Sciences*, volume 78. 02 2014.
- [13] S. Rossano and B. Mysen. *Raman Spectroscopy applied to Earth Sciences and Cultural Heritage*, volume 12 of *EMU Notes in Mineralogy*. The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland.
- [14] V. Vercamer, G. Lelong, H. Hijiya, Y. Kondo, L. Galoisy, and G. Calas. Diluted Fe³⁺ in silicate glasses: Structural effects of fe-redox state and matrix composition. an optical absorption and x-band/q-band epr study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 428:138 – 145, 2015.
- [15] E. S. Dunaeva, I. A. Uspenskaya, K. V. Pokholok, V. V. Minin, N. N. Efimov, E. A. Ugolkova, and E. Brunet. Coordination and redox ratio of iron in sodium-silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(23):3089–3095, 2012.
- [16] I. Ardelean, M. Peteanu, S. Filip, V. Simon, and G. Györfy. Epr and magnetic susceptibility studies of iron ions in 70 TeO₂ · 25 B₂O₃ · 5 PbO glass matrix. *Solid State Communications*, 102(4):341 – 346, 1997.

- [17] M. S. Tite, I. Freestone, R. Mason, J. Molera, M. Vendrell-Saz, and N. Wood. Lead glazes in antiquity - methos of production and reasons for use. *Archaeometry*, 40(2):241–260, 1998.
- [18] I. Ben Kacem. *Du cristal au plomb jusqu'aux déchets domestiques : Rôle du plomb dans les verres et les vitrocéramiques. Étude des systèmes PbO-SiO₂, PbO-Al₂O₃-SiO₂ et PbO-CaO-SiO₂*. PhD thesis, Université Paris-Est, 2017.
- [19] P. Kavouras, G. Kaimakamis, Th.A. Ioannidis, Th. Kehagias, Ph. Komninou, S. Kokkou, E. Pavlidou, I. Antonopoulos, M. Sofoniou, A. Zouboulis, C.P. Hadjiantoniou, G. Nouet, A. Prakouras, and Th. Karakostas. Vitrification of lead-rich solid ashes from incineration of hazardous industrial wastes. *Waste Management*, 23(4):361 – 371, 2003.
- [20] Th. Kehagias, Ph. Komninou, P. Kavouras, K. Chrissafis, G. Nouet, and Th. Karakostas. Crystal phase separation and microstructure of a thermally treated vitrified solid waste. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(7):1141 – 1148, 2006.

Chapitre 4

Interaction pâte - glaçure

La a été démontré, dans la littérature, que la pâte et la glaçure interagissent chimiquement lors de la cuisson d'une céramique [1, 2, 3]. Cela soulève plusieurs questions sur les procédés de fabrication des céramiques et de celles de Palissy en particulier. Lorsqu'on travaille sur des céramiques anciennes, on n'a en effet accès qu'au résultat final de cette interaction. Dès lors, comment savoir quelle était la composition initiale de la glaçure déposée par Palissy à la surface de ces objets ? À quel point cette composition initiale peut-elle être différente de la composition finale de la glaçure et dans quelle mesure pilote-t-elle justement cette interaction avec la pâte ? Pour répondre à ces questions il est nécessaire de faire des échantillons répliques, dans des conditions contrôlées (composition du mélange déposé, température et durée de chauffage, vitesse de refroidissement) et de quantifier les échanges de matière mis en jeu entre la pâte et la glaçure. Nous avons donc travaillé sur la composition de la glaçure, notamment sur sa teneur en alumine, qui nous semblait être un paramètre important puisque l'alumine, qui est très abondante dans la pâte, est connue pour augmenter la viscosité et l'inertie chimique d'un verre. Sa teneur dans le mélange initial peut donc a priori jouer à la fois sur la capacité de la glaçure à réagir avec la pâte et sur la diffusion des éléments dissous sur la totalité de l'épaisseur de la glaçure. Nous avons également travaillé sur la nature du dépôt, à savoir un mélange d'oxydes réactifs ou une fritte de verre finement broyée. En effet, lors de la cuisson, la nature du liquide au cours du temps n'est pas la même selon les cas : dans le cas d'un mélange d'oxydes il se forme d'abord, a priori, un liquide fluide riche en oxyde plomb qui réagit ensuite avec les oxydes plus réfractaires du mélange vitrifiable déposé ou avec la pâte, tandis que dans le cas d'une fritte, la nature du liquide formé correspond à la nature du dépôt (tout au moins avant interaction avec la pâte), on peut donc s'attendre à ce qu'il soit fluide seulement à haute température et qu'il réagisse moins avec la pâte. Par ailleurs, du fait de la nature diffusif du transfert de matière de la pâte vers la glaçure, l'interaction entre la pâte et la glaçure est étroitement liée au temps de séjour du système à haute température. Nous espérons donc aussi préciser la durée de la cuisson utilisée par Palissy grâce à cette étude. Lorsque nous avons commencé à étudier ce sujet, nous avons eu l'opportunité de travailler avec une potière, Véronique Durey, et de collaborer avec l'Institut National du Patrimoine (Aubervilliers) dans le cadre de la formation des restaurateurs de la filière pierres et arts du feu. Cela nous a permis d'abord de nous familiariser avec l'art de la pose d'une glaçure et d'accéder à des conditions thermiques plus proches de celles employées par Palissy puisque Véronique Durey a réalisé les cuissons de nos échantillons dans un four à bois réplique d'un four médiéval du XIIIe siècle. Nous allons donc d'abord présenter ce travail exploratoire de reconstitutions dans des conditions traditionnelles, qui nous a permis de définir les paramètres pertinents pour poursuivre cette étude de façon plus systématique au laboratoire. Cette dernière étude sera présentée dans un second temps.

4.1 Reconstitutions dans des conditions traditionnelles

De nombreuses questions se sont posées au cours de la thèse sur les procédés de fabrication des céramiques de Palissy. Quelle est la composition du dépôt glaçurant de Palissy, s'agissait-il d'un mélange d'oxydes ou d'une fritte, une granulométrie particulière a-t-elle été utilisée, comment l'alumine, et les éléments mineurs (alcalins, alcalino-terreux et titane) ont-ils été introduits dans la glaçure ? Palissy déposait-il sa glaçure sur terre cuite (biscuit) ou sur terre crue ? Utilisait-il un liant (argileux ou organique) pour aider à poser le mélange glaçurant ou une colle pour garantir son maintien sur l'objet une fois déposée ? L'opportunité de travailler dans le cadre d'une semaine de travaux pratiques à l'Institut National du Patrimoine¹ nous a permis de réaliser un grand nombre de tests différents et de définir les questions auxquelles il était possible d'apporter une réponse avec les outils de la physico-chimie des matériaux et celles qu'il était trop difficile voire impossible à traiter au laboratoire, mais qui parfois ont trouvé réponse simplement par la pratique de l'art céramique.

4.1.1 Conditions expérimentales

La pâte

Pour réaliser les échantillons, nous avons choisi une pâte provenant de Provins, qui présente des caractéristiques similaires à une partie de la production palysienne. Il s'agit d'une argile cuisant blanc (Fig. 4.1) et très alumineuse (table 4.1). Une pâte a été réalisée avec cette argile en ajoutant 10 wt% de sable de Fontainebleau et de l'eau. La confection des éprouvettes en argile, sur lesquelles ont été déposées les mélanges glaçurant ou les frites, a été réalisée au tour par Véronique Durey. Après séchage, la moitié d'entre elles a été cuite préalablement en four électrique à 1000 °C², point central de l'intervalle de température utilisé par Palissy (voir Chapitre 2), l'autre moitié étant laissée crue pour pouvoir comparer la réactivité des deux types de supports argileux par rapport à la glaçure (Fig. 4.1). Ainsi, chaque recette de glaçure a été déposée sur pâte crue et sur biscuit (pâte cuite).

TABLE 4.1 – Composition (wt%) mesurée par PIXE de l'argile de Provins utilisée pour la confection des échantillons de cette étude.

Oxydes	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Composition (wt%)	0,07	0,19	23,32	71,81	0,03	0,39	1,87	1,95

1. Collaboration avec Véronique Durey (La Poterie des Grands Bois, La Chapelle Saint-André), Martine Bailly (Restauratrice indépendante et responsable de la filière Arts du feu à l'Institut national du patrimoine, département des restaurateurs) et les étudiantes : Célia Casado, Marie Grima, Julia Jouet et Agathe Petit [4].

2. Montée en température à 50 °C h⁻¹ jusqu'à 400 °C puis à 100 °C h⁻¹ jusqu'à 1000 °C. Refroidissement à 50 °C h⁻¹.

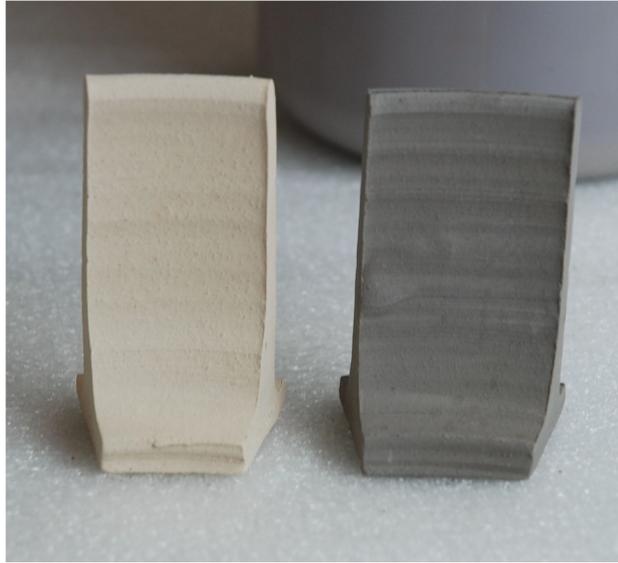


FIGURE 4.1 – Éprouvettes en argiles de Provins cuites à 1000 °C (biscuit) à gauche et crues à droite.

Le dépôt glaçant

Afin de déterminer si les éléments mineurs présents dans les glaçures miel de Palissy, essentiellement les alcalins, les alcalino-terreux et le titane³, peuvent provenir de la pâte, nous avons décidé d'utiliser des compositions très simples à trois ou quatre oxydes. Nous nous sommes basés ici sur la composition moyenne des glaçures de Palissy (table 2.2). De la même manière, pour étudier l'origine de l'alumine dans les glaçures, nous avons préparé des compositions avec et sans alumine. Dans ce dernier cas, étant supposé que l'alumine viendrait complètement de l'interaction avec la pâte, la teneur en silice du dépôt initial a été également ajustée en fonction de la composition de la pâte (table 4.1). Dans cette deuxième composition, la totalité de l'alumine et une partie de la silice présentes dans la glaçure finale sont ainsi supposées provenir de la dissolution de la pâte, au niveau de l'interface, au cours de la cuisson. Nous avons donc deux compositions possibles pour le dépôt initial, qui sont rassemblées dans la table 4.2.

TABLE 4.2 – Compositions nominales (wt%) des dépôts initiaux pour réaliser les reconstitutions de glaçures dans des conditions traditionnelles. La composition 1 est issue de la moyenne de la composition des glaçures miel de Palissy, et la composition 2 est calculée, à partir de la composition 1, en ramenant la teneur en alumine à 0 et en corrigeant la silice selon la composition de la pâte (table 4.1), c'est à dire en faisant l'hypothèse que la silice apportée par la pâte est telle que le rapport $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ est identique au rapport des concentrations dans la pâte.

Oxydes	Al ₂ O ₃	SiO ₂	PbO	Fe ₂ O ₃
Composition 1 (wt%)	6,00	30,00	60,50	3,50
Composition 2 (wt%)	0,00	15,23	80,13	4,64

3. En effet, l'argile de Provins utilisée ici, comme les pâtes de Palissy, contiennent près de 2 wt% de TiO₂.

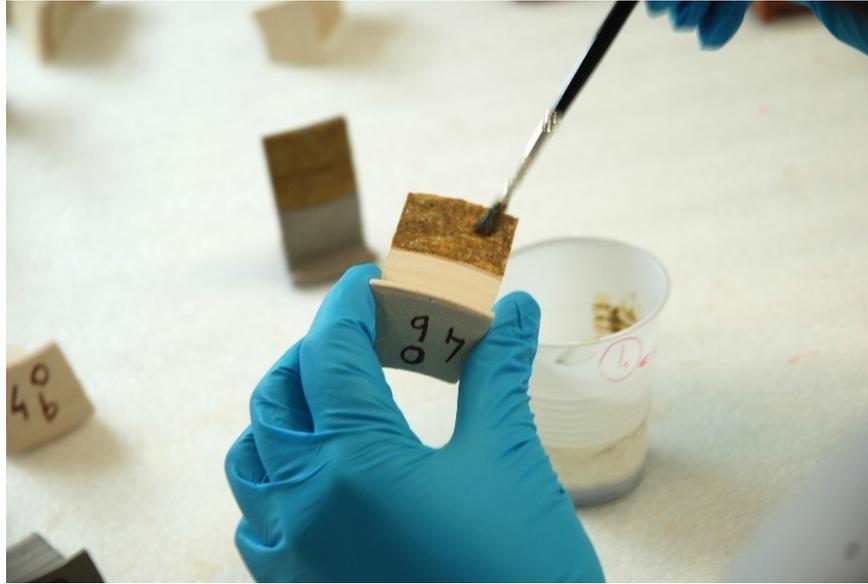


FIGURE 4.2 – Dépôt de glaçure réalisé sur biscuit en collaboration avec l’Institut National du Patrimoine.

Les deux compositions⁴ ont été appliquées au pinceau sur biscuit et sur terre crue, sous forme d’un mélange d’oxydes et sous forme d’une fritte de verre⁵, en les dispersant dans de l’eau (Fig. 4.2). De plus, la composition 2 a été également déposée avec un liant argileux (argile de Provins crue diluée dans de l’eau), dont la quantité a été ajustée pour atteindre la composition 1. Ainsi, le mélange déposé correspond à une composition 1 additionnée des éléments mineurs contenus dans la pâte, et la nature des matières premières est différente : l’alumine, une partie de la silice sont sous forme d’argile et non d’oxydes purs. Des essais avec liant organique (farine ou blanc d’œuf) ont été réalisés sur les deux compositions, le rôle du liant étant à la fois de faciliter la pose et le maintien du mélange glaçurant sur le support céramique avant chauffage. Afin d’avoir un point de comparaison, un mélange d’oxydes de composition 1, déposé sur biscuit, a été cuit en four électrique. Enfin, il s’est avéré difficile de déposer une fritte broyée trop grossièrement, aussi nous l’avons tamisée à 40 µm pour obtenir une dispersion suffisante dans l’eau pour pouvoir la déposer. Un schéma récapitulatif des essais réalisés est donné figure 4.3.

Cuisson des céramiques glaçurées

La cuisson des reconstitutions de céramiques glaçurées a été réalisée par Véronique Durey, dans son atelier *La Poterie des Grands Bois*, à La Chapelle Saint-André, dans la Nièvre. Elle y a construit une reproduction d’un four à bois longitudinal à tirage horizontal inspiré de ceux utilisés par les potiers de Fosses dans le Val d’Oise au cours du XIII^e et du XIV^e siècle, entre deux ou trois cents

4. Les mélanges correspondants ont été préparés à partir des matières premières commerciales suivantes : SiO₂ (99,5%, Alfa Aesar), PbO (99,9%, Sigma Aldrich), γ-Al₂O₃ (99,99%, Baikowski), Fe₂O₃ tamisée à 40 µm (99%, Prolabo).

5. Pour l’élaboration de la fritte de verre, les matières premières sont chauffées à 7 °C min⁻¹ jusqu’à 1050 °C pendant une durée totale de 40 min puis trempées à l’air. Pour éviter un phénomène de fusion ségrégative et obtenir un verre plus homogène, la fritte a subi un broyage intermédiaire après 30 min à 1050 °C, avant refusion à la même température suivie d’une trempée.

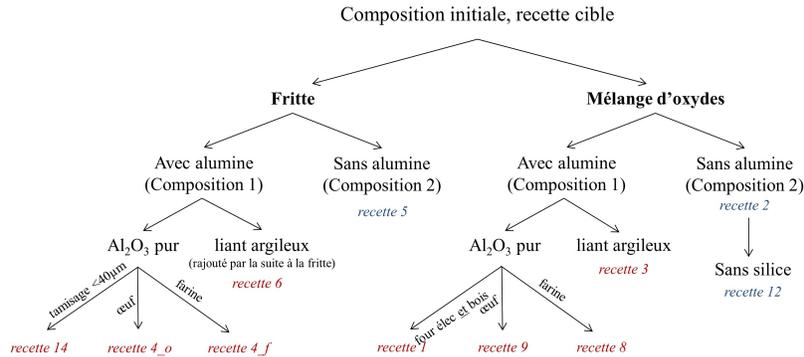


FIGURE 4.3 – Récapitulatif des différents essais de glaçure réalisés en collaboration avec l’Institut National du Patrimoine.

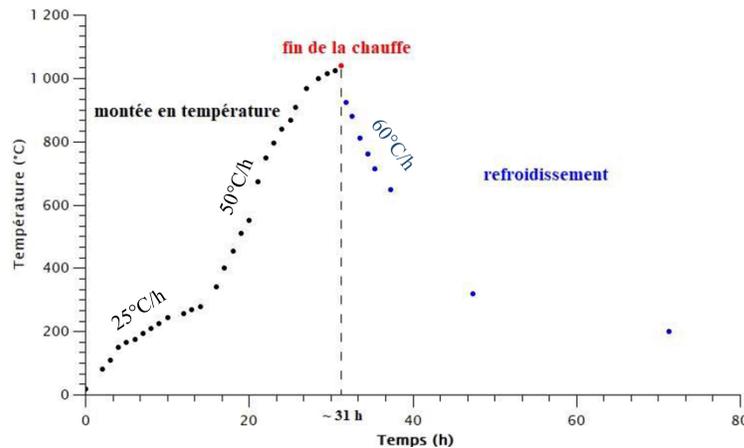


FIGURE 4.4 – Suivi de la température à l’intérieur du four réalisé par Véronique Durey et Philippe Andrieux à *La Poterie des Grands Bois*, 58210 La Chapelle St André. Le bois est introduit dans le foyer tout au long de la montée en température. La fin de la chauffe correspond à l’interruption de l’introduction de combustible.

ans avant Bernard Palissy (Fig. 4.5). Les principales différences avec le four utilisé par Palissy dans son atelier parisien réside dans le tirage vertical et la présence d’un cendrier (Fig. 4.6). Le four de Palissy était visiblement conçu pour réduire l’exposition directe des pièces aux flammes du feu et aux cendres et pour avoir un meilleur tirage ainsi qu’une meilleure combustion [5].

L’évolution de la température au cours du temps à l’intérieur du four a été suivie grâce à un thermocouple (Fig. 4.4)⁶. Le four étant très grand (4 m³) la température n’est pas homogène dans tout le volume du four. La température des échantillons a été estimée autour de 960 °C grâce à une montre⁷ placée à proximité dans le four [4]. Les échantillons ont également été placés dans une cazette, plaque en boîte réfractaire, comme le faisait Palissy, pour éviter que des cendres se déposent à la surface des glaçures pendant la cuisson [5, 4].

6. Courbe acquise par Véronique Durey et Philippe Andrieux à *La Poterie des Grands Bois*, 58210 La Chapelle St André.

7. Objet céramique calibré pour fondre à une température précise.

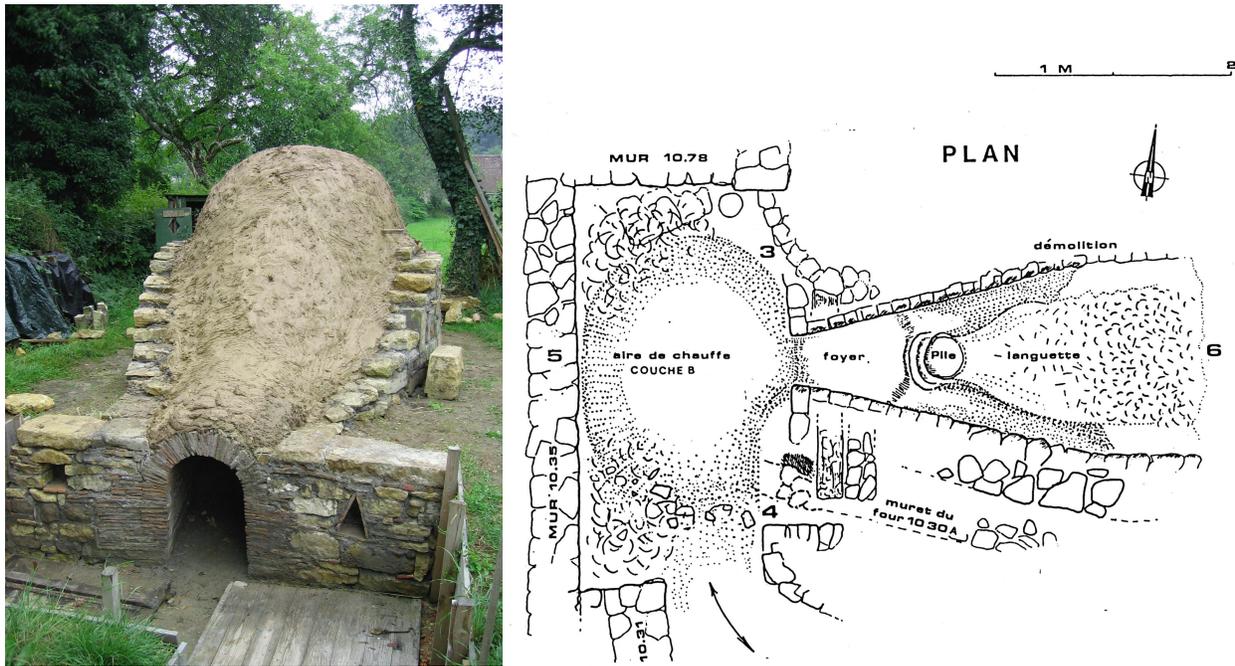


FIGURE 4.5 – Photographie et schéma du four à bois, reproduction de fours de potiers médiévaux (XIII-XIVe siècle) utilisé par Véronique Durey à *La Poterie des Grands Bois* pour cuire les échantillons fabriqués à l’Institut National du Patrimoine. Le foyer correspond à l’entrée visible sur la photo.

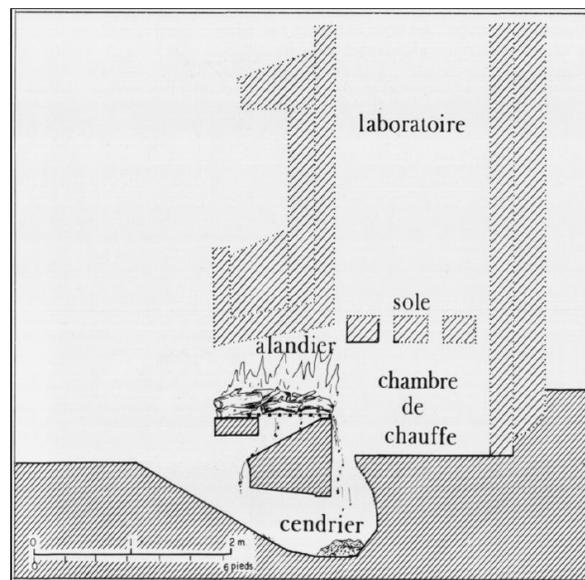


FIGURE 4.6 – Plan du four de Palissy découvert lors des fouilles des Tuileries [5].

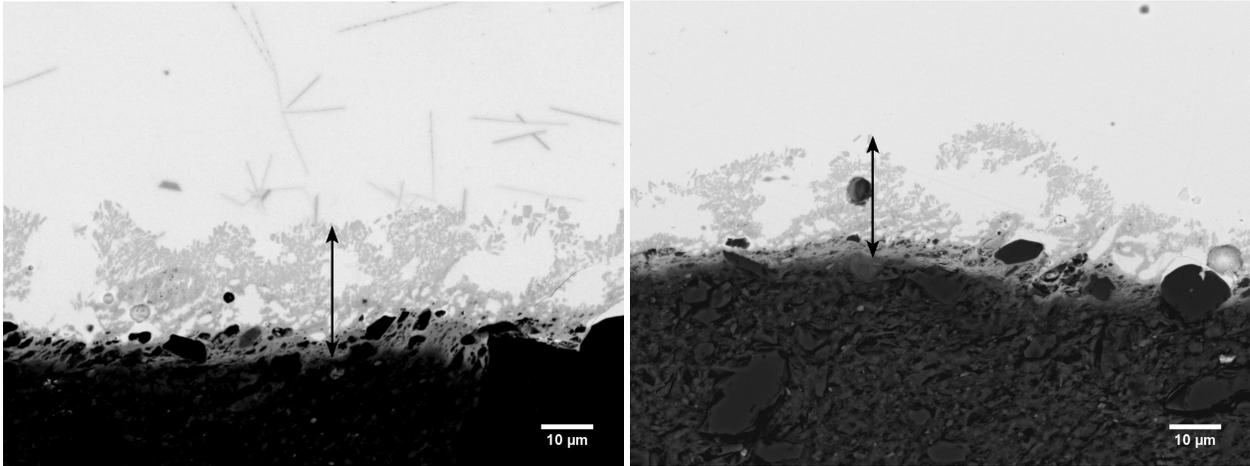


FIGURE 4.7 – Images MEB (électrons rétrodiffusés) des glaçures résultant du dépôt d’une fritte de composition 2 (table 4.2) sur biscuit (à gauche) et sur pâte crue (à droite). Dans les deux cas, les microstructures sont similaires et la taille de l’interface (flèches noires) est estimée à environ 25 μm .

4.1.2 Résultats

Les échantillons ainsi obtenus ont été caractérisés, avec l’aide d’Emmie Beauvoit (stagiaire M2 au laboratoire) [6] par diffraction des rayons X, spectroscopie Raman et MEB-EDX, afin d’identifier d’éventuelles inclusions cristallines et d’analyser la composition finale de la glaçure.

État de la pâte avant dépôt

Dans le Chapitre 2, nous avons vu qu’en déposant un mélange binaire PbO-SiO_2 contenant 75 wt% PbO , on observait une différence d’extension de l’interface en fonction du caractère cuit ou cru de la pâte sur laquelle la glaçure était déposée. Sur l’argile crue, on s’attend à obtenir une interface plus étendue [1, 2]. Cependant, nous n’avons pas constaté le même phénomène dans nos reconstitutions. Par exemple, l’interface développée avec une fritte de composition 2 (table 4.2) est la même que la terre soit cuite ou crue. Elle est caractérisée par la présence de cristaux de feldspaths de plomb à la surface de la pâte, et par une zone de pâte légèrement enrichie en plomb. L’extension de l’interface a été estimée directement sur l’image MEB, en considérant comme limite haute, les cristaux interfaciaux les plus loins de la pâte, et comme limite basse, le point de la pâte enrichie en plomb le plus éloigné de la glaçure (Fig. 4.7). Cette estimation a été répétée en utilisant les profils EDX et donnent des résultats sensiblement identiques, en utilisant, pour la limite à droite, le dernier point du "plateau" correspondant à la composition de la glaçure (en se basant surtout sur le plomb et l’aluminium) et pour la limite à gauche, le point où la teneur en plomb tombe à zéro (Fig. 4.8). Que la fritte ait été déposée sur pâte cuite ou crue, l’interface mesure environ 25 μm .

Il apparaît donc dans notre étude, que l’extension de l’interface sur une céramique glaçurée n’est pas un paramètre suffisant pour déterminer si la pâte était cuite ou crue avant la cuisson de la glaçure. Néanmoins, Palissy, dans ses écrits, laisse entendre qu’il pratiquait une double cuisson, c’est à dire, qu’il réalisait son dépôt sur un biscuit :

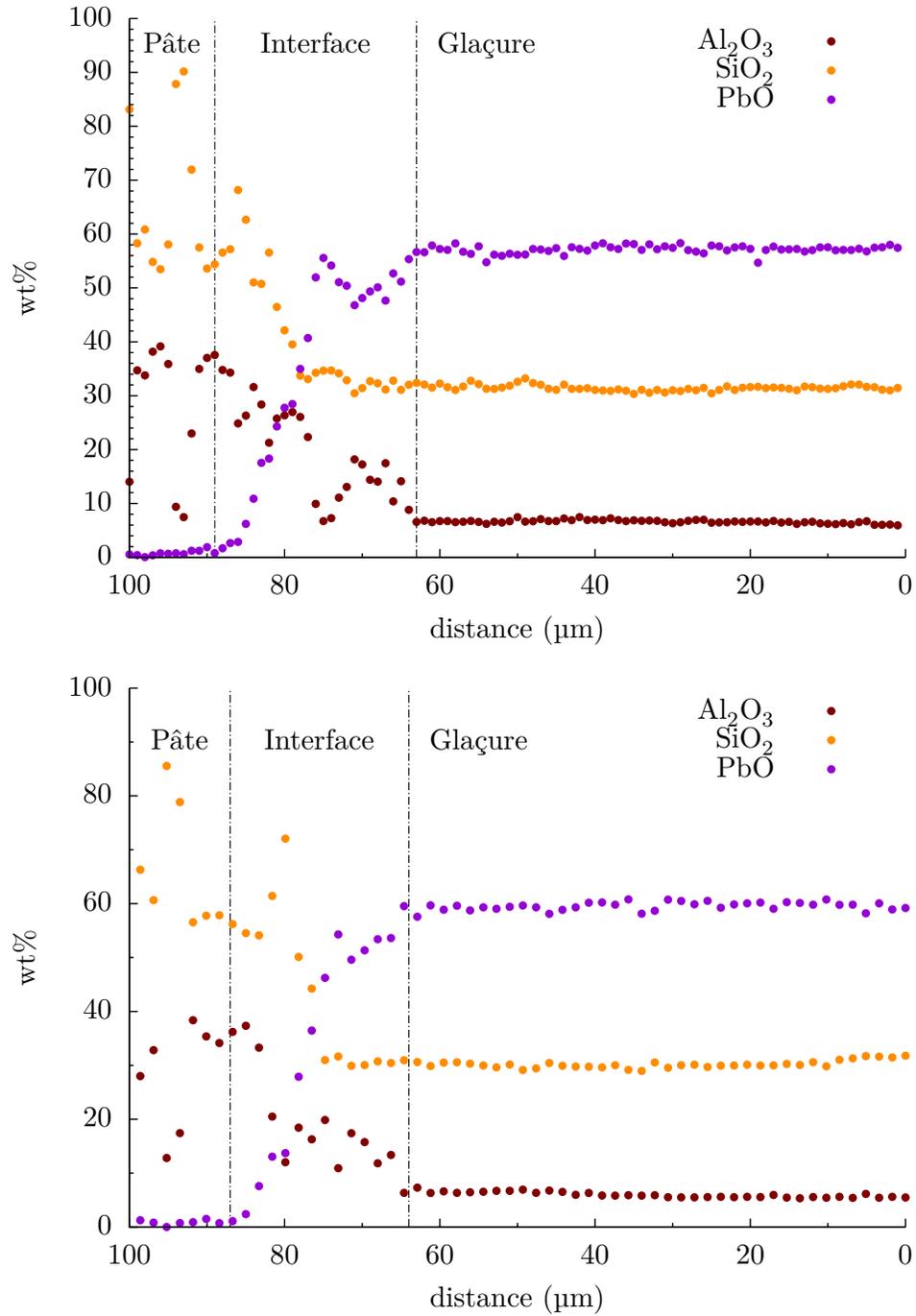


FIGURE 4.8 – Profils EDX (wt% d'oxydes) des glaçures recrées après cuisson, issues du dépôt d'une fritte de composition 2 (table 4.2) sur biscuit (en haut) et sur pâte crue (en bas). Dans les deux cas, la taille de l'interface, délimitée par les pointillés, est estimée à environ 25 μm. Le "zéro" en abscisse correspond à la surface de la glaçure.

Je fis cuire mes vaisseaux en première cuisson : mais quand ce fut à la seconde cuisson je receus des tristesses & labeurs tels que nul homme ne voudroit croire. Car en lieu de me reposer des labeurs passez, il me fallut travailler l'espace de plus d'un mois nuit & jour pour broyer les matières desquelles j'avois fait ce beau blanc au fourneau des verriers, & quand j'eus broyé lesdites matières j'en couvris les vaisseaux que j'avois faits [7].

Cette pratique est répandue chez les céramistes qui produisent des œuvres précieuses, car une fois cuite, elles sont plus résistantes mécaniquement, et donc plus faciles à manipuler. De plus, lors de la première cuisson d'un objet en pâte crue, la combustion des matières organiques et la déshydratation des argiles génèrent des gaz qui peuvent conduire à la destruction de la pièce. Il est donc préférable de glaçurer l'objet céramique après sa première cuisson plutôt qu'avant. Enfin, les biscuits présentent des pores qui permettent d'absorber l'eau par capillarité lors de la pose de la glaçure, ce qui facilite la tenue du dépôt sur l'objet avant la cuisson. Ce n'est pas le cas des pièces en terre crue, dont les pores sont déjà saturés en eau, et il n'est pas rare que les dépôts sur terre crue se détachent de la pièce sous le poids de l'eau. Il semble donc logique que Palissy, passé maître dans l'art de la terre, pratique également la double cuisson.

État du dépôt glaçant

Les reconstitutions réalisées à partir d'une fritte de verre broyé, ou d'un mélange d'oxydes réactifs présentent toujours des inclusions cristallines dans le volume de la glaçure, avec les deux compositions (table 4.2). Pour identifier ces inclusions, la même procédure a été appliquée que dans les chapitres 2 et 3 : en combinant la DRX, la spectroscopie Raman et l'EDX. Sans grande surprise, au vu des résultats exposés dans le Chapitre 3, des inclusions riches en fer sont présentes dans les glaçures, soit sous forme de magnétoplumbite $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, soit sous forme d'hématite Fe_2O_3 . De façon systématique cependant, les glaçures préparées à partir de mélanges d'oxydes présentent, en plus des inclusions riches en fer, des infondues sous forme de cristaux d'alumine et de quartz, ainsi que des cristallisations de cristobalite néoformée par nucléation hétérogène autour de cristaux d'hématite, et de feldspaths plombifères à l'interface entre les résidus d'alumine et la glaçure (Fig. 4.9). Ceci est certainement dû à un enrichissement local en alumine provoqué par la digestion des cristaux d'alumine. Ce type de microstructures résultant d'une mauvaise digestion des matières premières n'a jamais été constaté sur les glaçures de Palissy, il apparaît donc très probable qu'il ait préparé celles-ci à partir de frites. Cette conclusion est appuyée par la découverte de matériel nécessaire à la préparation de frites de verres dans l'atelier parisien de Palissy, lors des fouilles du Grand Louvre (albanelles, creusets et résidus de frites) [5]. De plus, Cipriano Piccolpasso, céramiste italien contemporain de Palissy décrit dans "*Les Trois Livres de l'Art du Potier*" la préparation de frites [8]. Cette technique était donc bel et bien connue à l'époque, au moins en Italie. Lors de la première cuisson des objets céramiques, Piccolpasso dépose en même temps dans le four des creusets en terre cuite remplis de matières premières pour la confection des frites.

Rôle de l'alumine

Comme on peut le voir sur les images MEB de la figure 4.9, l'alumine, en augmentant la viscosité du liquide, freine la cristallisation, et ainsi réduit la quantité d'inclusions cristallines formées. Ainsi, dans le cas des frites, les cristaux sont beaucoup plus petits lorsque l'alumine est présente dans la composition initiale, et dans le cas des mélanges d'oxydes réactifs, l'alumine semble à la fois réduire

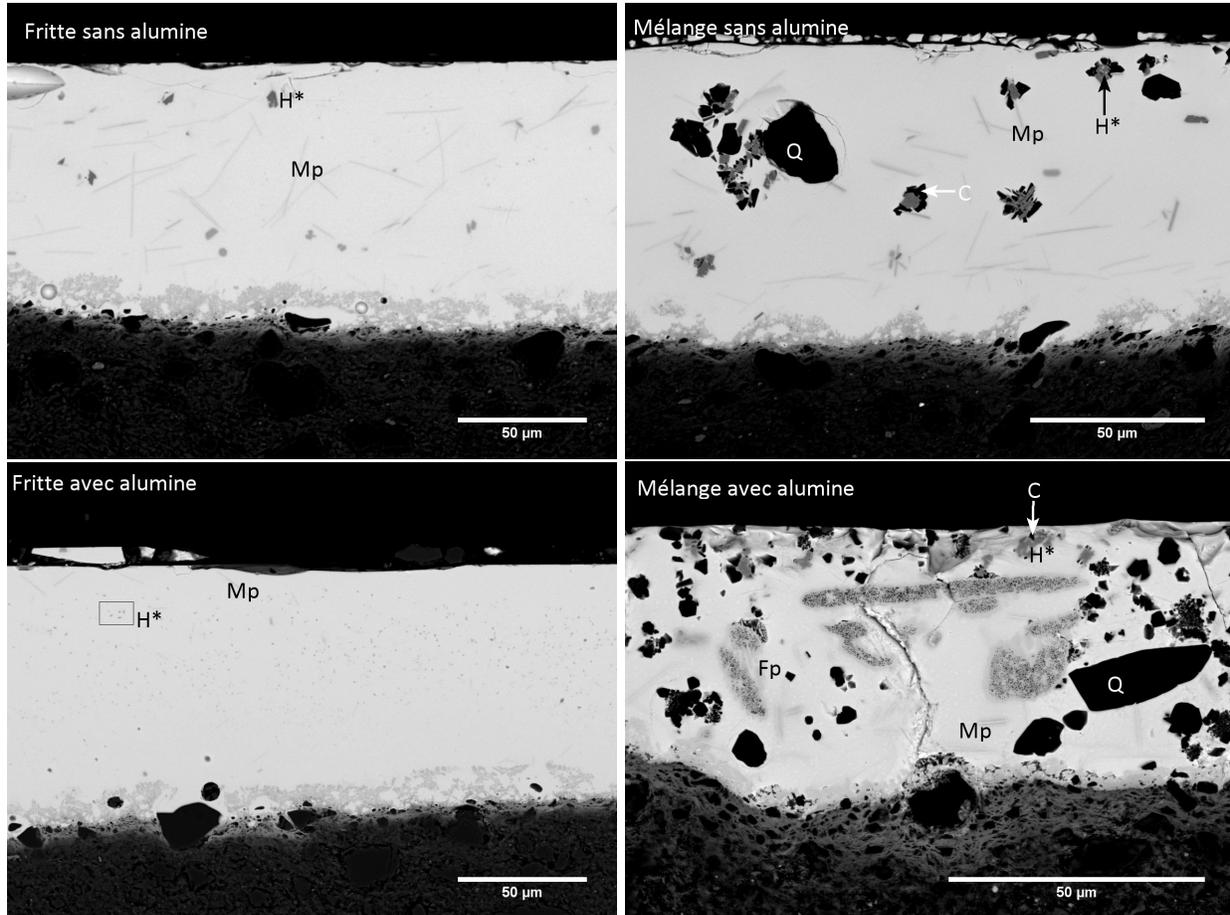


FIGURE 4.9 – Images MEB des glaçures reconstituées à partir de fritte (à gauche) ou de mélanges d'oxydes réactifs (à droite) de composition 2 (en haut) ou de composition 1 (en bas). H* = hématite néoformée, dite secondaire Fe_2O_3 , Mp = magnétoplumbite $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, Q = quartz SiO_2 , C = cristobalite SiO_2 , Fp = feldspaths plombifères. La partie haute des images représente la surface extérieure de la glaçure.

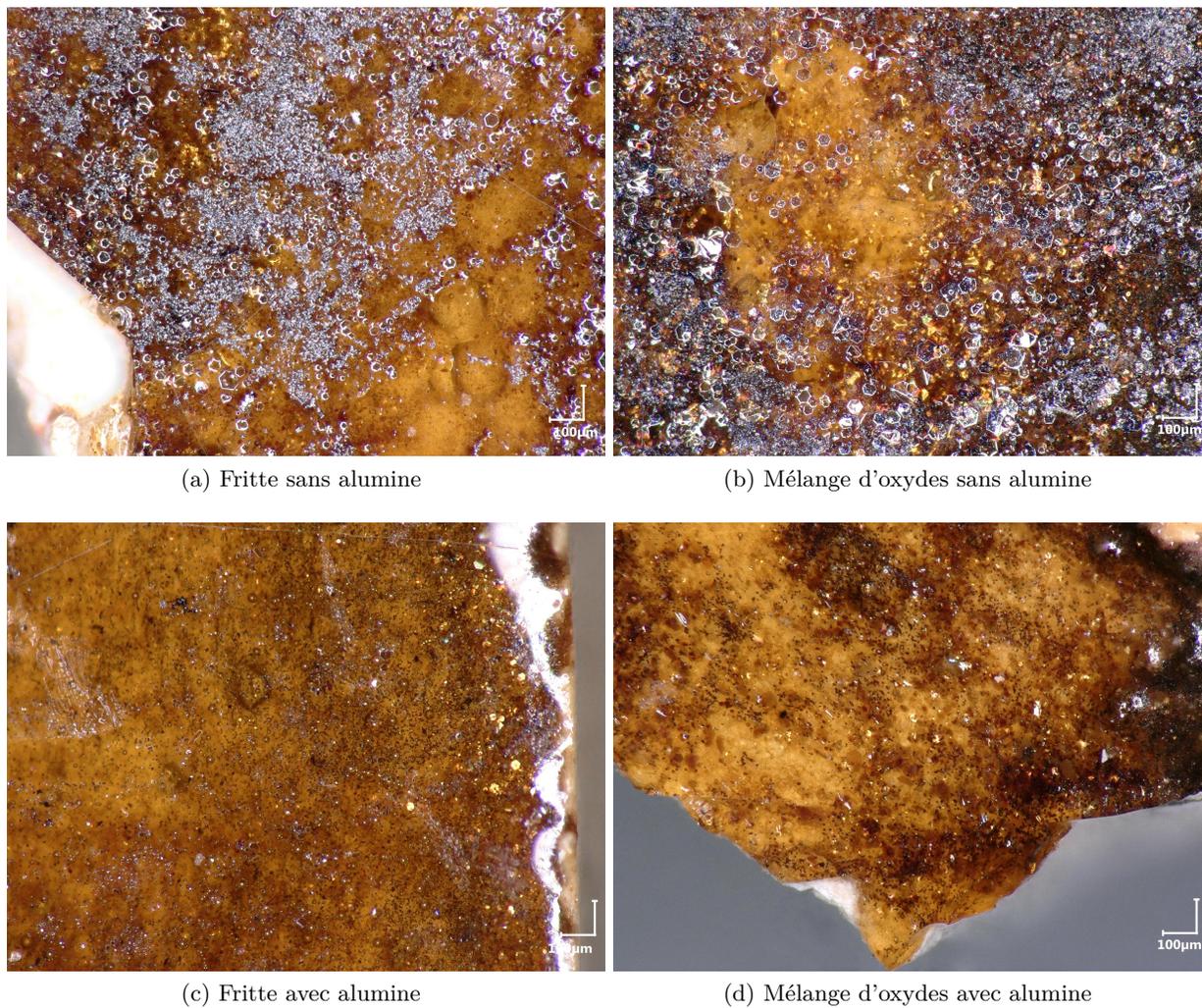


FIGURE 4.10 – Images en microscopie optique de la surface des glaçures reconstituées à partir de fritte (à gauche) ou de mélanges d’oxydes réactifs (à droite) de composition 2 (en haut) ou de composition 1 (en bas).

la quantité de cristaux riches en fer tout en augmentant la quantité d’infondus ; l’augmentation de la viscosité étant également un frein aux phénomènes de dissolution. Ceci a une conséquence assez importante sur l’apparence de la glaçure, car ce phénomène est particulièrement marqué à la surface de la glaçure (Fig. 4.10).

En comparant les compositions, mesurées sur toute l’épaisseur de la glaçure et sans tenir compte de l’interface, avant et après cuisson des glaçures, avec et sans alumine, on peut avoir une idée de l’intensité des échanges de matière à l’interface au cours de la cuisson. Que ce soit pour les frites (table 4.3), ou pour les mélanges d’oxydes réactifs (table 4.4) la même tendance est observée. En présence d’alumine, la composition finale, après cuisson, de la glaçure est très proche de la composition initiale, avant cuisson, tandis qu’en absence d’alumine la composition de la glaçure évolue drastiquement, pour atteindre une composition très proche du cas avec alumine, et donc a fortiori, une composition proche des glaçures miel de Palissy.

Chapitre 4 : Interaction pâte - glaçure

TABLE 4.3 – Compositions (wt%) des glaçures miel de Palissy (moyenne), et des glaçures reconstituées à partir de **frittes** de compositions 1 et 2 (table 4.2) avant (initiale) et après (finale) cuisson.

		PbO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Glaçures miel de Palissy		59,3	29,3	6,0	3,5	0,2	0,8	0,1	0,3	0,5
Composition 1	Initiale	60,5	30,0	6,0	3,5	-	-	-	-	-
	Finale	57,3	32,3	7,3	3,0	nd*	nd	0,1	nd	0,1
Composition 2	Initiale	80,1	15,2	-	4,7	-	-	-	-	-
	Finale	57,5	31,3	6,4	4,0	0,1	0,2	nd	nd	0,5

*nd, non détecté

TABLE 4.4 – Compositions (wt%) des glaçures miel de Palissy (moyenne), et des glaçures reconstituées à partir de **mélanges d'oxydes** de compositions 1 et 2 (table 4.2) avant (initiale) et après (finale) cuisson.

		PbO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Glaçures miel de Palissy		59,3	29,3	6,0	3,5	0,2	0,8	0,1	0,3	0,5
Composition 1	Initiale	60,5	30,0	6,0	3,5	-	-	-	-	-
	Finale	53,6	34,9	7,0	4,1	0,1	0,1	0,1	nd*	0,1
Composition 2	Initiale	80,1	15,2	-	4,7	-	-	-	-	-
	Finale	57,5	31,8	5,7	4,3	0,1	0,1	nd	nd	0,5

*nd, non détecté

Il est dès lors compliqué de préciser d'où vient l'alumine présente dans les glaçures miel de Palissy. L'alumine a pu être introduite dans la recette sous forme d'argile⁸, par l'artiste, et elle a pu être introduite au cours de la cuisson, comme nous venons de le voir, par interaction de la glaçure avec la pâte. Elle peut également, a priori, être introduite de manière involontaire au cours de la préparation de la fritte, les céramistes se servant, à l'époque, de creusets en terre cuite. Pour tester cette dernière hypothèse, nous avons élaboré un creuset en terre cuite, à partir de l'argile RP299 dont les caractéristiques sont données dans la partie suivante (table 4.6), dans lequel nous avons introduit 30 g d'un mélange binaire (84,0 wt% PbO - 16,0 wt% SiO₂) pour produire une fritte⁹ (Fig. 4.11). La composition finale de la fritte évolue finalement assez peu (table 4.5), mais il est intéressant de noter qu'elle s'est légèrement enrichie en alumine sur la totalité de l'épaisseur (~ 1 wt% Al₂O₃). L'utilisation de creusets en terre cuite pour préparer la fritte ne peut donc pas expliquer à elle seule, la teneur en alumine élevée présente dans les glaçures de Palissy, mais cela

8. L'argile était un porteur classique d'alumine. L'extraction d'alumine à partir de la bauxite (mélange d'alumines hydratées et d'oxydes de fer) n'était pas connue à l'époque, la bauxite ayant été découverte en 1821 par Pierre Berthier, et le procédé d'extraction mis au point en 1887 par Karl Josef Bayer.

9. Le mélange binaire a été chauffé à 100 °C h⁻¹ jusqu'à 1000 °C. Après 30 min, le creuset a été sorti du four et trempé à température ambiante.



FIGURE 4.11 – Photo, après cuisson (fusion à 1000 °C suivie d’une trempe), de la fritte binaire préparée dans un creuset en terre cuite.

montre qu’il n’a pas pu déposer initialement une fritte qui n’en contenait absolument pas (pollution par le creuset de fusion).

TABLE 4.5 – Composition (wt%) de la fritte binaire après cuisson à 1000 °C pendant 30 min dans un creuset en terre cuite et mesurée par EDX.

	PbO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Fritte initiale	84,0	16,0	-	-	-	-	-	-	-
Fritte après cuisson	81,5	17,3	0,9	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0

Pour aller plus loin, et notamment explorer le paramètre temps de cuisson, nous avons réalisé une série d’expériences au laboratoire, que nous allons maintenant présenter.

4.2 Étude au laboratoire

4.2.1 Conditions expérimentales

La pâte

Afin de pouvoir préparer un grand nombre d'échantillons, sans changer la pâte sous-jacente, nous avons choisi de travailler avec une pâte préparée à la Cité de la Céramique de Sèvres, par Emmie Beauvoit (stagiaire M2 au laboratoire), avec l'aide d'Olivier Dargaud¹⁰ et Ombeline Grün¹¹. Le choix s'est porté sur une argile commerciale RP299, différente de celle utilisée pour préparer les supports céramiques crus ou cuits lors des essais précédents, mais extraite également à Provins, et qui présente également des caractéristiques proches de celles employées par Palissy. L'argile RP299 est, en particulier, légèrement moins riche en silice et en oxyde de titane et plus riche en alumine que l'argile précédente.

TABLE 4.6 – Composition (wt%) fournie par le producteur de l'argile de RP299 utilisée pour la confection des échantillons de cette étude.

Oxydes	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Composition (wt%)	nd*	0,28	28,32	68,80	0,03	0,50	0,39	1,27

*nd, non détecté

Pour préparer la pâte, 4 kg d'argile et 10 wt% de sable de Fontainebleau ont été mélangés avec 6 l d'eau du robinet grâce à un broyeur planétaire pendant 30 min. Le mélange liquide a ensuite été coulé dans une coque en plâtre pour être séché, puis retravaillé sous la forme d'un pain. Une fois la pâte prête, des carreaux ont été façonnés (Fig. 4.12) et cuits selon le même protocole que les échantillons préparés pour les travaux pratiques à l'Institut National du Patrimoine¹².



FIGURE 4.12 – Supports argileux (3 cm × 3 cm) préparés à la Cité de la Céramique de Sèvres.

10. Chef du service de la recherche appliqué à la Cité de la Céramique de Sèvres.

11. Technicienne d'art dans le département de recherche appliquée à la Cité de la Céramique de Sèvres.

12. Montée en température à 50 °C h⁻¹ jusqu'à 400 °C puis à 100 °C h⁻¹ jusqu'à 1000 °C. Refroidissement à 50 °C h⁻¹ après un palier de 10 min à 1000 °C.

Le dépôt glaçant

Au vu des résultats précédents, nous avons fait le choix de travailler uniquement avec des frites de verre dans cette étude. Afin d'étudier l'effet de la composition de la glaçure sur les échanges de matière entre la pâte et la glaçure à haute température, nous avons préparé quatre compositions de fritte (table 4.7) : la première (fritte A) est identique à la composition 1 (table 4.2) utilisée lors des travaux précédents (INP) et correspond à la moyenne de nos analyses des glaçures miel de Bernard Palissy, la deuxième (fritte B) est issue de la précédente où l'on a enlevé l'alumine, la troisième (fritte C) est issue de la première en enlevant l'alumine et une partie de la silice basée sur la composition de la pâte, comme nous l'avons fait pour la composition 2 (table 4.2) utilisée à l'INP, et enfin la dernière (fritte D) est issue de la troisième en enlevant l'oxyde de fer¹³. Pour réaliser les frites, les mélanges ont été chauffés en creuset de platine à 7 °C min⁻¹ jusqu'à 1050 °C (palier de 30 min) puis le liquide formé a été coulé sur une plaque de laiton. La coulée s'est révélée plus difficile que prévue, le liquide étant très visqueux à cette température, aussi nous avons remis le verre à chauffer 10 min à 1200 °C avant de le tremper à nouveau. Après cette première trempe, le verre a été broyé grossièrement et remis au four 30 min à 1200 °C avant d'être trempé à nouveau (Fig. 4.13), toujours pour éviter un phénomène de fusion ségrégative et obtenir un verre plus homogène. Une fois le verre obtenu, celui-ci est broyé à la main puis au broyeur planétaire (6 min, 400 tr/min) puis tamisé à 40 µm, afin d'obtenir une poudre fine facile à disperser dans de l'eau¹⁴. La totalité du liquide ainsi obtenu est ensuite déposé, à la pipette, sur les biscuits et laissé sécher avant cuisson. L'épaisseur de glaçure déposée est donc bien supérieure (~ 1 mm) à celle appliquée au pinceau lors des travaux précédents (~ 100 µm).

TABLE 4.7 – Compositions des quatre frites préparées au laboratoire pour la préparation des échantillons de cette étude.

			PbO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Fritte quaternaire (A)	avec alumine	wt%	60,5	30,0	3,5	6,0
		mol%	31,8	58,7	2,6	6,9
Frites ternaires	sans alumine (B)	wt%	64,4	31,9	3,7	-
		mol%	34,2	63,0	2,8	-
	sans alumine et moins de silice (C)	wt%	80,1	15,2	4,7	-
		mol%	39,5	56,0	4,5	-
Fritte binaire (D)	sans alumine, moins de silice, et sans colorant	wt%	84,0	16,0	-	-
		mol%	41,4	58,6	-	-

13. Pour préparer ces différentes frites, les matières premières suivantes ont été utilisées : SiO₂ (99,5%, Alfa Aesar), PbO (99,9%, Sigma Aldrich), γ-Al₂O₃ (99,99%, Baikowski), Fe₂O₃ tamisée à 40 µm (99%, Prolabo).

14. environ 2,5 g de fritte pour 2,0 g d'eau

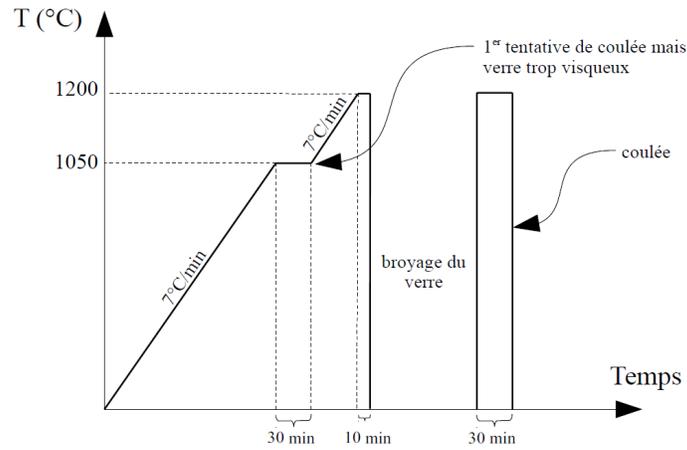


FIGURE 4.13 – Traitement thermique utilisé au laboratoire pour préparer les frittés (table 4.7) à partir des mélanges d'oxydes.

Cuisson des céramiques glaçurées

Afin d'étudier l'effet du temps de cuisson sur l'interaction pâte-glaçure, nous avons réalisé quatre traitements thermiques isothermes différents pour toutes les compositions de glaçure. La totalité des céramiques ont été chauffées à 100 °C h^{-1} jusqu'à 1000 °C . Pour chaque composition, trois échantillons ont été trempés¹⁵ après différents temps de palier (0 min - 2 h), afin d'observer l'évolution temporelle, à haute température, de la microstructure de l'interface entre la pâte et la glaçure. Un dernier échantillon a été laissé à refroidir à l'intérieur du four à 50 °C h^{-1} (Fig. 4.14). Ce dernier échantillon sera, par la suite, noté RL, pour signifier qu'il a subi un refroidissement lent par rapport aux autres céramiques.

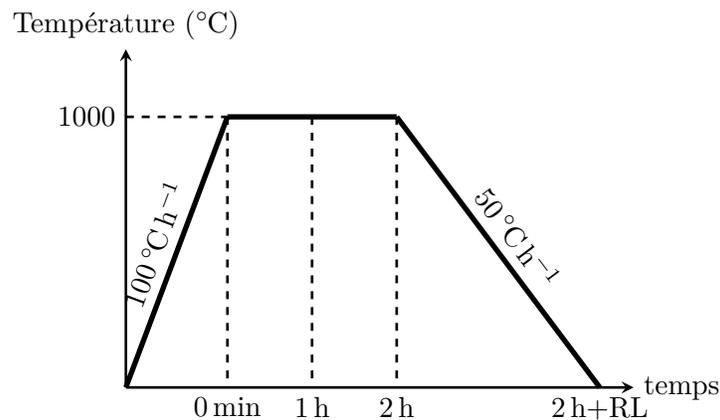


FIGURE 4.14 – Traitement thermique appliqué pour la cuisson des reconstitutions réalisées au laboratoire.

15. La céramique est sortie du four puis placée (face glaçurée au-dessus) rapidement dans un plateau contenant un faible volume d'eau de sorte à ce que seul le support céramique, et pas la glaçure, soit en contact avec l'eau.

Les céramiques obtenues ont été tranchées, incluses en résine, polies, puis observées au MEB, et les profils de composition ont été acquis par EDX. Nous allons maintenant présenter les résultats de ces analyses.

4.2.2 Résultats

Influence du temps de cuisson

Le temps de cuisson a un effet très net sur l'extension de l'interface, pour une composition donnée : plus le temps de séjour est long à haute température (1000 °C), plus l'interface est grande (Fig. 4.17). Ceci est vrai pour toutes les compositions utilisées (Fig. 4.18,4.19,4.20). Les estimations d'épaisseurs d'interface en fonction du temps sont reportées dans la table 4.8. Pour cela, comme précédemment, nous avons considéré une zone d'interface la plus représentative possible de l'ensemble de l'échantillon, et avons mesuré la distance entre les cristaux de feldspaths de plomb les plus hauts (haut de l'interface) et le point le plus bas de la pâte affecté par la glaçure (bas de l'interface), c'est à dire le point le plus bas de la pâte dont la composition est enrichie en plomb et apparaît donc plus clair sur les clichés MEB (électrons rétrodiffusés). Une étude approfondie de ces interfaces au microscope électronique à transmission (MET) est en cours en collaboration avec M. Godet, L. Cormier et N. Menguy (IMPMC). Elle permis d'ores et déjà de confirmer la nature de ces cristallisations d'interface par diffraction électronique. Ces micro-cristaux sont effectivement des feldspaths de plomb et ils contiennent de nombreux nano-cristaux de mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) en leur sein (Fig. 4.15). La microstrucure de ces cristaux est de plus très proche de celle observée sur les échantillons archéologiques de Palissy. L'origine de cette microstructure particulière (inclusions cristallines au sein de cristaux) n'est pas encore élucidée. La mullite, nous l'avons vu dans le chapitre 2, est issue de la transformation de la métakaolinite, et est donc à ce titre, présente dans la pâte avant son interaction avec la glaçure. Lors de la dissolution de la pâte par la glaçure, la digestion de la mullite pourrait être plus lente que celle des autres phases en présence (phase amorphe riche en silice, et phase spinelle alumineuse). Les cristaux de feldspaths plombifères pourraient donc croître autour de ces reliquats de mullite. Une autre hypothèse est que lors de la formation de ces cristaux de feldspaths de plomb, l'excédent de silice et d'alumine apporté par la digestion de la pâte pourrait précipiter, au sein des cristaux de feldspaths de plomb, sous forme de mullite. Les travaux se poursuivent pour tenter de comprendre la formation de ces microstructures.

TABLE 4.8 – Épaisseurs des interfaces (μm) estimées au MEB sur les céramiques après cuissons, pour les quatre compositions de fritte.

	0 min	1 h	2 h	2 h (RL)
Fritte quaternaire	14	22	35	45
Fritte ternaire 1	20	26	33	42
Fritte ternaire 2	9	24	30	29
Fritte binaire	13	22	26	36

Afin de caractériser les phénomènes de transport de matière depuis la pâte vers la glaçure,

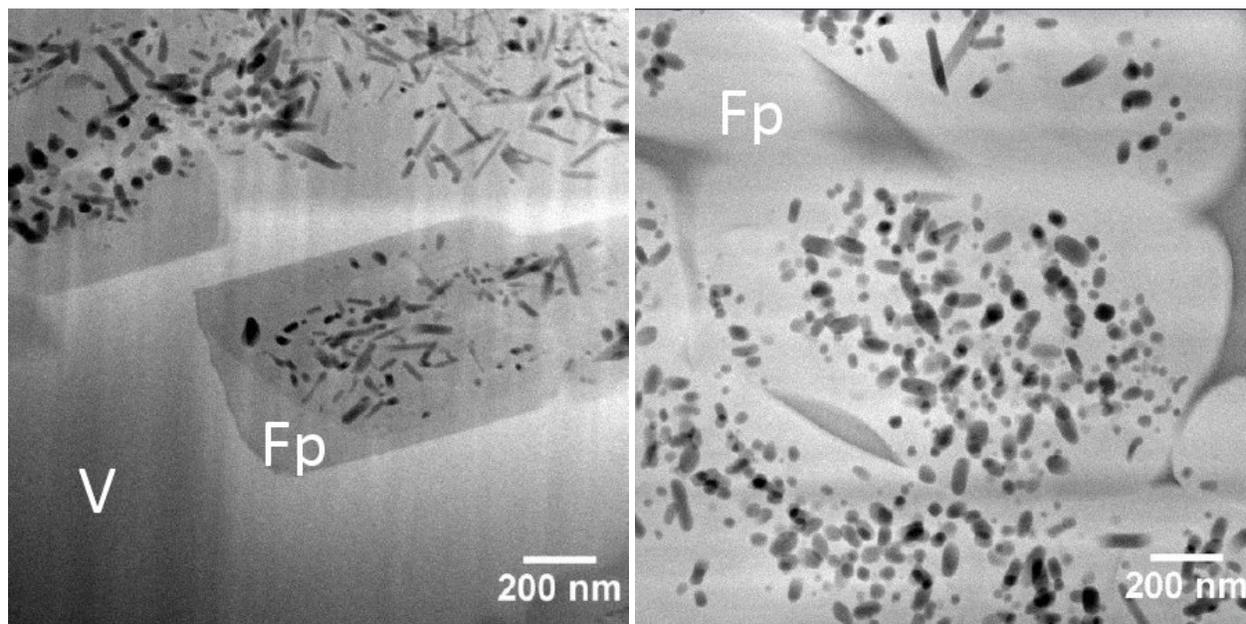


FIGURE 4.15 – Images MET (réalisées par M. Godet, IMPMC) des cristaux d’interface sur une céramique glaçurée réalisée à partir de la fritte quaternaire (A) et cuite à 1000 °C avec un palier d’une heure - à gauche, et d’un échantillon archéologique de B. Palissy - à droite. Fp = feldspath de plomb, V = phase vitreuse, les nanocristaux noirs sont des cristaux de mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

les profils de composition ont été acquis par EDX¹⁶ pour chaque composition et chaque durée de cuisson. Comme nous l’avons fait dans le chapitre 2 (Fig. 2.18), les profils de teneur en aluminium (at%) dans la glaçure ont été tracés à partir du haut de l’interface¹⁷. Sans surprise, on observe un aplatissement des courbes de concentration en aluminium avec le temps, et un enrichissement global de la glaçure en aluminium. Les échantillons refroidis lentement, après deux heures de palier à 1000 °C, présentent toujours une plus faible concentration en aluminium à proximité immédiate de l’interface, que leur équivalent trempé. Cette diminution du taux d’aluminium au niveau de l’interface conduit à l’apparition d’un maximum un peu plus loin de l’interface (Fig. 4.21, 4.22, 4.23, 4.24). Comme nous l’avons vu dans le Chapitre 3, les feldspaths de plomb peuvent se former à relativement basse température ($T \leq 827^\circ\text{C}$) ; nous attribuons donc l’apparition d’un maximum sur les profils à la cristallisation de cette phase au niveau de l’interface au cours du refroidissement. En effet, les échantillons refroidis lentement présentent des cristaux plus gros, et plus facettés que les échantillons ayant subi une trempe (Fig. 4.16). Il est donc vraisemblable que les feldspaths de plomb continuent de cristalliser au cours du refroidissement, alors même que les phénomènes de dissolution de la pâte par la glaçure et de diffusion dans la glaçure sont stoppés par l’élévation

16. Les acquisitions ont été faites grâce à un MEB-FEG JEOL 7800F couplé à deux spectromètres à dispersion d’énergie AXS 6/30 sous une tension d’accélération de 15 kV, et un courant de 16,0 nA. Le nombre de point a été ajusté pour obtenir un pas d’environ 3 μm , et la durée d’acquisition a été adaptée afin d’obtenir une intégration de 3 s par point. Les profils obtenus sont ensuite comparés à des minéraux témoins. Le logiciel PAP a été utilisé pour réaliser la correction.

17. Puisque les glaçures ne mesurent pas toutes la même taille, les profils de compositions en aluminium ont été décalés vers la gauche pour que le premier point de chaque courbe coïncide avec l’interface, plutôt que de faire coïncider le dernier point de chaque courbe au zéro, c’est-à-dire au niveau de la surface de la glaçure.

de la viscosité du fluide. La consommation de l'alumine par la cristallisation des feldspaths de plomb à l'interface, n'est donc plus compensée par la dissolution des minéraux de la pâte. D'où la diminution du taux d'aluminium à proximité immédiate de l'interface au cours du refroidissement et l'apparition d'un maximum local un peu plus loin.

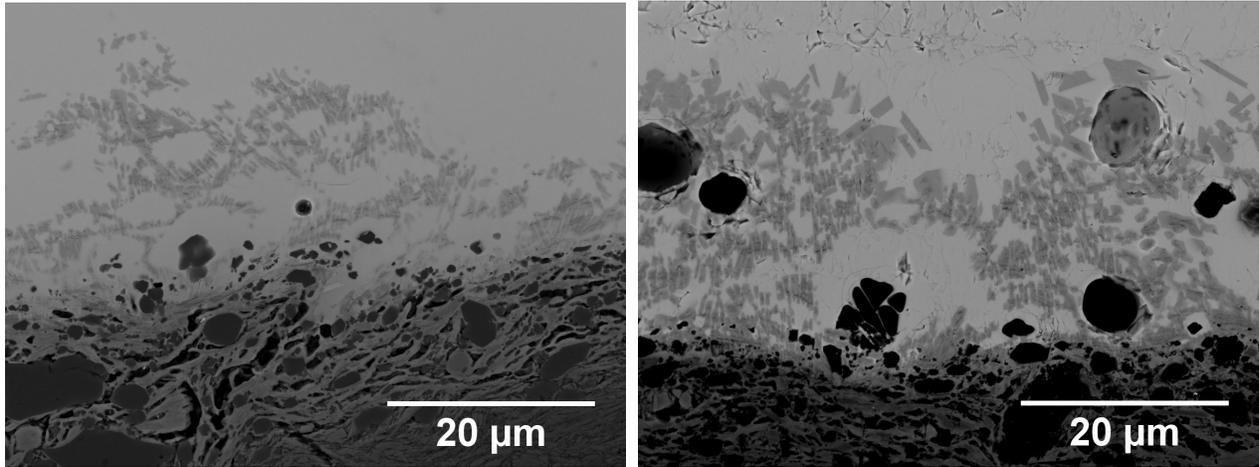


FIGURE 4.16 – Images MEB (électrons rétrodiffusés) des interfaces des céramiques réalisées à partir de la fritte quaternaire (A) et cuites pendant 2 h à 1000 °C. À gauche, la céramique a été trempée, à droite la céramique a refroidi lentement dans le four.

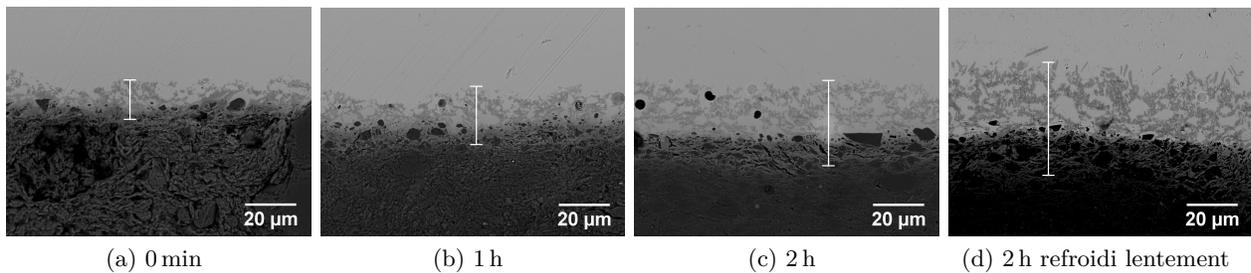


FIGURE 4.17 – Images MEB (électrons rétrodiffusés) : évolution de l'interface au cours de la cuisson pour la glaçure réalisée avec la fritte quaternaire (A). L'extension de l'interface est marquée par un trait blanc.

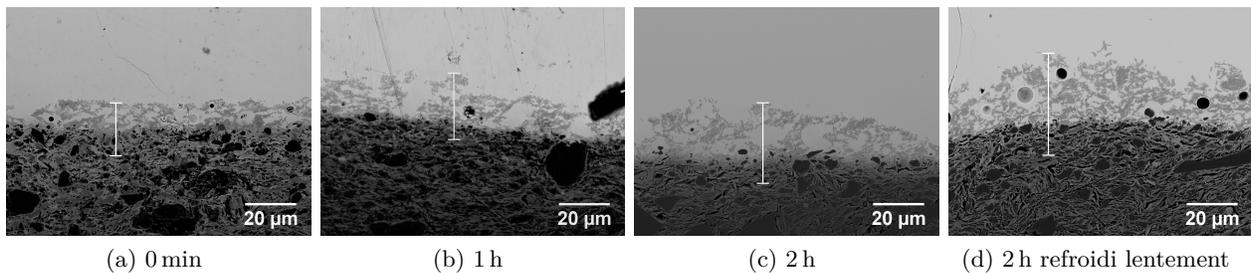


FIGURE 4.18 – Images MEB (électrons rétrodiffusés) : évolution de l'interface au cours de la cuisson pour la glaçure réalisée avec la fritte ternaire (B). L'extension de l'interface est marquée par un trait blanc.

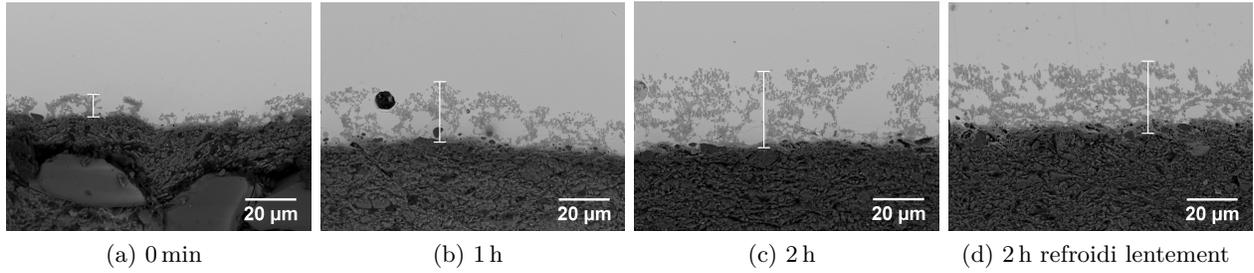


FIGURE 4.19 – Images MEB (électrons rétrodiffusés) : évolution de l'interface au cours de la cuisson pour la glaçure réalisée avec la fritte ternaire (C). L'extension de l'interface est marquée par un trait blanc.

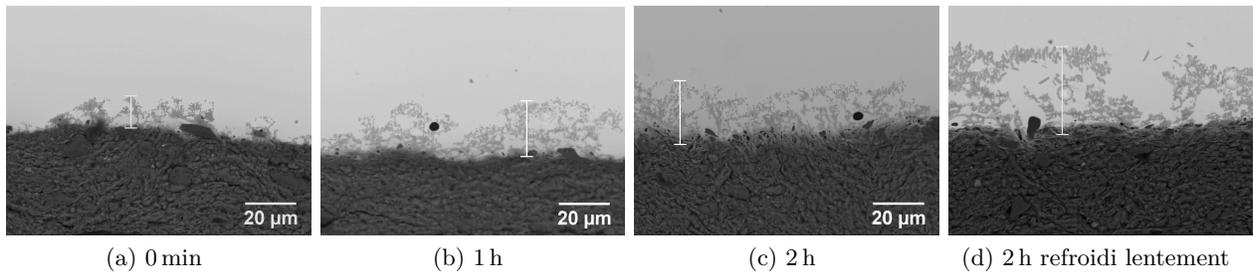


FIGURE 4.20 – Images MEB (électrons rétrodiffusés) : évolution de l'interface au cours de la cuisson pour la glaçure réalisée avec la fritte binaire (D). L'extension de l'interface est marquée par un trait blanc.

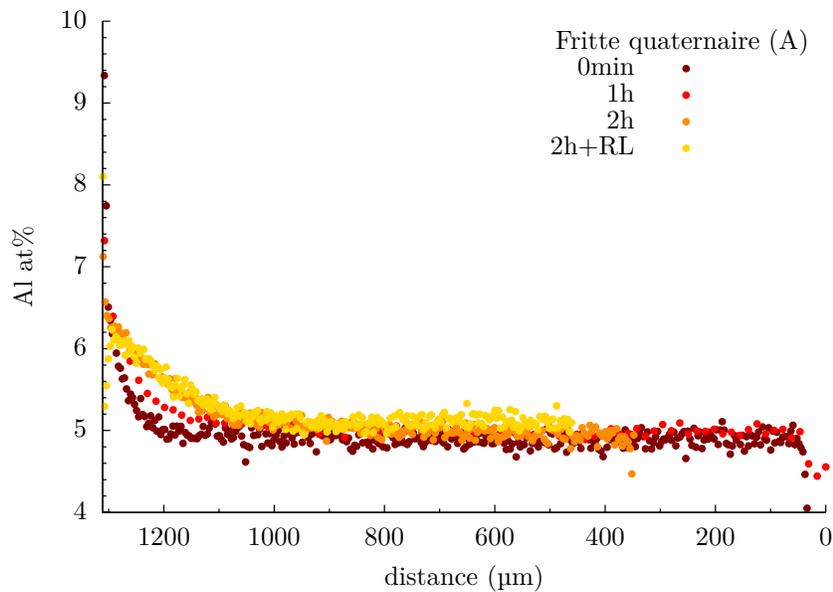


FIGURE 4.21 – Profils de concentration en aluminium (at %), mesurés par EDX, depuis le haut des cristaux d'interface (à gauche) jusqu'à la surface de la glaçure ("zéro" à droite), dans la glaçure cuite à 1000 °C à partir de la fritte quaternaire (A), pour différents temps de palier.

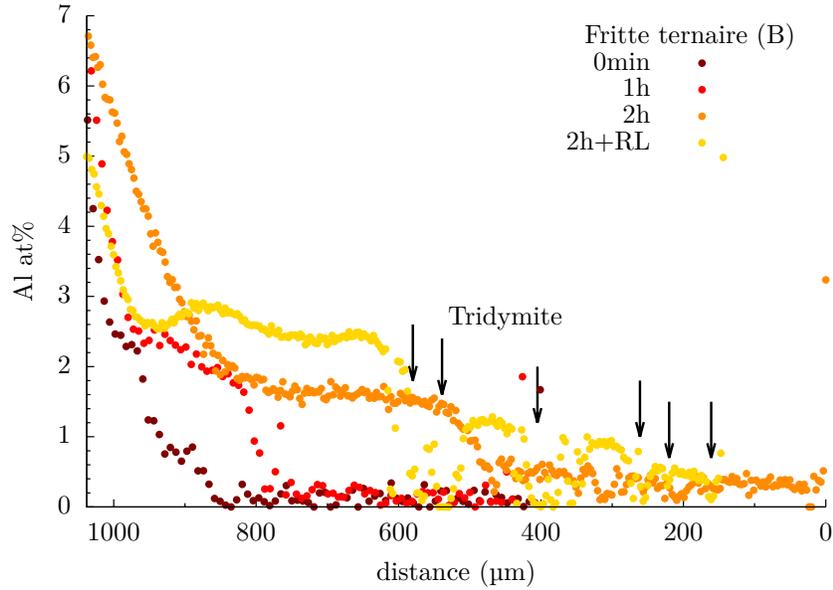


FIGURE 4.22 – Profils de concentration en aluminium (at %), mesurés par EDX, depuis le haut des cristaux d'interface (à gauche) jusqu'à la surface de la glaçure ("zéro" à droite), dans la glaçure cuite à 1000 °C à partir de la fritte ternaire (B), pour différents temps de palier. Les flèches noires pointent les zones du profil qui sont affectées par la présence de cristaux de tridymite (SiO_2) dans le cas de l'échantillon cuit pendant 2 h et refroidi lentement (2h+RL), dont le profil est le plus marqué par leur présence.

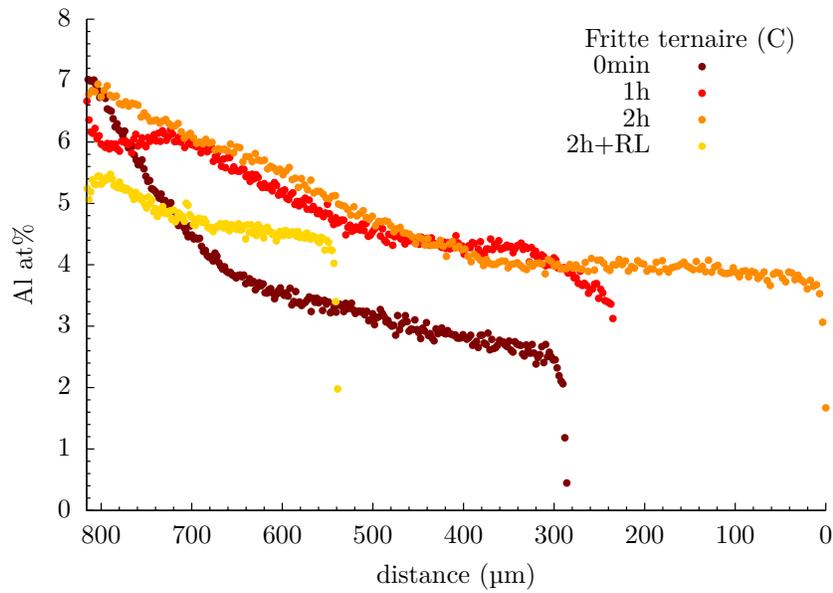


FIGURE 4.23 – Profils de concentration en aluminium (at %), mesurés par EDX, depuis le haut des cristaux d'interface (à gauche) jusqu'à la surface de la glaçure ("zéro" à droite), dans la glaçure cuite à 1000 °C à partir de la fritte ternaire (C), pour différents temps de palier.

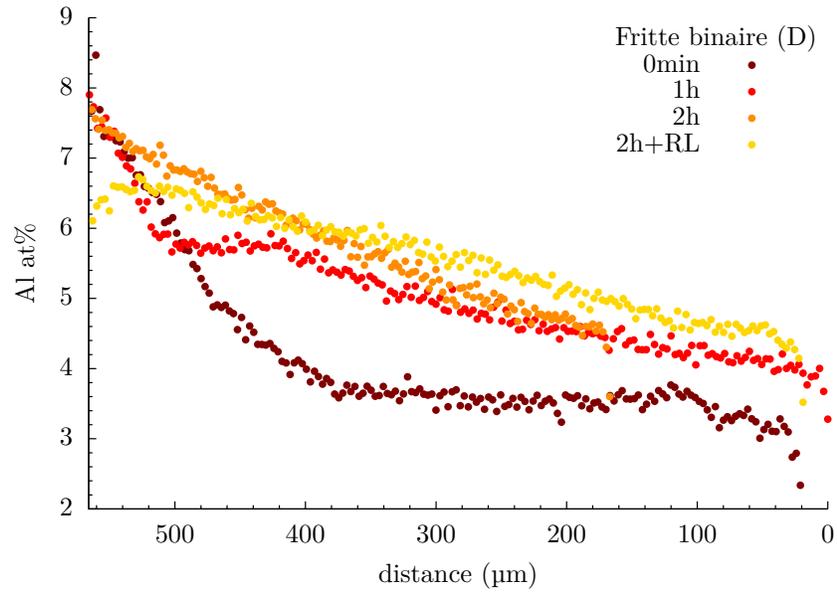


FIGURE 4.24 – Profils de concentration en aluminium (at %), mesurés par EDX, depuis le haut des cristaux d'interface (à gauche) jusqu'à la surface de la glaçure ("zéro" à droite), dans la glaçure cuite à 1000 °C à partir de la fritte binaire (D), pour différents temps de palier.

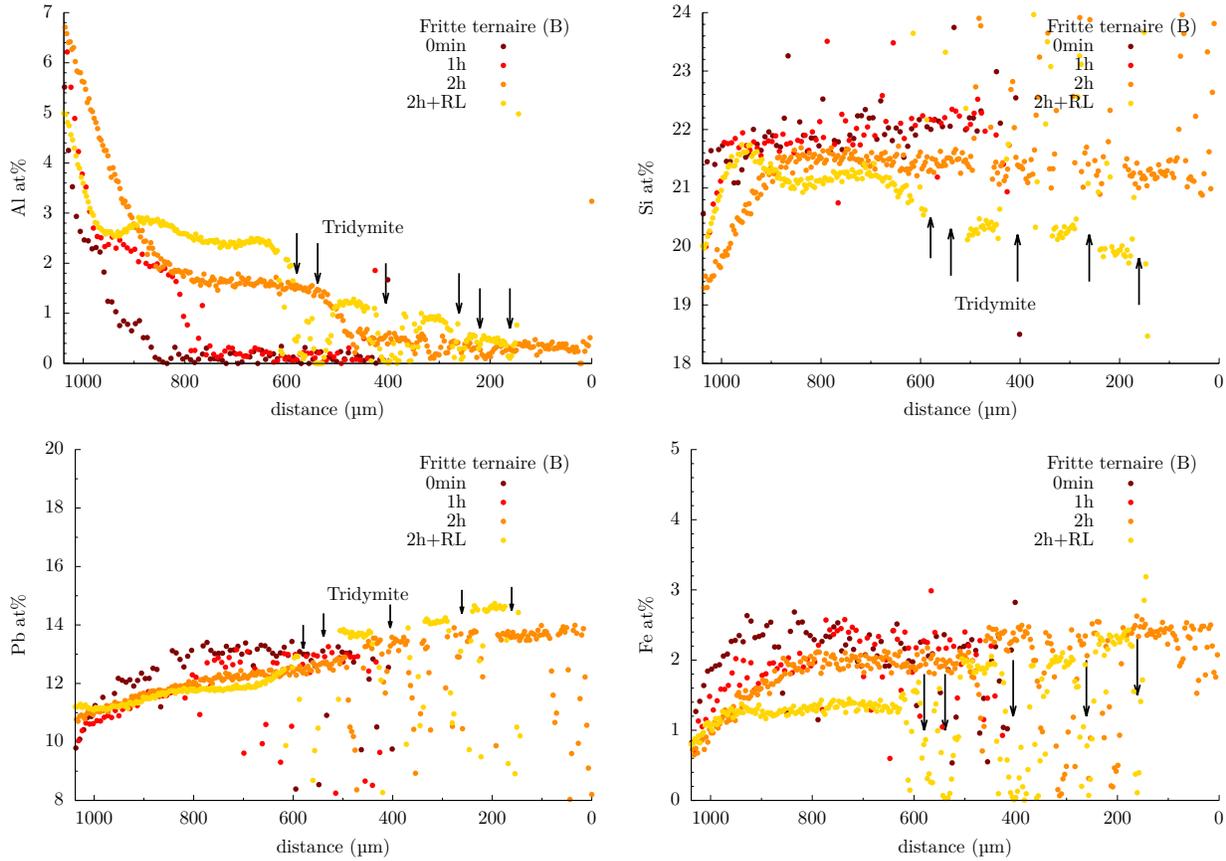


FIGURE 4.25 – Profils de concentration en aluminium, silicium, plomb et fer (at %), mesurés par EDX, depuis le haut des cristaux d'interface (à gauche) jusqu'à la surface de la glaçure ("zéro" à droite), dans la glaçure cuite à 1000 °C à partir de la fritte ternaire (B), pour différents temps de palier. Les flèches noires pointent les zones du profil qui sont affectées par la présence de cristaux de tridymite (SiO_2) dans le cas de l'échantillon cuit pendant 2 h et refroidi lentement (2h+RL), dont le profil est le plus marqué par leur présence.

Influence de la composition

La première chose qui frappe lorsqu'on change la composition de la glaçure déposée (table 4.7), c'est l'aspect de la céramique après cuisson (Fig. 4.28). Les glaçures quaternaire (A) et ternaire (B) sont transparentes et d'une couleur brune intense due à la présence d'oxyde de fer, et à leur épaisseur importante (~ 1 mm). La glaçure binaire (D), dépourvue d'oxyde de fer, est transparente également mais d'une couleur jaune pâle due à l'oxyde de plomb. Enfin, la glaçure ternaire (B) est brun clair et opaque, ceci est dû à une forte cristallisation de tridymite (déterminée par DRX). Les images MEB, en coupe, des céramiques réalisées avec la fritte quaternaire (A) et ternaire (B) sont présentées figure 4.27. On peut voir que les cristaux de tridymite ne se forment que dans la partie supérieure de la glaçure (fritte B), ce qui laisse une zone, proche de l'interface, dépourvue de cristaux. Initialement, la fritte ternaire (B) déposée ne contient pas d'alumine (table 4.7), mais cette zone dépourvue de cristaux, est enrichie en alumine (1,8 wt% Al_2O_3 d'après nos analyses EDX) du fait de l'interaction du liquide avec la pâte au cours de la montée en température (table 4.9), ce qui semble être suffisant pour inhiber la cristallisation de la tridymite dans cette zone, pro-

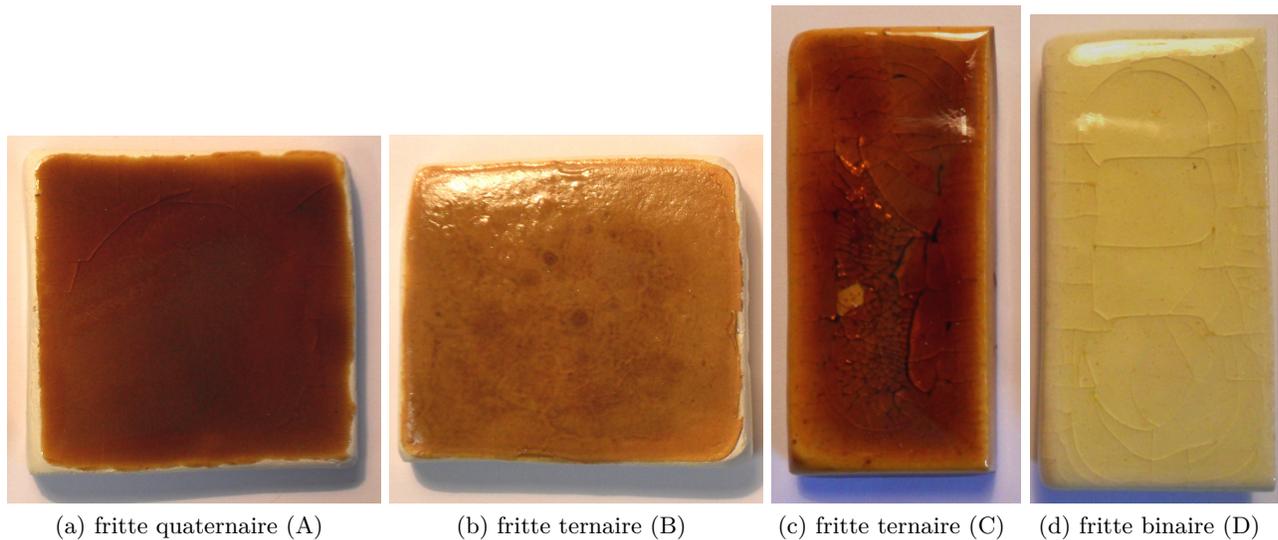


FIGURE 4.26 – Photos des céramiques des quatre compositions cuites à 1000 °C et trempées immédiatement (pas de palier).

blement par une augmentation de la viscosité du fluide. À l'inverse, la zone cristallisée ne contient quasiment pas d'alumine (0,4 wt% Al_2O_3), mais présente un taux de silice nettement supérieur au taux initial. Ceci peut s'expliquer par la différence de coefficients de diffusion de ces deux éléments (Si, Al) dans les silicates de plomb dans ce domaine de température. Ces coefficients de diffusion à différentes températures ont été calculés par Walton et al. [3] en utilisant un modèle de diffusion multi-composants ajusté aux profils de composition mesurés sur des céramiques reconstituées (table 4.10). En effet, à haute température (1050 °C), le silicium semble migrer beaucoup plus vite ($2,4 \times 10^1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) que l'aluminium ($4,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Cette valeur anormalement élevée pour le silicium est due, d'après les auteurs, à l'entrée en jeu de phénomènes convectifs qui deviennent dominants et qui semblent particulièrement affecter le silicium, le magnésium et le titane. Les autres ions étudiés, en particulier l'aluminium, ne semblent pas affectés par ce phénomène. Ceci pourrait expliquer pourquoi, loin de la pâte, le liquide continue de s'enrichir en silice (+4 wt% SiO_2) mais pas en alumine (+0,4 wt% Al_2O_3). **Enfin le liquide deviendrait sursaturé en silice à haute température, à cause de la dissolution de la pâte, et la silice excédentaire cristalliserait sous forme de tridymite au cours du refroidissement. Cette cristallisation n'a pas lieu en présence d'un taux suffisant d'alumine, qui inhibe la cristallisation en élevant la viscosité du fluide, ce qui explique la microstructure de la glaçure proche de la pâte.**

Discutons maintenant de l'évolution des profils de diffusion EDX avec la composition. Dans le cas de la fritte quaternaire (A), contenant initialement 6,0 wt% d'alumine, le profil de teneur en aluminium est très pentu à proximité de l'interface, et très plat au delà de 200 μm (Fig. 4.21). Ce genre d'allure est tout à fait typique d'une loi de Fick¹⁸ (Eq. 4.2.1).

18. \vec{J}_i est le flux du constituant i du mélange, D_i son coefficient de diffusion dans le milieu, c_i sa concentration, et $\vec{\nabla}$ l'opérateur nabla.

TABLE 4.9 – Composition (wt%) de la glaçure préparée à partir de la fritte ternaire (B) après cuisson à 1000 °C, sans palier, mesurée par EDX. La zone basse correspond à la partie sans cristallisation, et la zone haute à celle comportant des cristaux (la phase vitreuse et les cristaux sont mesurés ensemble).

	PbO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Fritte initiale	64,4	31,9	-	3,7	-	-	-	-	-
Zone haute	59,7	35,7	0,4	3,8	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0
Zone basse	61,9	31,1	1,8	4,6	0,0	0,4	0,1	0,0	0,0

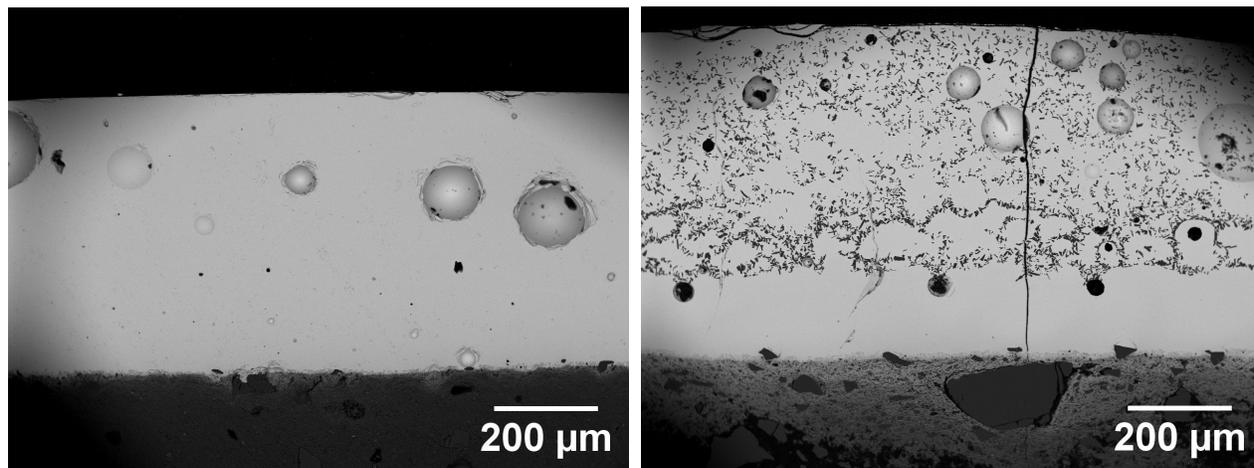


FIGURE 4.27 – Images MEB (électrons rétrodiffusés) des céramiques préparées (1000 °C suivi d'une trempe sans palier) à partir de la fritte quaternaire (A) - à gauche - et de la fritte ternaire (B) - à droite. Les nombreuses inclusions noires visibles dans la partie haute de la glaçure à droite sont des cristaux de tridymite.

TABLE 4.10 – Coefficients de diffusion ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) à haute température des éléments rencontrés dans les glaçures plombifères mesurés par Walton et al. [3] par affinement de profils acquis sur des céramiques reconstituées. Certaines valeurs sont anormalement élevées et traduisent, d’après les auteurs, l’entrée en jeu d’un phénomène de convection qui domine alors le phénomène de transport de matière. Ce phénomène de convection pourrait avoir plusieurs origines : un gradient thermique au sein du liquide, une circulation d’air à sa surface, ou l’évacuation de gaz depuis la pâte vers la surface de la glaçure par exemple.

	950 °C	1050 °C
Si ⁴⁺	$3,9 \times 10^{-6}$	$2,4 \times 10^{+1}$
Al ³⁺	$7,5 \times 10^{-6}$	$4,9 \times 10^{-5}$
Pb ²⁺	$6,6 \times 10^{-6}$	$2,1 \times 10^{-4}$
Fe ³⁺	$1,2 \times 10^{-5}$	$5,4 \times 10^{-4}$
Na ⁺	$1,6 \times 10^{-5}$	$3,1 \times 10^{-5}$
K ⁺	$1,9 \times 10^{-5}$	$9,0 \times 10^{-5}$
M ²⁺	$6,7 \times 10^{-6}$	$2,4 \times 10^{+1}$
Ca ²⁺	$2,8 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-3}$
Ti ⁴⁺	$5,7 \times 10^{-6}$	$5,7 \times 10^{+1}$

$$\vec{J}_i = -D_i \vec{\nabla} c_i \quad (4.2.1)$$

Lorsqu’on retire l’alumine de la composition initiale (Fritte ternaire (B)), les profils sont altérés par la présence de nombreux cristaux de tridymite dans la glaçure. Dans le cas de la céramique refroidie lentement (jaune), la position de ces inclusions a été marquée par des flèches noires sur la figure 4.22, afin d’en faciliter la lecture. Abstraction faite de ces problèmes dus à la cristallisation, les profils de teneur en alumine sont drastiquement affectés par l’absence d’alumine dans la fritte initiale. En effet, il apparaît un très fort gradient dans les premières centaines de microns à partir de l’interface, puis une marche qui semble s’étendre dans la glaçure au cours du temps. Dans ce cas, la diffusion de l’aluminium ne peut plus simplement être décrite par une loi de Fick. En effet, la diffusion de l’aluminium ne peut plus être considérée indépendamment de la diffusion des autres constituants du liquide [3]. Les profils de l’aluminium, du fer, du plomb et du silicium sont reportés figure 4.25 pour les différents échantillons obtenus à partir de la fritte ternaire (B). Il apparaît que la diffusion du plomb présente les mêmes anomalies que celle de l’aluminium, mais ses profils en sont nettement moins marqués. Cet élément, ne suit pas tout à fait une loi de Fick, mais ils s’en rapproche. Au contraire, les profils de teneur en silicium, et dans une moindre mesure ceux du fer, sont très marqués par ces anomalies. Le gradient de fer est opposé au gradient d’aluminium, ce qui est logique car la glaçure miel est plus riche en fer que la pâte blanche, ainsi les profils du fer sont inversés par rapport à ceux de l’aluminium. Le gradient de silicium, quant à lui, va dans le même sens que celui de l’aluminium, mais les maxima locaux du silicium correspondent aux minima locaux de l’aluminium. En dehors du fort gradient initial, la teneur en aluminium dans cette glaçure est finalement assez faible, puis qu’elle ne dépasse pas 3 at%, même après une longue cuisson.

Les frites binaire (D) et ternaire (C), qui ne diffèrent l’une de l’autre que par la teneur en oxyde de fer présentent des profils avec des allures très voisines (Fig. 4.23 et 4.24), ce qui indique le

l'oxyde de fer n'a pas beaucoup d'effet sur le comportement diffusif au sein de la glaçure. Par ailleurs, lorsqu'on tient compte, dans la composition initiale, du fait que la pâte fournit non seulement de l'alumine mais également de la silice à la glaçure (fritte ternaire (C)), on retrouve des profils de diffusion plus classiques (Fig. 4.23). Une anomalie subsiste cependant pour la céramique ayant séjourné 1 h à 1000 °C. Les teneurs en alumine dans la glaçure après cuisson sont ici (fritte (C)) beaucoup plus élevées que dans le cas de la fritte ternaire (B).

Discussion quant au procédé de Palissy

Il est évident que les céramiques de Palissy ont subi, au cours de leur cuisson, une étape de refroidissement dans le four. Au vu des interfaces pâte-glaçure présentes sur les céramiques de Palissy ($\sim 20\text{-}35\ \mu\text{m}$) décrites dans le Chapitre 2, et des répliques réalisées ici, à 1000 °C à partir de fritte, nous pouvons conclure que, lors de ses cuissons, Palissy réalisait probablement un palier d'une durée inférieure à une heure à haute température suivi d'un refroidissement au cours duquel l'interface continuait à se développer, à la fois en épaisseur, et pour ce qui est de la forme des cristaux. Néanmoins, nous avons vu dans le chapitre précédent, que les glaçures de Palissy avaient été très probablement cuites entre 900 et 950 °C. Les échantillons répliques réalisés au laboratoire ne sont donc pas directement comparables aux œuvres palisséennes. L'effet de la température sur le développement de l'interface est en cours d'étude en collaboration avec M. Godet, L. Cormier et N. Menguy (IMPMC). Suivant le même protocole, précédemment exposé, des céramiques glaçurées ont été réalisées à partir de la fritte quaternaire (A) à 800 et 900 °C, sans durée de palier et ont été observées au MEB. Il apparaît que la température a un net effet sur l'extension de l'interface. À 800 °C, celle-ci n'est pratiquement pas développée et mesure à peine 1 μm ; à 900 °C, elle commence à se développer (2-3 μm) ; à 1000 °C, elle est bien plus développée (15-20 μm). Cela remet clairement en cause nos conclusions précédentes, cependant nous pouvons essayer d'estimer une durée de palier entre 900 et 950 °C. En effet, connaissant la vitesse de la montée en température ($100\ \text{°C h}^{-1}$), nous pouvons déduire que la céramique cuite à 1000 °C a séjourné une heure de plus à haute température que celle cuite à 900 °C. Il faut donc au moins rajouter une heure à notre estimation de la durée de palier réalisé par Palissy autour de 925 °C précédente. À cette température, le développement de l'interface doit être également plus lent qu'à 1000 °C. Une hypothèse raisonnable, compte tenu de nos résultats expérimentaux, serait donc d'envisager un palier d'une durée de deux heures. Pour confirmer cela, et définir plus précisément la durée de la cuisson employée par Palissy, il faudrait néanmoins reproduire nos expériences à un palier de température de 925 °C, par exemple.

En terme de composition, nous pouvons écarter la fritte ternaire sans alumine (B), qui conduit des profils EDX très accidentés, et pour lesquels la teneur en alumine n'augmente pas assez (Fig. 4.22,2.18) pour égaler celles de Palissy. Les profils d'aluminium mesurés dans les glaçures miel de Palissy sont en effet plutôt plats, avec une très légère décroissance (Fig. 2.17,2.18). Une telle évolution se rapproche davantage de l'utilisation de la fritte quaternaire (A) que de la fritte ternaire (C). Ceci se rapproche également davantage du comportement en cristallisation observé dans les reconstitutions dans des conditions traditionnelles : les glaçures comportant initialement de l'alumine dans leur composition conduisent à moins de cristallisation, ce qui correspond davantage aux glaçures de Palissy. De plus, nous avons vu plus haut, qu'il est impossible que Palissy ait pu préparer une fritte complètement dépourvue d'alumine, puisqu'il utilisait des creusets en terre cuite pour leur confection. L'utilisation d'une fritte du type de la fritte ternaire (C), dépourvue d'alumine, est donc à écarter. Tout ceci semble indiquer que Palissy aurait utilisé une fritte du type de la fritte quaternaire (A) pour réaliser ses glaçures miel. Néanmoins, une fritte ternaire (C), légèrement

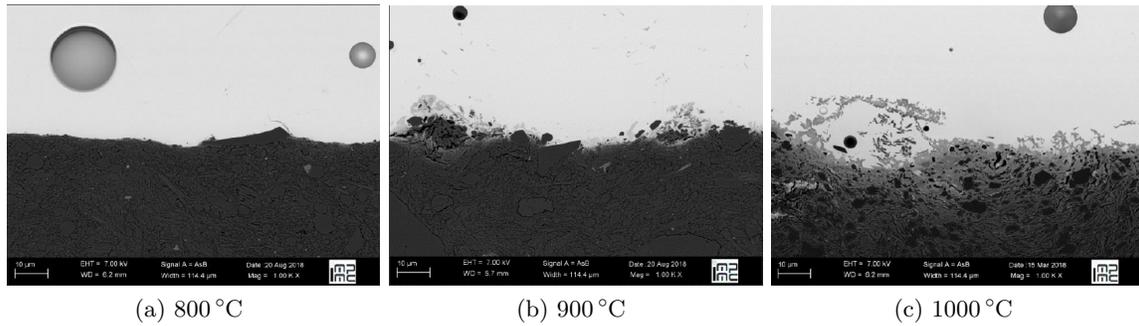


FIGURE 4.28 – Images MEB (électrons rétrodiffusés) (par M. Godet, IMPMC) des céramiques réalisées à partir de la fritte quaternaire (A), cuites à 800, 900 et 1000 °C et trempées immédiatement (pas de palier).

enrichie en alumine ($\sim 1\% \text{Al}_2\text{O}_3$) semble bien correspondre aux profils enregistrés sur la glaçure incolore et sur les glaçures vertes de Palissy présentés dans le Chapitre 2 (Fig. 2.18). Palissy a donc, sans doute, utilisé des compositions de fritte très différentes pour confectionner des glaçures de différentes couleurs.

Conclusion du chapitre 4

Grâce à un travail de reconstitutions de céramiques complètes (glaçure + pâte), dans des conditions traditionnelles (four à bois) et au laboratoire, nous avons pu affiner nos hypothèses quant à la pratique de l'art de la terre par Palissy.

D'un point de vue physico-chimique nous n'avons pas pu distinguer un procédé de mono-cuisson (dépôt d'une glaçure sur terre crue) d'un procédé de double cuisson (dépôt d'une glaçure sur biscuit). Nous avons néanmoins fait l'hypothèse qu'il réalisait une double cuisson, étant donné les écrits de Palissy, et les avantages conférés par cette pratique.

Les glaçures de Palissy étant parfaitement bien formées, sans réminiscence d'infondus en particulier, il nous a fallu exclure l'utilisation d'un mélange d'oxydes réactifs en tant que dépôt glaçant. Palissy devait donc préparer des frites de verre qu'il broyait et déposait à la surface de ses objets en céramique cuite.

La détermination de la composition initiale de la glaçure déposée par Palissy est un gros problème, puisque nous n'avons jamais accès qu'à l'état final de ses glaçures après réaction entre le dépôt glaçant et la pâte. Cependant grâce à l'acquisition de profils de concentration par EDX dans l'épaisseur des glaçures, et en observant en particulier la diffusion de l'aluminium de la pâte vers la glaçure, nous avons pu conclure que, pour ses glaçures miel, Palissy devait introduire de l'alumine initialement dans sa fritte, vraisemblablement sous forme d'argile. Néanmoins, pour la préparation de glaçures d'autres couleurs, nous ne pouvons pas exclure qu'il ait réalisé des frites avec beaucoup moins d'alumine initialement, et probablement sans ajouter volontairement d'argile. La préparation de frites dans des creusets en terre cuite enrichissant naturellement la fritte en alumine (environ 1 wt% Al_2O_3).

Enfin, en étudiant l'évolution de l'épaisseur de l'interface avec la durée de la cuisson, il apparaît que Palissy réalisait sans doute un court palier à haute température (1000 °C) d'une durée inférieure à une heure. Au vu des résultats préliminaires des travaux de M. Godet (IMPMC), sur l'effet de la température, il faut néanmoins revoir cette durée de palier à la hausse. Il semblerait donc, à la lumière de ces données, que Palissy réalisait plutôt un palier, relativement long d'environ deux heures à une température légèrement inférieure (925 °C).

L'analyse des cristaux d'interface au MET réalisée par M. Godet a permis de confirmer que ces cristaux sont bel et bien des feldspaths de plomb et ont également révélé la présence de nanocristaux de mullite au sein même de ces micro-cristaux de feldspaths de plomb. La microstructure de l'interface entre la pâte et la glaçure apparaît donc beaucoup plus complexe que nous l'imaginions suite à nos observations au MEB. Leur étude à l'échelle nanométrique (MET) est encore en cours et nous espérons pouvoir comprendre comment ces microstructures se forment au cours de la cuisson et du refroidissement.

Références du chapitre 4

- [1] M. S. Tite, I. Freestone, R. Mason, J. Molera, M. Vendrell-Saz, and N. Wood. Lead glazes in antiquity - methods of production and reasons for use. *Archaeometry*, 40(2):241–260, 1998.
- [2] J. Molera, T. Pradell, N. Salvadó, and M. Vendrell-Saz. Interactions between clay bodies and lead glazes. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(5):1120–1128, 2001.
- [3] M. S. Walton. *Materials chemistry investigation of archaeological lead glazes*. PhD thesis, University of Oxford, 2004.
- [4] M. Bailly, A. Bouquillon, Durey V., and Roisine G. Les émaux de Bernard Palissy à l'épreuve de l'archéologie expérimentale. *patrimoines revue de l'Institut national du patrimoine*, (13):72–79, 2017.
- [5] B. Dufay, Y. de Kisch, P.-J. Trombetta, D. Poulain, and Y. Roumégoux. L'atelier parisien de Bernard Palissy. *Revue de l'Art*, 78(1):33–60, 1987.
- [6] E. Beauvoit. Céramiques glaçurées de la Renaissance : Les glaçures "miel" de Bernard Palissy, 2017.
- [7] B. Palissy. *Discours Admirables*. M. le Jeune (Paris), 1580.
- [8] C. Piccolpasso. *Les Trois Livres de l'Art du Potier*. Librairie Internationale (1801), 1548.

Chapitre 5

Étude de la structure et des propriétés des verres du système $\text{SiO}_2\text{--PbO--Al}_2\text{O}_3$

NOUS avons montré, dans le Chapitre 2, l'importance du système ternaire $\text{PbO--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ dans l'art céramique. Si le taux de silice et de plomb semble être assez variable, comme en témoignent les glaçures de Palissy et celles de ses suiveurs (Fig. 2.7), il apparaît également que le taux d'alumine varie beaucoup moins et semble même être limité par un maximum (~ 10 wt% Al_2O_3). Cette limitation de la quantité d'alumine dans les glaçures plombifères est une des raisons pour laquelle nous nous sommes intéressés de plus près à ce système et notamment au rôle de l'alumine dans la structure des verres de ce système. Par ailleurs, les silicates de plomb ont des applications très diverses dans l'industrie. En effet, la présence de plomb confère au verre des propriétés améliorées par rapport à des équivalents alcalins. Ces verres sont caractérisés par une forte polarisabilité, et donc un indice de réfraction élevé qui les rend particulièrement appréciés dans l'industrie verrière de luxe (verre de cristal) et l'industrie de l'optique. Ces verres sont également utilisés en optique non linéaire et en magnéto-optique car ils présentent une bonne susceptibilité électrique et magnétique [1, 2, 3]. De plus, la masse élevée du plomb, conduit à des fréquences de vibration de la liaison Pb-O faibles, et donc une bonne transparence dans l'infrarouge [2, 3]. Par ailleurs, la forte densité de ces verres est mise à profit pour fabriquer des écrans de radio-protection et des dosimètres [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9] ainsi que des éléments opto-électroniques [3, 10, 11]. Les cendres produites par l'incinération des déchets ménagers contiennent de fortes teneurs en éléments toxiques tels que le plomb. Du fait du grand domaine vitrifiable des verres de silicates de plomb (0-90 mol% PbO), la stabilisation de ces cendres sous forme de verre est une des solutions les plus prometteuses pour réduire leur impact sur l'environnement [12, 13]. En plus de son intérêt concernant les verres du patrimoine, et en particulier les céramiques glaçurées, la compréhension des relations structure-propriétés des verres de ce système $\text{PbO--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ a donc un enjeu industriel important pour concevoir des matériaux toujours plus performants. Par ailleurs, du fait de sa toxicité, les normes de sécurité imposées par l'union européenne (REACH) tendent à limiter l'usage du plomb ($\text{Pb} \leq 0.05$ wt%). Les industries céramiques (glaçures) et verrières (cristal) profitent néanmoins d'une dérogation quant à l'utilisation du plomb à des taux supérieurs. Dans un tel contexte, il est important d'étudier ces verres pour limiter sa dissémination dans l'environnement en ayant une meilleure compréhension de leur corrosion. La conception de matériaux aux propriétés bien contrôlées passe souvent par la compréhension de leur structure et de l'impact de ses différents constituants. C'est l'objectif des travaux que nous avons menés sur les verres du ternaire $\text{PbO--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ et présentons dans ce chapitre.

Il n'est cependant pas évident a priori de prédire le rôle structural d'un oxyde dans un réseau vitreux. Néanmoins, des tentatives de rationalisations ont émergé au cours du temps, basées sur des concepts de cristalochimie, afin de tenter de prédire la capacité d'un oxyde à former ou non un verre, et son appartenance à l'une des trois catégories suivantes :

- **Formateurs de réseau** : ce sont des oxydes capables de former un verre, par fusion-trempe, par eux-même (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 ...), c'est à dire sans aucun autre adjuvant. Ils constituent

le réseau de la structure vitreuse avec des atomes d'oxygène pontants (OP) entre deux cations formateurs (Si-O-Si, B-O-B, ...).

- **Modificateurs de réseau** : ils ne sont pas capables de former un verre par eux-même (Na_2O , K_2O , CaO , FeO ...) et conduisent, par fusion-trempe, à un matériau cristallisé. Ajoutés à un oxyde formateur, tel que SiO_2 , ils conduisent à une dépolymérisation du réseau vitreux en coupant les liaisons Si-O du réseau ce qui a pour conséquence d'abaisser la viscosité (effet fluidifiant) et souvent aussi la température de liquidus (effet fondant) du système en **créant des atomes d'oxygène non pontants** (ONP) chargés négativement dont la charge est compensée par la présence du cation modificateur à proximité.
- **Intermédiaires** : ils ne sont pas capables de former un verre par eux-même (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2), et peuvent selon les cas, si on les ajoute dans la composition d'un verre, renforcer le réseau vitreux ou l'affaiblir.

Expérimentalement, PbO n'est pas capable de former un verre, par fusion-trempe, par lui-même, il est donc a priori exclu des formateurs de réseau. Cependant il est possible de former des verres de silicates contenant jusqu'à 83 mol% PbO [14], c'est à dire pour lesquels l'oxyde formateur SiO_2 est très minoritaire, teneur qui ne peut être atteinte avec des modificateurs "classiques" tels que les oxydes alcalins (R_2O), qui conduisent à des liquides présentant une très forte tendance à la cristallisation au-dessus de 50 mol% R_2O .

Comment PbO se comporte-t-il au sein du réseau vitreux en fonction de sa concentration, et en particulier pour des teneurs élevées telles que celles atteintes dans les glaçures plombifères, et comment la structure d'un verre binaire $\text{SiO}_2\text{-PbO}$ est-elle modifiée par l'addition d'alumine ? Pour répondre à ces questions, nous allons commencer par passer en revue quelques théories sur la structure des verres et les données expérimentales disponibles dans la littérature. Puis nous présenterons l'étude de verres binaires et ternaires, synthétisés au laboratoire, dont les compositions, dérivées de la composition plus complexe des glaçures miel de Palissy, couvrent un domaine relativement restreint du système ternaire (35-45 mol% PbO) : l'évolution de leurs propriétés physiques (densité, température de transition vitreuse, évolution de la viscosité avec la température) sera discutée à la lumière de l'évolution de leur structure étudiée par les différentes spectroscopies utilisées (Raman, Résonance magnétique nucléaire (RMN), diffusions de neutrons, et de rayons X).

5.1 Étude bibliographique sur la structure des verres $\text{SiO}_2\text{-PbO}$ et $\text{SiO}_2\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$

5.1.1 Théories structurales : quel est le rôle de Pb^{2+} ?

Le plomb $[\text{Xe}]6s^25d^{10}4f^{14}6p^2$ présentent trois degré d'oxydations possibles : 0, +II et +IV. Les ions Pb^{4+} ont une configuration électronique $[\text{Xe}]5d^{10}4f^{14}$ et les ions Pb^{2+} ont une configuration électronique $[\text{Xe}]6s^25d^{10}4f^{14}$. Ces derniers présentent donc un doublet d'électrons sur l'orbitale 6s. Cette orbitale est très éloignée du noyau et forment, dans les oxydes, une paire libre d'électrons qui joue un rôle structural comme nous le verrons par la suite dans les structures cristallines de PbO (Fig. 5.2); on peut donc considérer que l'ion Pb^{2+} est proche d'un complexe $[\text{Pb}^{4+} \cdot (2e^-)]^{2+}$. De plus, le plomb est un élément du bloc p, caractérisé par une électronégativité (Pauling) relativement élevée (1,87) en comparaison des alcalins et des alcalino-terreux ($\chi_{\text{Na}} = 0,93$; $\chi_{\text{K}} = 0,82$; $\chi_{\text{Mg}} = 1,31$; $\chi_{\text{Ca}} = 1,0$). Ainsi, il a tendance à former des liaisons plutôt iono-covalentes avec l'oxygène, comme le feraient, par exemple, l'aluminium ou le silicium ($\chi_{\text{Al}} = 1,61$; $\chi_{\text{Si}} = 1,9$). Son orbitale 6s en particulier est donc également relativement haute en énergie et interagit fortement avec les orbitales 2p de l'oxygène (Fig. 5.1) [15].

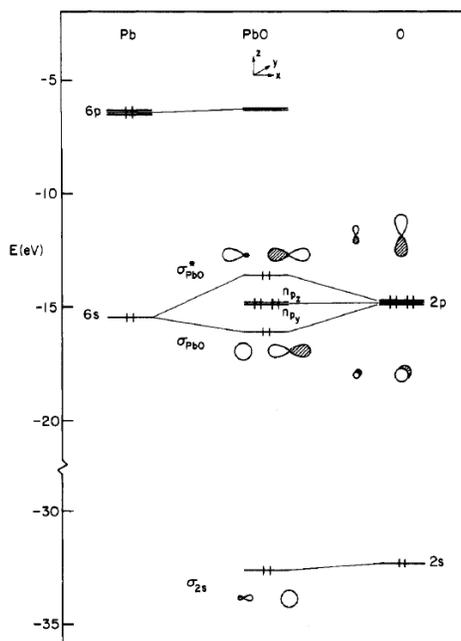


FIGURE 5.1 – Diagramme d'orbitales pour Pb-O diatomique proposé par Trinquier et al. [15]

Afin de rationaliser puis de déterminer le rôle des différents oxydes constitutifs d'un verre, un certain nombre de théories ont vu le jour, basées sur des concepts de cristalochimie. Nous allons en passer en revue quelques-unes, parmi les plus utilisées, et les appliquer au cas de l'oxyde de plomb pour avoir une idée du rôle qu'il peut avoir au sein de nos verres.

Goldschmidt (1926) propose de s'appuyer sur le rapport des rayons ioniques $\frac{r_{cation}}{r_{oxygène}}$ pour déterminer le rôle d'un oxyde [16, 17]. En supposant une coordinence 4, comme c'est le cas du formateur classique SiO_2 , un oxyde formateur de verre, serait caractérisé par :

$$0,2 \leq \frac{r_{cation}}{r_{oxygène}} \leq 0,4$$

En supposant un coordinence 4 pour le plomb, on obtient un rapport supérieur à 0,73, ce qui tendrait donc à montrer que PbO n'est **pas un formateur de réseau**.

Zachariasen (1932) affine le critère de Goldschmidt en l'étendant à d'autres coordinences [16, 17]. Ainsi l'intervalle où l'on peut considérer que l'oxyde est formateur varie avec la coordinence du cation :

TABLE 5.1 – Intervalles de formation de réseau en fonction de la coordinence du cation d'après Zachariasen[18, 16]

Coordinence	2	3	4	6	8	8 (cube)	12
$\frac{r_{cation}}{r_{oxygène}}$	$\leq 0,155$	0,155-0,225	0,225-0,414	0,414-0,645	0,645-0,732	0,732-1,00	$\geq 1,00$

En se rapportant aux rayons ioniques de Shannon (table 5.2), on voit donc que l'ion Pb^{2+} peut être considéré maintenant comme **formateur** de réseau si l'on suppose une coordinence cubique, ou icosaédrique. Finalement, dans sa classification, Zachariasen place PbO dans la catégorie des **intermédiaires**.

Stanworth (1946) propose, non plus de se baser sur les rayons ioniques, mais sur le degré de covalence de la liaison entre le cation et l'oxygène, décrit par Pauling. Il estime donc le degré d'ionicité de la liaison en calculant les différences d'électronégativité entre le cation et l'oxygène [16]. Ainsi en se basant, sur l'échelle d'électronégativité de Pauling ($\chi_{Pb} = 1,87$; $\chi_O = 3,44$), on obtient 62% d'ionicité pour la liaison $Pb-O$. Ceci situe Pb^{2+} parmi les **intermédiaires**.

Sun (1947) quant à lui, préfère utiliser comme critère du caractère formateur ou non de verre la force de la liaison cation-oxygène obtenue en divisant l'énergie de dissociation de l'oxyde cristallin considéré par le nombre d'atomes d'oxygène entourant l'atome métallique dans le cristal. En effet, lors de la cristallisation, les liaisons présentes dans le liquide sont rompues pour permettre le réarrangement des atomes : des forces de liaison élevées au sein du liquide faciliteront donc la vitrification [16]. Ainsi pour PbO on a une énergie de dissociation de $145 \text{ kcal mol}^{-1}$ et en supposant une coordinence de deux, on trouve une force de liaison 73 kcal mol^{-1} , ce qui le place parmi les **intermédiaires**. Néanmoins, en observant les structures cristallines des deux polymorphes de PbO , la litharge et le massicot décrites plus loin (Fig. 5.2), on trouve une coordinence de 4 dans les deux cas, suivant la définition de Sun, la force de liaison est donc de 36 kcal mol^{-1} , ce qui place Pb^{2+} parmi les **modificateurs**.

Rawson (1956) améliore le critère de Sun, en divisant la force de liaison définie précédemment par la température de fusion du cristal considéré. Cela lui permet ainsi de tenir compte de l'énergie thermique disponible dans le liquide en fusion pour permettre le réarrangement des atomes et

TABLE 5.2 – Rayons ioniques d’après Shannon pour le plomb et l’oxygène [19]

degré d’oxydation	coordinnence	rayon ionique (Å)
Pb ²⁺	4	0,98
	6	1,19
	7	1,23
	8	1,29
	9	1,35
	10	1,40
	11	1,45
	12	1,49
Pb ⁴⁺	4	0,65
	5	0,73
	6	0,775
	8	0,94
O ²⁻	2	1.35
	3	1.36
	4	1.38
	6	1.4
	8	1.42

conduire à la cristallisation. Ainsi, l'oxyde est d'autant meilleur formateur de verre que le paramètre de Rawson est élevé : on a par exemple $0,053 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour SiO_2 , $0,034 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour TiO_2 , et $0,011 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour CaO [16]. La température de fusion de PbO étant de 1161 K , on obtient un paramètre de Rawson de $0,031 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour une coordinence de quatre ce qui place Pb^{2+} plutôt parmi les ions **intermédiaires**.

Dietzel (1957) reprend les travaux de Goldschmidt et Zachariasen basés sur les rayons ioniques et y ajoute les notions de charges afin de prendre en compte les forces électrostatiques : il introduit la force de champ F :

$$F = \frac{\text{charge du cation}}{(r_{\text{cation}} + r_{\text{oxygène}})^2}$$

Dans sa classification, les modificateurs de réseau ont une force de champ comprise entre 0,1 et 0,4 ; les intermédiaires entre 0,5 et 1,0 et les formateurs entre 1,5 et 2,0 [17]. Dans le cas de PbO , d'après les rayons ioniques de Shannon (table 5.2), on a une force de champ comprise entre 0,37 et 0,24. Selon Dietzel Pb^{2+} est donc un **modificateur** de réseau.

On voit que ces théories indiquent que PbO n'est pas un formateur en accord avec le fait qu'il ne peut pas former de verre par lui-même, mais elles peinent à s'accorder sur son rôle intermédiaire ou modificateur dans les verres, et elles ne donnent de toute façon aucune information sur la structure locale autour de plomb. Ceci est un point difficile, puisque, comme en témoigne le tableau 5.2, le plomb est susceptible d'accepter un grand nombre de sites de coordinences et de géométries variables et possède une doublet électronique qui peut jouer un rôle structural important. Devant l'insuffisance des modèles à disposition pour prédire la structure des silicates de plomb vitreux, il apparaît indispensable de sonder l'environnement local du plomb au sein de ces verres par diverses techniques spectroscopiques afin de remonter à leur structure. Nous allons présenter les principaux résultats issus de la bibliographie dans le paragraphe suivant.

5.1.2 Structure des silicates de plomb cristallins et vitreux

Pour étudier la structure des matériaux vitreux, il est courant d'utiliser des analogues cristallins de composition proche comme référence. Cela permet notamment d'avoir un bon aperçu de l'environnement local possible des atomes constitutifs du verre. Dans le cas des silicates de plomb, les structures cristallines référencées sont assez rares, comme on peut le voir sur le diagramme binaire SiO_2-PbO (Fig. 3.3) : il n'apparaît que quatre phases cristallines mixtes (Pb_4SiO_6 , Pb_3SiO_5 , l'othosilicate Pb_2SiO_4 , l'alamosite $PbSiO_3$) en plus des oxydes purs. Il est intéressant de noter, de plus, qu'aucune phase cristalline mixte n'existe pour des taux d'oxyde de plomb inférieurs à 50 mol%. Nous allons donc commencer par analyser la structure de ces composés cristallisés avant de présenter les principaux travaux existant dans la littérature sur la structure des verres riches en oxyde de plomb.

Des références cristallines

Monoxyde de plomb Le monoxyde de plomb PbO présente deux polymorphes : la litharge, phase stable à basse température (α - PbO , oxyde de plomb rouge), et le massicot, phase stable au-delà de 490°C (β - PbO , oxyde de plomb jaune). Les deux phases présentent une coordinence de 4 pour les atomes de plomb (Fig. 5.2). Dans la litharge, le plomb est situé au sommet d'une pyramide à base carrée dont la base est formée par les atomes d'oxygène, avec une distance $Pb-O$

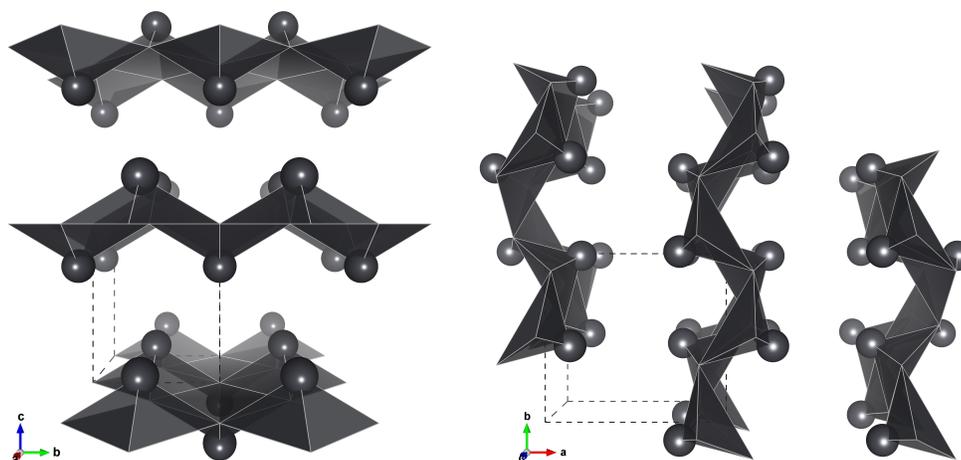


FIGURE 5.2 – Structures cristallines des deux polymorphes de PbO : la litharge à gauche et le massicot à droite. Les atomes de plomb sont représentés par les boules noires et les sommets des polyèdres correspondent aux atomes d'oxygène.

de 2,32 Å. L'angle O-Pb-O correspondant à la face d'une pyramide est de $74,7^\circ$, celui correspondant aux atomes d'oxygène diagonaux est de $118,1^\circ$. Les pyramides sont liées entre elles par les arrêtes et arrangées tête-bêche pour minimiser les répulsions électroniques entre les doublets non-liants des atomes de plomb. Dans le massicot, les atomes d'oxygène et le plomb forment des bipyramides à base triangulaire déformées dont le plomb occupe une position basale. Dans le plan basal, les liaisons mesurent environ 2,22 Å et 2,25 Å, l'angle O-Pb-O mesure $90,4^\circ$. Les deux autres oxygènes sont situés de part et d'autre du plan basal à une distance de 2,48 Å et forment un angle de $146,6^\circ$ avec celui-ci. L'angle O-Pb-O correspondant à une face du polyèdre mesure $80,0^\circ$. Les bipyramides sont liées entre elles par les arrêtes, et là encore l'arrangement des polyèdres permet de minimiser les répulsions électroniques entre les doublets non liants des ions Pb^{2+} . La litharge est la forme la plus stable, car stabilisée par des interactions π entre les doublets non liants, tous parallèles, des atomes de plomb au sein d'un plan et entre les plans. Le parallélisme des doublets non liants est perdu en partie dans le cas du massicot à cause de la modification des polyèdres ce qui conduit globalement à l'affaiblissement de cette interaction à l'échelle du cristal ; le massicot est donc moins stable.

Alamosite L'alamosite est un métasilicate de plomb de formule PbSiO_3 (50 mol% PbO). C'est la première phase cristalline observée en rajoutant de l'oxyde de plomb à la silice pure, c'est donc la phase cristalline la plus pauvre en PbO. Sa structure peut être décrite comme composée de chaînes de tétraèdres SiO_4 [20] interconnectées par des ions Pb^{2+} . En ne considérant pas les distances Pb-O supérieures à 2,8 Å, un tiers des ions Pb^{2+} se trouvent en coordinence 3 (deux ions oxygène à 2,2-2,3 Å et un à 2,45-2,6 Å), et deux tiers en coordinence 4 (deux ions oxygène à 2,2-2,3 Å et deux à 2,45-2,6 Å). On obtient ainsi une coordinence moyenne de 3,67 et une distance Pb-O moyenne de 2,39 Å. En terme de polyèdres PbO_n , on a donc un mélange de tétraèdres déformés dont le plomb occupe un sommet, et de bipyramides à base triangulaire dont le plomb occupe une position

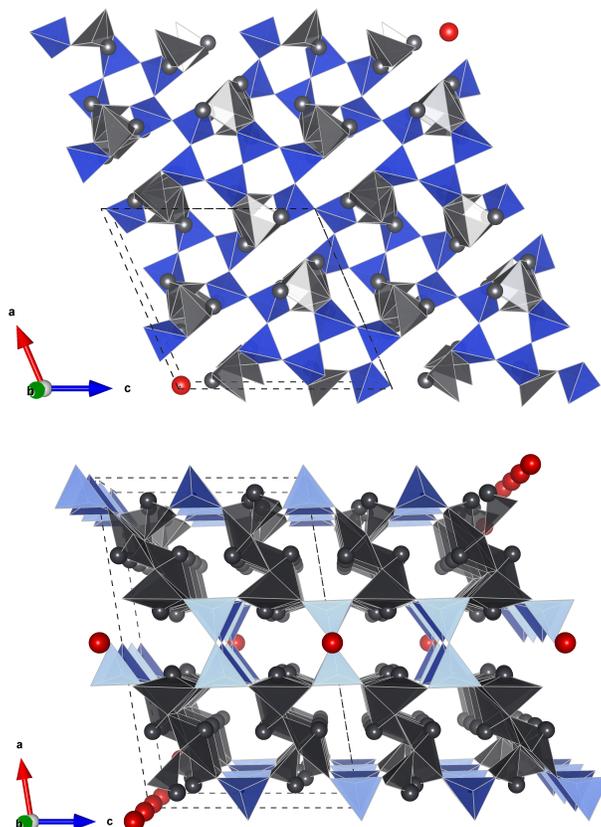


FIGURE 5.3 – Structure cristalline de l’alamosite $PbSiO_3$ (à gauche) et de l’orthosilicate Pb_2SiO_4 (à droite). En bleu, les tétraèdres SiO_4 et en noir les polyèdres du plomb.

basale comme dans le massicot. Les chaînes métasilicates comportent un tiers d’atomes d’oxygène pontants et deux tiers d’atomes d’oxygène non-pontants [21].

Orthosilicate de plomb L’orthosilicate de plomb Pb_2SiO_4 (66 mol% PbO) a longtemps été considéré comme une phase avec des tétraèdres SiO_4 isolés. Mais en 1981, la résolution structurale de ce composé par Glasser a révélé la présence d’anneaux à quatre tétraèdres Si_4O_{12} d’une part et d’atomes d’oxygène uniquement liés à des ions Pb^{2+} formant des sous-unités Pb_8O_4 (Fig. 5.3 - à droite) [22]. Cette structure peut également être décrite comme l’empilement de couches $Pb_4Si_4O_{12}$ et Pb_4O_4 ; au sein d’une couche $Pb_8Si_4O_{16}$, on a donc 25% OP, 50% ONP et 25% PbOPb appartenant aux unités Pb_4O_4 [21]. On observe la présence, dans la structure, d’ions Pb^{2+} tri- (3 atomes d’oxygène à 2,2-2,3 Å), tétra- (deux atomes d’oxygène à 2,2-2,3 Å et deux à 2,5-2,7 Å) et pentacoordinés (4 atomes d’oxygène à $\sim 2,6$ Å et un à 2,1-2,2 Å).

$Pb_3Si_2O_7$ (60 mol% PbO) est une phase stable à température ambiante, obtenue par dévitrification d’un verre contenant 60 mol% PbO qui se dégrade à haute température ($\geq 585^\circ C$) pour former un mélange des deux phases précédentes $PbSiO_3 + Pb_2SiO_4$ [23, 14]. Elle présente une structure intermédiaire entre l’alamosite et l’orthosilicate de plomb compte tenu de sa teneur en oxyde de

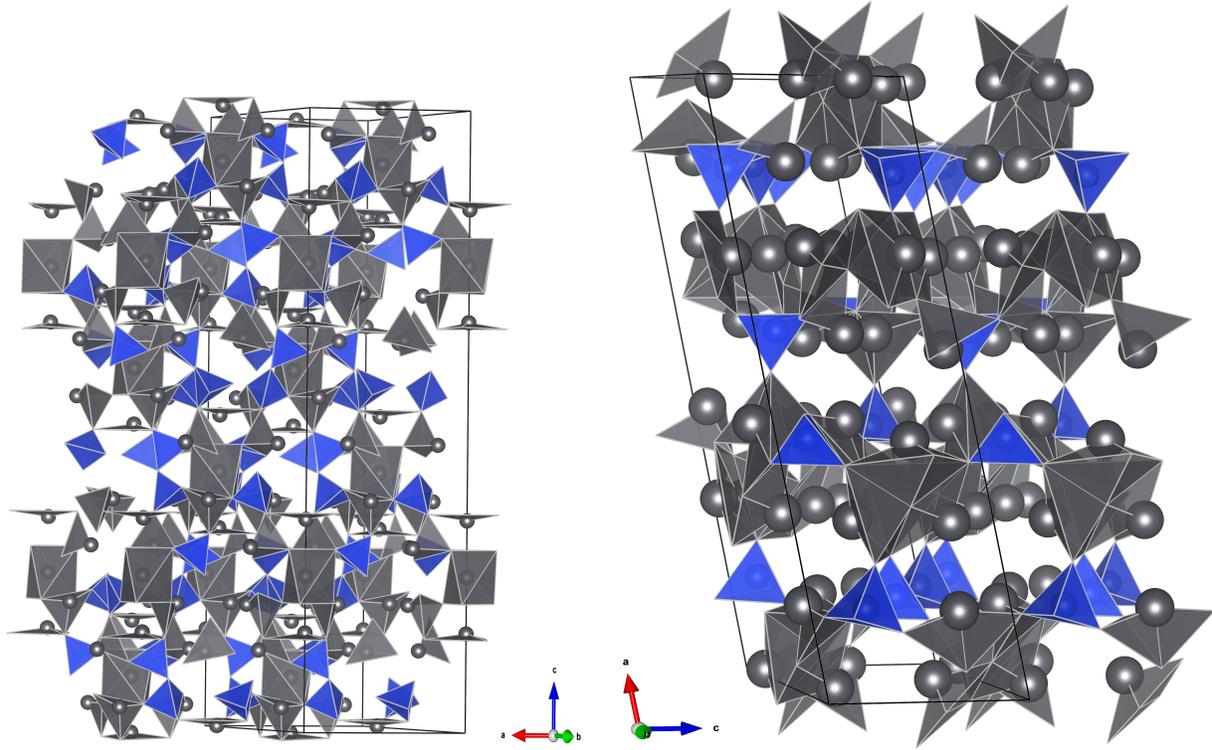


FIGURE 5.4 – Structure cristalline de $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ - à gauche et de $\text{Pb}_{11}\text{Si}_3\text{O}_{17}$ - à droite. En bleu, les tétraèdres SiO_4 et en noire les polyèdres du plomb.

plomb. Elle est constituée d'unités Si_2O_7 interconnectées par des ions Pb^{2+} dont l'environnement est très variable, puisque trois coordinences coexistent : 3, 4 et 6 (Fig. 5.4 - à gauche). Le site en coordinence 6 a une géométrie d'octaèdre déformé et n'est présent que dans cette structure. Notons que cette géométrie ressemble à ce que l'on peut attendre d'un modificateur dans un verre, mais ne permet vraisemblablement pas de stabiliser correctement le doublet non liant de l'ion Pb^{2+} . Cela pourrait expliquer la faible stabilité thermique de cette structure.

$\text{Pb}_{11}\text{Si}_3\text{O}_{17}$ Cette phase cristalline à fusion congruente, particulièrement riche en oxyde de plomb (78,6 mol% PbO), figure dans le diagramme de phase proposé par Hirota et al. [24] à la place la phase 4:1 présente sur la diagramme de phase présenté par Smart et al. [23] (Fig. 3.3). Elle nous donne une idée de l'arrangement possible pour les verres très riches en PbO . Les tétraèdres SiO_4 sont déformés, avec des liaisons Si-O allant de 1,56 à 1,82 Å. La structure présente à la fois des tétraèdres SiO_4 isolés et des dimères Si_2O_7 , malgré la très forte teneur en oxyde de plomb. Le plomb présente une très large variété d'environnements avec des coordinences de 3, 4 ou 5 ($\text{Pb-O} \leq 2,9 \text{ \AA}$) (Fig. 5.4 - à droite).

Conclusion Alderman et al. [14] ont comparé ces structures les unes aux autres pour voir l'évolution de l'environnement des différents atomes avec le taux d'oxyde de plomb. Lorsqu'on compare les structures cristallines des silicates de plomb entre elles, on constate, en moyenne, une élongation de la liaison Si-O avec la teneur en PbO ; à la fois dans le cas des liaisons Si-(ONP), plus courtes, et des

Chapitre 5 : Étude de la structure et des propriétés des verres du système $SiO_2-PbO-Al_2O_3$

TABLE 5.3 – Valeurs moyennes des distances (r) Si-O et des angles (θ) Si-O-Si dans le quartz et dans les cristaux de silicates de plomb. O_{nb} oxygène non pontant, O_b oxygène pontant [14].

Cristaux	mol% PbO	r_{SiO} (Å)	$r_{SiO_{nb}}$ (Å)	r_{SiO_b} (Å)	θ (degree)
Quartz	0,00	1,6080	-	1,6080	143,8
PbSiO ₃	50,00	1,6250	1,6045	1,6454	143,5
Pb ₃ Si ₂ O ₇	60,00	1,6367	1,6273	1,6647	125,1
Pb ₂ SiO ₄	66,67	1,6601	1,6452	1,6751	160,7
Pb ₁₁ Si ₃ O ₁₇	78,57	1,6269	1,6303	1,6098	168,1

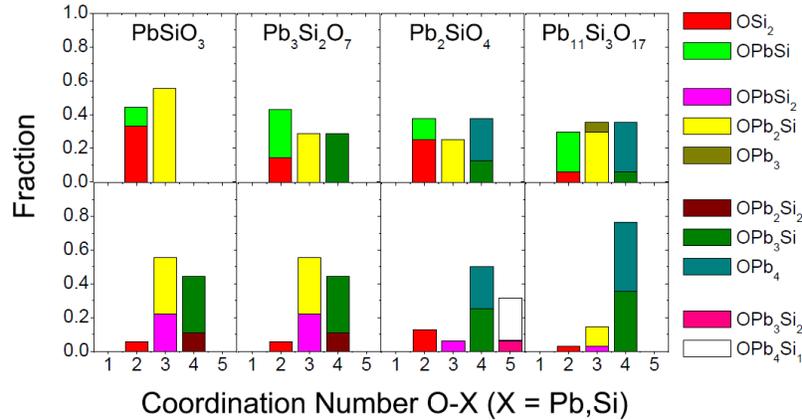


FIGURE 5.5 – Distribution des coordinences oxygène-cation dans les cristaux de silicate de plomb. Pour définir la coordinence autour des ions Pb^{2+} , la longueur Pb-O est considérée inférieure à $2,7 \text{ \AA}$ en haut, et à $3,27 \text{ \AA}$ en bas. Dans tous les cas, la longueur de la liaison Si-O a été considérée inférieure à $2,0 \text{ \AA}$ [14].

liaisons Si-(OP), plus longues (table 5.3). L'augmentation de la longueur de la liaison Si-(OP) peut être généralement corrélée à la diminution de l'angle Si-O-Si, cependant, dans le cas des silicates de plomb, il n'apparaît aucune corrélation évidente, indiquant qu'un autre mécanisme est à l'œuvre ici. On peut voir sur la figure 5.5 que la coordinence de l'oxygène augmente avec le taux de plomb, en raison principalement de l'augmentation du nombre d'ions Pb^{2+} dans la sphère de coordinence des ONP et par l'apparition d'atomes d'oxygène non liés au silicium (Pb-O-Pb). Le plomb, quant à lui, présente un environnement très anisotrope dû à la présence de son doublet non liant qui force les atomes d'oxygène à se placer dans un seul hémisphère centré sur le plomb. Dans les structures présentées, un grand nombre de coordinences du plomb peuvent être observées (3-6), avec toujours coexistence d'au moins deux coordinences différentes. Notons toutefois qu'une coordinence faible, de trois ou de quatre, est toujours présente dans les cristaux de silicates de plomb (Fig. 5.6).

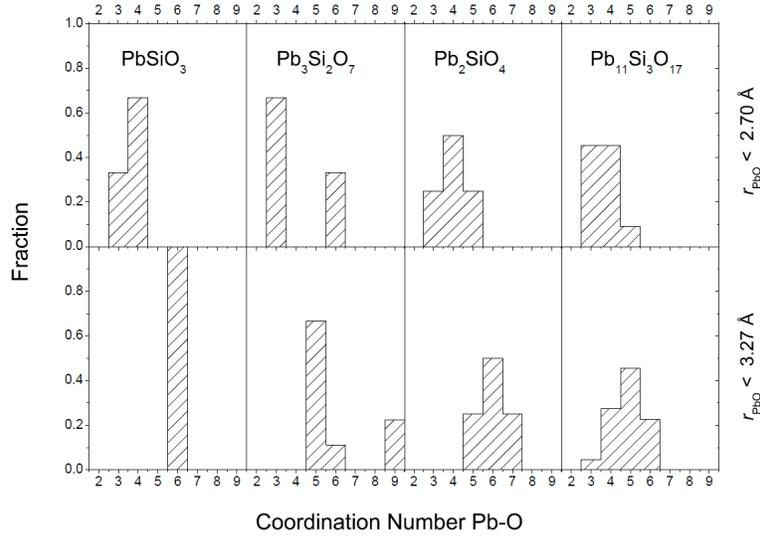


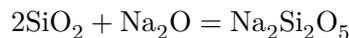
FIGURE 5.6 – Distribution des coordinences plomb-oxygène dans les cristaux de silicate de plomb. Pour définir la coordinence autour des ions Pb^{2+} , la longueur Pb-O est considérée inférieure à 2,7 Å en haut, et à 3,27 Å en bas [14].

Structures vitreuses des silicates de plomb

Nous allons maintenant analyser les résultats décrits dans la littérature quant à la structure des verres de silicates de plomb, en nous basant sur quatre questions :

1. Comment le réseau silicaté est-il perturbé par l'ajout d'oxyde de plomb dans le verre ?
2. Quelle est la nature des liaisons Pb-O et Si-O dans ces verres ? Cela évolue-t-il avec le taux d'oxyde de plomb ?
3. Quel est l'environnement local du plomb ? En particulier, forme-t-il des polyèdres définis comme on a pu le voir dans les cristaux ?
4. Quelle est la répartition du plomb dans les verres en fonction de la teneur en oxyde de plomb ? Existe-t-il, notamment, des zones riches en PbO, comme c'est le cas pour l'orthosilicate cristallisé Pb_2SiO_4 , par exemple ?

Description du réseau silicaté Un verre de silice pure est constitué de tétraèdres SiO_4 connectés les uns aux autres par leur sommets : le verre est entièrement polymérisé. Chaque tétraèdre SiO_4 contient quatre atomes d'oxygène pontant. Le verre de silice pure ne diffère donc du quartz que par la distribution angulaire autour des atomes d'oxygène pontant, plus grande dans le verre, qui conduit à la perte de périodicité. Lorsqu'on introduit un oxyde modificateur comme Na_2O dans le verre, pour abaisser son point de fusion et sa viscosité et faciliter ainsi sa fabrication, des liaisons Si-O-Si sont rompues : le verre est partiellement dépolymérisé. Il en découle des atomes d'oxygène non pontant Si-O^- stabilisés localement par un cation sodium. On peut décrire cette réaction comme suit :



Pour rendre compte des dépolymérisations successives des tétraèdres SiO_4 , on introduit la notation Q^n : tétraèdres SiO_4 comptant n atomes d'oxygène pontant. Un verre de silice pure ne contient ainsi que des espèce Q^4 , une espèce Q^3 correspond à un tétraèdre SiO_4^- , Q^2 à SiO_4^{2-} , Q^1 à SiO_4^{3-} , Q^0 à un tétraèdre SiO_4^{4-} complètement isolé du reste du réseau silicaté. En utilisant cette notation, on peut écrire l'équation chimique qui correspond à l'introduction de Na_2O dans un verre de silice pure comme suit :



Par ailleurs, il existe un équilibre entre espèces Q^n au sein du liquide en fusion qu'on retrouve dans le verre obtenu après trempe. Cet équilibre est d'autant plus déplacé vers la droite que la force de champ du cation modificateur est élevée :

$$2Q^n = Q^{n-1} + Q^{n+1} \quad (5.1.2)$$

Décrire le réseau silicaté passe notamment par étudier son degré de polymérisation, c'est à dire compter les espèces Q^n qui le constituent. En effet, au vu des équations (Eq. 5.1.1, 5.1.2), on peut se demander pour un modificateur donné, s'il a tendance à former un grand nombre d'espèces faiblement dépolymérisées ou un nombre réduit d'espèces fortement dépolymérisées. Plusieurs études se sont penchées sur la question dans le cas des verres de silicates de plomb. Fayon et al. ont exploité la RMN ^{29}Si pour quantifier les espèces Q^n [25]. De Sousa Meneses et al. et Ben Kacem et al. ont quant à eux eu recours à la déconvolution de spectroscopie vibrationnelle (IR et Raman respectivement) pour quantifier les espèces Q^n [26, 13]. Ces trois études basées sur des techniques différentes sont formelles : le plomb dépolymérise le réseau. Fayon et al. [25] ont synthétisé des verres binaires allant de 31 à 73 mol% PbO. De Sousa Meneses et al. [26] ont synthétisé des verres allant de 31 à 60 mol% PbO. Ces deux travaux présentent des résultats similaires ; les valeurs obtenus par IR et RMN sont en bon accord. De 30% jusqu'à environ 42-45 mol% PbO (Fig. 5.7), on a majoritairement des espèces Q^3 . Dans cette zone le nombre d'unités Q^2 augmente avec la teneur en plomb principalement au détriment des unités Q^4 ; à partir de 33% PbO, les espèces Q^2 sont prépondérantes sur les espèces Q^4 . De 42-45 à 60 mol% PbO, les unités Q^2 sont majoritaires, les unités Q^1 augmentent avec la teneur en PbO principalement au détriment des unités Q^3 ; à partir de 54-56 % PbO, les espèces Q^1 deviennent plus nombreuses que les unités Q^3 . Au delà de 60 mol% PbO, les espèces Q^1 sont majoritaires et le nombre d'espèces Q^0 augmente avec la teneur en plomb au détriment des unités Q^2 principalement ; au delà de 72% PbO, les unités Q^0 sont plus nombreuses que les unités Q^2 (Fig. 5.7 - gauche) [25, 26]. On observe qu'au delà de 50 mol% PbO, les unités Q^4 ne sont plus détectées ni en RMN, ni en IR. À partir de cette teneur en plomb le réseau silicaté est donc constitué de plans indépendants. De même, les unités Q^3 disparaissent vers 70 mol% PbO, le réseau silicaté est donc constitué de chaînes indépendantes.

Takaishi et al. [27] présentent des résultats (Diffusion de rayons X, et de neutrons et RMN ^{29}Si) pour trois verres (50, 67, 90 mol% PbO), les espèces majoritaires sont les mêmes que dans les travaux de Fayon et al., mais les proportions des espèces diffèrent de celles des travaux présentés ci-dessus. Il est intéressant de noter qu'ils trouvent des distributions d'espèces Q^n identiques dans les verres contenant 67 et 90 % PbO, avec une majorité de Q^1 (26% Q^2 , 42% Q^1 , 32% Q^0).

Feller et al. [28] ont synthétisé des verres binaires contenant entre 33.3% et 83.3% PbO et ont quantifié les espèces Q^n par RMN ^{29}Si . Les tendances observées sont les mêmes que chez Fayon et al., mais les valeurs sont légèrement différentes. Les auteurs attribuent cela à la méthode de trempe des verres. Feller et al. ont utilisé une méthode de trempe rapide avec rouleaux ($\sim 10^5 K s^{-1}$), tandis que

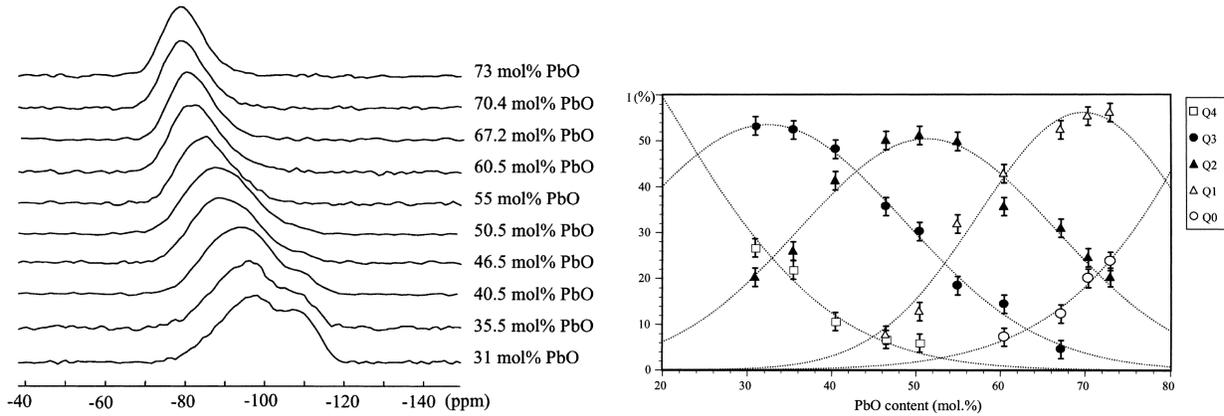


FIGURE 5.7 – Évolution au sein de verres binaires $\text{SiO}_2\text{-PbO}$ des spectres RMN ^{29}Si et des teneurs relatives en espèces Q^n déterminées par Fayon et al. [25].

Fayon et al. ont trempé les verres en plongeant partiellement le creuset dans l'eau ($\sim 10^3 \text{ K s}^{-1}$). Dans le premier cas le verre n'aurait pas le temps d'évoluer structurellement aboutissant à une distribution "statistique" ¹ des espèces Q^n , tandis que la trempe plus lente permettrait au liquide d'évoluer vers une distribution "binaire disproportionnée" décrite par les équations 5.1.1 et 5.1.2. Par ailleurs, trois verres (50, 66 et 80% PbO) ont été analysés par Feller et al. par spectrométrie de masse (MS TOF), mettant en évidence des fragments faiblement polymérisés sur l'ensemble du domaine de composition étudié : Si_3O_7^- et Pb_3O_2^+ sont les deux fragments les plus lourds observés. Les auteurs en déduisent que le réseau vitreux est globalement peu polymérisé que ce soit pour le réseau silicaté ou le réseau plombifère.

Fujiu et Ogino [29] ont analysé par RMN ^{29}Si des verres contenant de 30 à 60 mol% PbO. Les spectres obtenus ont la même allure que ceux présentés par Fayon et al. mais en beaucoup plus larges. Ces données sont plus anciennes (1984) que celles de Feller et al. (2010), et les progrès techniques ont permis l'obtention de spectres plus résolus. Les auteurs distinguent clairement 2 contributions et n'utilisent donc que deux gaussiennes pour simuler leurs spectres. Sans nul doute, des simulations avec quatre contributions et des analyses quantitatives conduiraient à des résultats similaires à ceux de Fayon et al.

Kohara et al. [30] présentent des expériences de diffusion de rayons X et de diffusion de neutrons couplés à des simulations par la méthode Monte Carlo réalisées sur quatre verre contenant 0, 34, 50, 65 mol% PbO. Grâce aux simulations, contrôlées par leur concordance avec les signaux expérimentaux, ils obtiennent une distribution des espèces Q^n en fonction de la composition cohérente avec les travaux de Fayon et al. (Fig. 5.8).

Smets et Lommen [21] ont étudié deux composés cristallins PbSiO_3 et Pb_2SiO_4 ainsi que cinq verres contenant entre 30 et 70 mol% PbO par spectroscopie de photo-électrons (XPS), principalement de l'orbitale 1s de l'oxygène. Le pic est clairement constitué de deux contributions, l'une pour un ONP et l'autre pour un OP. Ainsi, pour les phases cristallines, les auteurs déterminent que PbSiO_3 contient 35% d'atomes d'oxygène pontant et que Pb_2SiO_4 en contient 25%. Pour cette

1. La distribution des espèces Q^n obéit à une loi binomiale $\binom{4}{n} p^{4-n} (1-p)^n$ où p est la probabilité d'avoir un atome d'oxygène pontant parmi les atomes d'oxygène liés au silicium $p = \frac{2-3x}{2-2x}$ dans le cas d'un binaire $x\text{PbO} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$

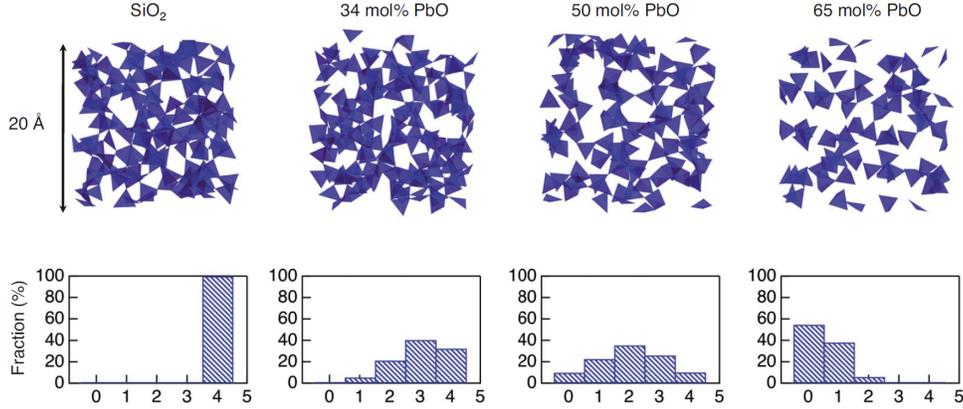


FIGURE 5.8 – Structures (Configuration des tétraèdres SiO_4) et distributions des espèces Q^n obtenus à partir des modèles RMC [30] en fonction de la composition.

dernière structure, les ONP et les oxygènes complètement déconnectés du réseau silicaté (Pb-O-Pb) n'ont pas pu être discernés, car trop proches en énergie. Dans le cas des verres, le suivi des intensités des deux contributions avec le taux de plomb renseigne directement sur la polymérisation du réseau. En effet, pour une fraction molaire x d'oxyde de plomb, inférieure à 0,5, l'addition d'une mole d'oxyde de plomb doit conduire à l'apparition de deux moles d'ONP (Eq. 5.1.3) pour maintenir l'électroneutralité. Cela se produit s'il y a réaction acido-basique totale entre PbO et SiO_2 (c'est à dire si PbO donne tous ses O^{2-} au réseau silicaté). Pour des valeurs de x supérieures à 0,5, les auteurs ayant constaté la persistance de chaînes silicatées dans les cristaux de méta- et d'orthosilicates de plomb (Fig. 5.3), la quantité d'OP doit être égale à la quantité d'atomes de silicium dans le verre (Eq. 5.1.4), comme c'est le cas dans les structures cristallines.

$$\frac{I_{OP}}{\sum I_O} = \frac{2 - 3x}{2 - x} \quad (5.1.3)$$

$$\frac{I_{OP}}{\sum I_O} = \frac{1 - x}{2 - x} \quad (5.1.4)$$

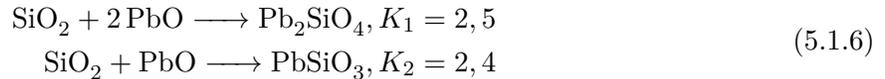
En comparant les intensités mesurées par XPS à ces équations, les auteurs concluent que les verres de silicates de plomb ont un comportement intermédiaire entre ces deux modèles : pour $x \leq 0,5$, la dépolymérisation du réseau silicaté est moins importante que prévue par le modèle stoechiométrique, tandis que pour $x \geq 0,5$, la dépolymérisation est plus importante que dans les phases cristallines. Ainsi, les auteurs concluent que les silicates de plomb sont dépolymérisés moins vite que leurs équivalents alcalins ou alcalino-terreux. En particulier, ils observent la persistance d'un réseau silicaté à la composition orthosilicate (66 mol% PbO), comme on peut l'observer dans le cristal (Fig. 5.3) [21]. À partir de la distribution des espèces Q^n de Fayon et al. (Fig. 5.7), on peut calculer le nombre d'atomes d'oxygène pontant ramené au nombre d'oxygène total (Eq. 5.1.5) pour une composition donnée du système $xPbO \cdot (1-x)SiO_2$, qui est cohérent avec les valeurs proposées par Smets et Lommen (table 5.4):

$$\frac{n_{OP}}{n_O} = \frac{(1 - x) \sum_{n=0}^4 \frac{n}{2} Q^n}{2 - x} \quad (5.1.5)$$

TABLE 5.4 – Comparaison des données de RMN ^{29}Si (pourcentages relatifs des espèces Q^n) obtenues par Fayon et al. [25], des données de XPS O1s obtenues par Smets et Lommen [21] et du modèle stoechiométrique.

x	Q^0	Q^1	Q^2	Q^3	Q^4	$\frac{n_{OP}}{n_O}$	Smets et Lommen	Modèle stoechiométrique
0,7	20	55,3	24,7	0	0	0,12	0,19	"< 0"
0,6	7,2	42,8	35,6	14,4	0	0,22	0,28	0,14
0,5	0	12,8	51,1	30,1	5,9	0,38	0,4	0,33
0,4	0	0	41,3	48,1	10,6	0,50	0,57	0,5
0,3	0	0	20,2	53,2	26,6	0,63	0,66	0,65

Ces travaux ont été, plus récemment, confirmés par Nesbitt et Dalby [31, 32], qui grâce aux progrès techniques ont obtenu des spectres XPS bien mieux résolus. Ils ont étudié des verres contenant entre 50 et 67 mol% d'oxyde de plomb et ont également tenu compte de données issues de la littérature provenant de différentes techniques (RMN ^{29}Si [25], XPS O1s [21]). Ils ont ainsi mis en évidence que le modèle stoechiométrique, c'est à dire la formation de deux moles de NBO par mole de PbO (réaction acido-basique totale), ne permet pas de rendre compte de l'évolution du nombre des OP, ONP et Pb-O-Pb (oxygènes uniquement liés aux ions métalliques, ici Pb^{2+}) avec le taux d'oxyde de plomb. Ainsi, ils proposent un modèle thermodynamique rendant compte de l'existence simultanée dans le verre (et le liquide) d'un réseau tridimensionnel silicaté (SiO_2), d'un réseau plombifère (PbO), de monomères SiO_4^{4-} (Pb_2SiO_4) et d'anneaux trimériques $Si_3O_9^{6-}$ (ramenés à des unités SiO_3^{2-} et décrits par $PbSiO_3$) (Eq. 5.1.6). Les valeurs des constantes d'équilibre envisagées sont ajustées pour correspondre au mieux aux données (Fig. 5.9).



Nature de la liaison Pb-O Nous avons vu plus haut qu'il existait un grand nombre de théories différentes pour prévoir le rôle structural d'un ion donné au sein d'un verre d'oxydes. Les premières, décrites par Goldschmidt et Zachariasen, passant par le calcul du rapport des rayons ioniques, sont basées sur des notions d'empilement. À partir de 1946, on utilise des critères davantage basés sur la nature et la force de la liaison, tels que le calcul de taux d'ionicité ou de force de champ. Ceci semble aujourd'hui bien naturel ; une liaison très covalente, telle que Si-O, est caractéristique d'un bon formateur de réseau, à l'inverse une liaison très ionique, telle que Na-O, est caractéristique d'un modificateur de réseau. Dans le cas d'une liaison ionique, la force de champ peut également aider à classer la "force" du modificateur. Aussi, certains se sont attachés à décrire, principalement grâce à la spectroscopie de photo-électrons (XPS), la nature des liaisons Si-O et Pb-O dans un silicate de plomb, en fonction du taux de PbO.

Smets et Lommen [21] ont montré, pour des verres renfermant de 30 à 70 mol% d'oxyde de plomb, que la largeur à mi-hauteur de la bande caractéristique de la transition XPS $Pb4f_{7/2}$ n'est pas affectée par l'augmentation du taux d'oxyde de plomb, mais que la largeur de la transition O1s

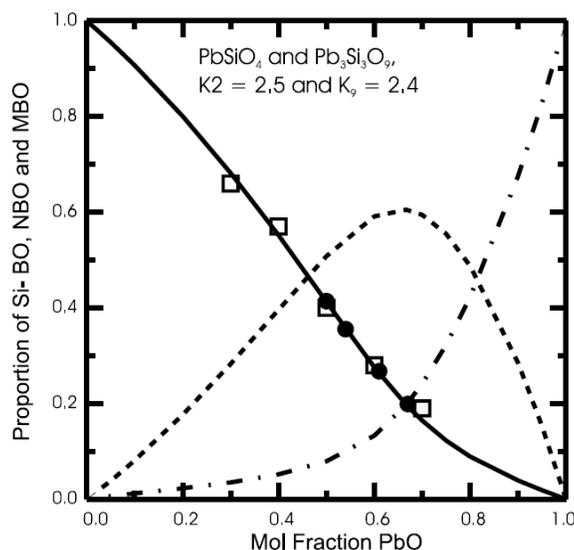


FIGURE 5.9 – Comparaison des proportions d’OP mesurés par Dalby et al (ronds noirs) et par Smets et Lommen (carrés blancs). Les courbes de tendance sont issues du modèle thermodynamique et rendent compte du nombre de OP (trait plein), ONP (en pointillé), et Pb-O-Pb (tirets) [32].

diminue avec le taux d’oxyde de plomb, à la fois dans les verres et dans les cristaux. Ceci est dû à une diminution de la différence d’énergie de liaison entre NBO et BO, qui indique que les densités électroniques des NBO et des BO se rapprochent lorsqu’on augmente le taux d’oxyde de plomb.

Sorokina et al. [33] ont analysé par XPS des verres contenant entre 30 et 67 mol% d’oxyde de plomb. Ils ont montré que la position des transitions XPS Pb4f, Si2p et O1s évolue avec le taux d’oxyde de plomb dans le verre. L’énergie de liaison de la transition Pb4f dans le verre est plus élevée que dans le monoxyde de plomb PbO, indiquant une densité électronique plus faible sur le plomb, et donc une liaison Pb-O plus ionique dans le verre que dans le cristal. Lorsqu’on ajoute de l’oxyde de plomb dans le verre, la transition se décale vers les faibles énergies de liaison, indiquant que la liaison Pb-O devient de plus en plus covalente. Comme Smets et Lommen [21], Sorokina et al. constatent un rapprochement énergétique entre les ONP et les OP, dû à une diminution de l’énergie de liaison des OP. Ils attribuent cela, à une augmentation de la proportion de liaisons Si-O-Pb, au détriment de liaisons Si-O-Si. La liaison Pb-O étant plus ionique que la liaison Si-O, les densités électroniques du silicium et des oxygènes pontant augmentent. Ce qui est corroboré par un décalage de la transition Si2p vers les basses énergies de liaison.

Wang and Zhang [34] ont étudié des verres avec des teneurs en oxyde de plomb entre 15 et 70 mol% par XPS (Fi. 5.10). Ils ont ainsi mis en évidence, là encore, une décroissance de l’énergie de liaison des transitions XPS Pb4f_{7/2}, Si2p et O1s avec le taux d’oxyde de plomb, due à une augmentation de leur densité électronique respective. Cette augmentation de densité électronique sur Pb²⁺ est due à une augmentation continue de la covalence de la liaison Pb-O, l’oxygène "tirant" moins la densité électronique vers lui, celle du plomb augmente. Dans le cas du silicium et de l’oxygène, cela est dû à l’augmentation du nombre d’atomes d’oxygène non-pontant, du fait de l’ajout d’oxyde de plomb. En effet, lorsque la valeur de n d’une espèce Qⁿ diminue, par ajout d’oxyde de plomb, la densité électronique sur l’unité SiO₄⁽⁴⁻ⁿ⁾⁻ augmente et est répartie sur tous

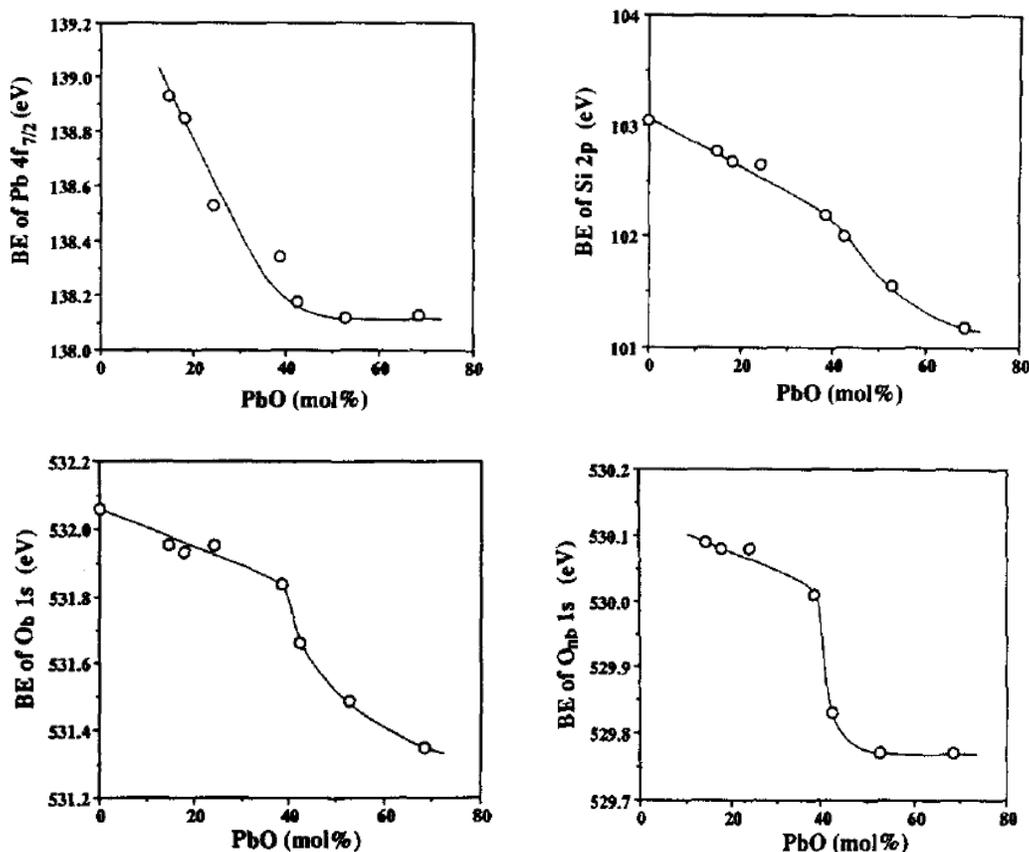


FIGURE 5.10 – Évolution de l'énergie de liaison (BE = binding energy) des transitions XPS $\text{Pb}4f_{7/2}$, $\text{Si}2p$, $\text{O}1s$ et $\text{NBO}1s$ avec le taux d'oxyde de plomb dans les verres de silicate de plomb [34].

les atomes qui la constituent, ainsi la densité électronique de tous les atomes (Si, O) augmente avec le taux d'oxyde de plomb. Wang et Zhang constatent également une rupture des évolutions des énergies de liaison à 40 mol% PbO (Fig. 5.10) : pour des teneurs inférieures, l'énergie de liaison du plomb des trois atomes décroît lentement, puis pour des teneurs supérieures, elle se met à décroître fortement, sauf pour le plomb, dont l'énergie de liaison est quasiment constante à partir de 40 mol% PbO. Les auteurs attribuent cette rupture au passage d'un état où le réseau silicaté est complètement maintenu avec une distribution des atomes de Pb^{2+} proches de celles des ions alcalins dans les verres de silicates alcalins, à un état où le réseau silicaté est sérieusement endommagé, et où le principal formateur de réseau est PbO, avec notamment l'apparition de liaisons Pb-O-Pb. Dès lors, l'énergie de liaison de la transition $\text{Pb}4f_{7/2}$ dans le verre est très proche de celle dans l'oxyde de plomb.

Dalby et al. [32] ont étudié par XPS quatre verres binaires contenant entre 50 et 67 mol% d'oxyde de plomb. Ils observent les mêmes tendances que les auteurs précédents, à savoir : une augmentation de la densité électronique sur tous les atomes lorsqu'on augmente le taux d'oxyde de plomb. La même explication est donnée par les auteurs : la densité électronique augmente sur le plomb à cause de l'augmentation de la covalence de la liaison Pb-O, et le nombre de NBO augmentant, les tétraèdres SiO_4 sont de plus en plus chargés et la densité des atomes d'oxygène et

du silicium augmentent.

Environnement du plomb : coordinence et symétrie La nature de la liaison Pb-O évoluant avec le taux d'oxyde de plomb, d'une liaison plutôt ionique à faible taux de PbO vers une liaison plus covalente à fort taux de PbO, on s'attend à une évolution de la coordinence de l'ion Pb^{2+} , avec une réduction de la coordinence lorsqu'on augmente le taux d'oxyde de plomb.

Afin d'obtenir des informations sur l'environnement du plomb au sein des verres de silicate de plomb, Hosono et al. [35] ont utilisé la RPE de l'ion Pb^{3+} formé par irradiation γ de différents verres contenant de l'oxyde de plomb (30 - 70 mol% PbO). Lors de l'irradiation par des rayons γ , un ion Pb^{2+} ($6s^2$) piège un trou positif pour former une espèce paramagnétique Pb^{3+} ($6s^1$) sans modification de la géométrie du site. Le caractère $6s$ de l'orbitale occupée par l'électron non apparié de l'espèce paramagnétique peut alors être déduit du tenseur g mesuré par RPE. Un caractère $6s$ prononcé est révélateur d'un environnement sphérique, typiquement rencontré dans les composés à fort caractère ionique, tandis qu'un faible caractère $6s$ est la signature d'une hybridation s-p importante, caractéristique d'un composé plutôt iono-covalent. Hosono et al. ont ainsi montré que, dans les verres de silicates de plomb, l'ion Pb^{3+} avait toujours un caractère $6s$ faible, indiquant un fort caractère iono-covalent et donc plutôt une configuration trigonale ou tétraédrique autour du Pb^{2+} .

Takaishi et al. [27] ont synthétisé des verres binaires $xPbO \cdot (100-x)SiO_2$ ($x=90, 67, 50, 33, 25$). Ils les ont caractérisé par diffusion des rayons X (XRD) et diffusion des neutrons (NRD). Pour les deux techniques, on calcule la transformée de Fourier du signal : on obtient la fonction de distribution radiale (RDF) qui nous renseigne sur les coordinences et les distances interatomiques dans le verre. La diffusion des rayons X (Fig. 5.11) est largement dominée par le plomb en raison de son numéro atomique bien plus élevé que ceux des autres espèces présentes (Si et O), on obtient donc essentiellement des informations sur les corrélations Pb-O et Pb-Pb. En revanche, on voit bien toutes les corrélations en diffusion de neutrons, notamment celles associées aux liaisons Si-O et les O-O (Fig. 5.11), car dans le cas de la diffusion de neutrons, le plomb ne se distingue pas des autres atomes. Pour la diffusion des rayons X, Takaishi et al. ont déconvolué les pics Pb-O et Pb-Pb. À basse teneur en PbO ($x=25, 33$), ils trouvent deux distances Pb-O (2,40 Å et 2,80 Å) avec une coordinence de 6 (3+3) pour le plomb. À 50 mol% PbO, ils trouvent une coordinence de 3 pour la distance 2,4 Å et une coordinence de 1,2 pour la distance 2,8 Å. Pour les hautes teneurs en PbO ($x = 67, 90$), seule la distance la plus courte demeure (2,33 Å) avec une coordinence de ~ 3 . Quelque soit la teneur en PbO, la distance Pb-Pb est relativement faible ($\sim 3,85$ Å) ; les auteurs n'ont pu établir la coordinence Pb-Pb que pour les hautes teneurs en PbO, qui est de ~ 6 . La contribution Pb-O a été également déterminée par déconvolution de la RDF issue des données de NRD : les résultats sont sensiblement identiques. À partir de ces données, ils proposent une structure composée de dimères de pyramides PbO_3 connectées deux à deux par les arêtes (Fig. 5.12). Cette coordinence est rencontrée dans l'alamosite et dans l'orthosilicate mais n'est pas majoritaire (Fig. 5.3).

Rybicki et al. [36] ont synthétisé des verres binaires $xPbO \cdot (100-x)SiO_2$ ($x = 30, 50, 70$) pour les étudier par spectroscopie EXAFS ("*Extended X-ray Absorption Fine Structure*") au seuil L_{III} du plomb. Pour interpréter ces données, ils ont également mené des calculs de dynamique moléculaire (MD) pour dix verres ($x = 10 - 90$). Ils obtiennent ainsi une description structurale très fine sur l'ensemble du domaine de composition. Les spectres EXAFS calculés à partir des résultats de dynamique moléculaire sont en bon accord avec les spectres expérimentaux pour les trois verres concernés, il n'en demeure pas moins une incertitude sur la réalité physique que représente ces

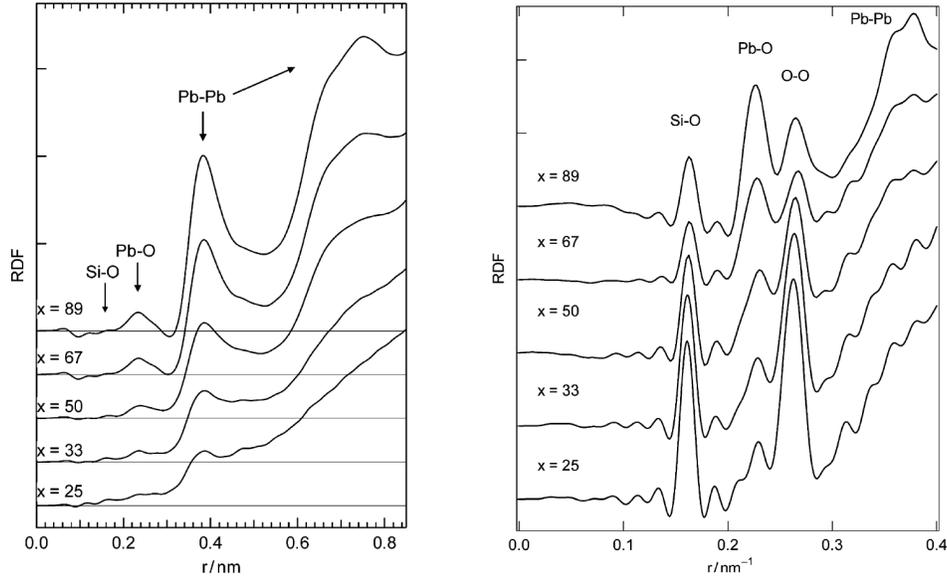


FIGURE 5.11 – Fonctions de distribution radiale calculées par Takaishi et al. à partir de données obtenues par diffusion des rayons X à gauche et par diffusion des neutrons à droite [27].

TABLE 5.5 – Description de la première sphère de coordination du plomb dans les verres binaires $x\text{PbO} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ en fonction de la composition. Valeurs tirés des modèles structuraux obtenus par MD par Rybicki et al. ; R représente la distance moyenne Pb-O, et N la coordinence moyenne. Les valeurs en gras ont été confrontés à des mesures expérimentales EXAFS au seuil L_{III} du plomb et montrent un bon accord [36].

x	10	20	33	50	67	80	90	100
R	2,47	2,41	2,39	2,39	2,38	2,35	2,35	2,32
N	3,6	3,7	3,9	4,0	4,3	4,2	4,3	4,0

modèles structuraux. Les auteurs pointent notamment l'insuffisance de leur modèle pour rendre compte de l'interaction Pb-O. En particulier, à faible teneur en PbO ($x = 10, 20$), les modèles structuraux présentés sont constitués d'environ 15% de PbO_3 avec un angle O-Pb-O de 120° donc en géométrie triangulaire. Ceci semble peu probable, à cause du doublet non liant du plomb : on s'attend plutôt à une géométrie de type AX_3E . Néanmoins, si l'on ne sur-interprète pas ces modèles, en restant dans le domaine des informations que l'on peut déduire d'un spectre EXAFS, puisqu'il s'agit du seul rétro-contrôle expérimental effectué, la démarche des auteurs semble tout à fait solide. Ils obtiennent une coordinence moyenne qui évolue de 3,6 ($x = 10$) à 4,3 ($x=0,67$ et 0,9) et une distance moyenne entre 2,47 ($x = 10$) et 2,32 Å ($x = 100$) (table 5.5). Ces coordinences se rencontrent également dans les structures cristallines présentées plus haut avec des distances Pb-O similaires.

Fayon et al. [37] ont étudié trois verres contenant 31, 50,5 et 66 mol% PbO. Ils proposent à partir d'analyses EXAFS au seuil L_{III} et RMN ^{207}Pb un environnement du plomb basé sur les formes cristallines correspondantes ($\text{PbSiO}_3, \text{Pb}_2\text{SiO}_4$) : une coordinence de 2 pour une distance Pb-O courte de 2,22 Å et une coordinence 1,7-1,95 pour une distance plus grande de 2,4 Å. On

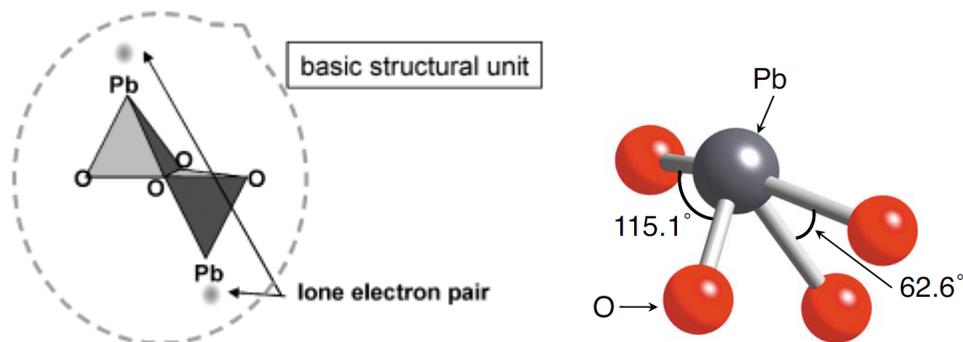


FIGURE 5.12 – Environnements proches du plomb dans les verres de silicates de plomb proposés par Takaishi et al. (à gauche)[27] et par Kohara et al. (à droite)[30] pour des verres binaires $x\text{PbO} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$.

aurait donc une coordination totale de 4 autour des ions Pb^{2+} qui formeraient avec l'oxygène des bipyramides à base triangulaire dont le plomb occupe une position basale proches de celles du massicot.

Kohara et al. [30] proposent un environnement proche du plomb similaire à partir de l'étude de quatre verres contenant 0, 34, 50 et 65 mol% PbO par XRD et NRD. Pour soutenir leurs interprétations, les auteurs ont utilisé la méthode Monte Carlo inverse (RMC). Ils obtiennent une sphère de coordination du plomb quasi identique pour les trois verres : 2,3-2,8 atomes d'oxygène proches à $\sim 2,3 \text{ \AA}$ et 1,3-1,7 atomes d'oxygène plus éloignés à $\sim 2,7 \text{ \AA}$. À partir des simulations RMC, les auteurs analysent la distribution angulaire des liaisons O-Pb-O : deux valeurs d'angle (60° et 110°) sont retenues comme étant les plus probables. Ils fournissent une représentation du polyèdre PbO_4 issue de leurs simulations qui est présentée ici figure 5.12, qui correspond bien aux Pb^{2+} tétracoordinés rencontrés dans l'orthosilicate, mais avec des angles plus petits dans le verre que dans l'orthosilicate cristallin.

Connectivité des polyèdres du plomb Les données décrites dans les paragraphes précédents montrent à la fois une distribution des espèces Q^n avec des valeurs de n globalement plus élevées que dans les verres de silicates alcalins et des distances Pb-Pb relativement courtes qui impliquent l'émergence de connections entre les polyèdres du plomb.

Afin d'étudier la connectivité des polyèdres, Lee et Kim [38] ont utilisé la RMN ^{17}O sur trois verres binaires enrichis en ^{17}O à haute teneur en PbO (71, 67 et 60 mol% PbO). Cette technique est particulièrement bien adaptée à l'étude des verres, car elle est très sensible à l'environnement de l'atome étudié, ici l'oxygène. Elle permet de surcroît une analyse quantitative des différents environnements de l'atome considéré. Les auteurs mettent ainsi en évidence la présence de trois environnements distincts de l'oxygène, dont les contributions sont parfaitement résolues (Fig. 5.13). L'attribution du pic à ~ 40 ppm aux liaisons Si-O-Si est évidente compte tenu des travaux antérieurs sur la RMN ^{17}O des verres, mais pour attribuer les deux autres pics à ~ 130 et 260 ppm, les auteurs ont eu recours à des références cristallines :

- BaPbO_3 : $^{[6]}\text{Pb}-^{[2]}\text{O}-^{[6]}\text{Pb}$ $\delta_{iso}(^{17}\text{O}) = 300\text{-}350$ ppm et $C_q \sim 7$ MHz (liaison des octaèdres par les sommets).
- PbO litharge : $^{[4]}\text{Pb}-^{[4]}\text{O}-^{[4]}\text{Pb}$ $\delta_{iso}(^{17}\text{O}) = 294$ ppm et $C_q \sim 0.9$ MHz (liaison des tétraèdres par les arêtes (Fig. 5.2)).
- $\text{Pb}_4\text{O}(\text{OtBu})_6$: coordination de 3 pour l'oxygène et coexistence des coordinences 6 et 3 pour

le plomb $\delta_{iso}(^{17}\text{O}) = 200\text{-}230$ ppm.

Ainsi, le pic vers 260 ppm peut être attribué à la liaison Pb-O-Pb, et le pic intense central vers 130 ppm à la liaison Pb-O-Si (Fig. 5.13). De plus, la position et la largeur des pics sont non seulement sensibles à la nature mais aussi à la coordinence des atomes constitutifs de la liaison. Lee et Kim ont donc conclu de leurs résultats que, pour la liaison Pb-O-Pb, l'oxygène et le plomb ont des coordinences variables dans leurs verres, la plupart de trois ou de quatre pour les deux atomes, voire une faible quantité de coordinence deux pour l'oxygène. Pour la liaison Pb-O-Si, de la même manière, la coordinence du plomb est de trois ou de quatre, tandis que celle de l'oxygène varie de deux à quatre, celle du silicium étant toujours égale à quatre [38]. Les auteurs n'imputent la variation du pic à 30 ppm qu'à une diminution du nombre de liaison $^{[4]}\text{Si}\text{-}^{[2]}\text{O}\text{-}^{[4]}\text{Si}$, mais pas à un changement de coordinence, en particulier de l'oxygène. Ici la possibilité d'atomes d'oxygène pontant entrant dans la sphère de coordination du plomb n'est donc pas discutée. Cependant, les expériences triple quanta, montre un effet de la teneur en plomb sur la liaison Si-O-Si (Fig. 5.13) : le couplage quadripolaire C_q ($\sim 4,3$ MHz) diminue légèrement avec la teneur en PbO, signe que l'angle Si-O-Si augmente légèrement. À l'inverse, le déplacement chimique δ_{iso} augmente légèrement avec la teneur en plomb, ce qui indique un raccourcissement de la liaison Si-OP. Les atomes d'oxygène engagés dans les liaisons Pb-O-Si et Pb-O-Pb, ont des couplages quadripolaires constants de 2,9 et 3,0 MHz respectivement. Le déplacement chimique de l'oxygène Pb-O-Pb diminue fortement avec la teneur en plomb, ce qui indique un fort allongement de la liaison Pb-O-Pb. Enfin, la quantité de chaque environnement de l'oxygène a été calculé : le taux de Pb-O-Si est de $\sim 72\text{-}73\%$ et ne varie pas avec la teneur en plomb, tandis que le taux de Pb-O-Pb augmente de 6.7% à 18.9% au dépend de celui de Si-O-Si [38].

Angeli et al. ont synthétisé trois verres de silicates de plomb alcalins contenant $\sim 10\text{-}11$ mol% K_2O et 8, 28 et 50 mol% PbO enrichis en ^{17}O . Seul l'échantillon à 50 mol% PbO présentait des liaisons Pb-O-Pb [39].

Conclusion quant à la structure des verres de silicates de plomb Nous allons maintenant essayer de donner une description générale des verres de silicates de plomb, en nous basant sur les données de la littérature qui nous semblent être les plus pertinentes.

1. Sur la question de la caractérisation du réseau silicaté dans les silicates de plomb, on pourra retenir que les verres binaires suivent assez bien le modèle stoechiométrique jusqu'à 50 mol% PbO mais en dévient à des teneurs supérieures en oxyde de plomb, comme c'est le cas des structures cristallines de ce système, en particulier l'orthosilicate de plomb cristallisé Pb_2SiO_4 (66 mol% PbO) dont on attend, par le modèle stoechiométrique, qu'il soit essentiellement constitué de tétraèdres SiO_4 isolés les uns des autres, est en fait constitué d'anneaux à quatre unités $Q^2 \text{Si}_4\text{O}_{12}$. Toutefois, il apparaît également que ces verres riches en plomb (≤ 50 mol% PbO) sont plus dépolymérisés que les phases cristallines correspondantes.
2. Quant à la nature des liaisons X-O, les données de la littérature, essentiellement obtenues par XPS, sont unanimes : la densité électronique de tous les atomes du verre augmentent avec le taux d'oxyde de plomb. Il apparaît que la liaison Pb-O, plus ionique dans le verre que dans les formes cristallines de monoxyde de plomb, devient cependant d'autant plus covalente qu'on ajoute de l'oxyde de plomb, jusqu'à atteindre une valeur proche de celle de l'oxyde cristallin. Conséquemment à l'addition de PbO dans le verre, la valeur de n des espèces Q^n diminue, et la charge des tétraèdres $\text{SiO}_4^{(4-n)-}$ augmente. Cette charge est répartie sur les

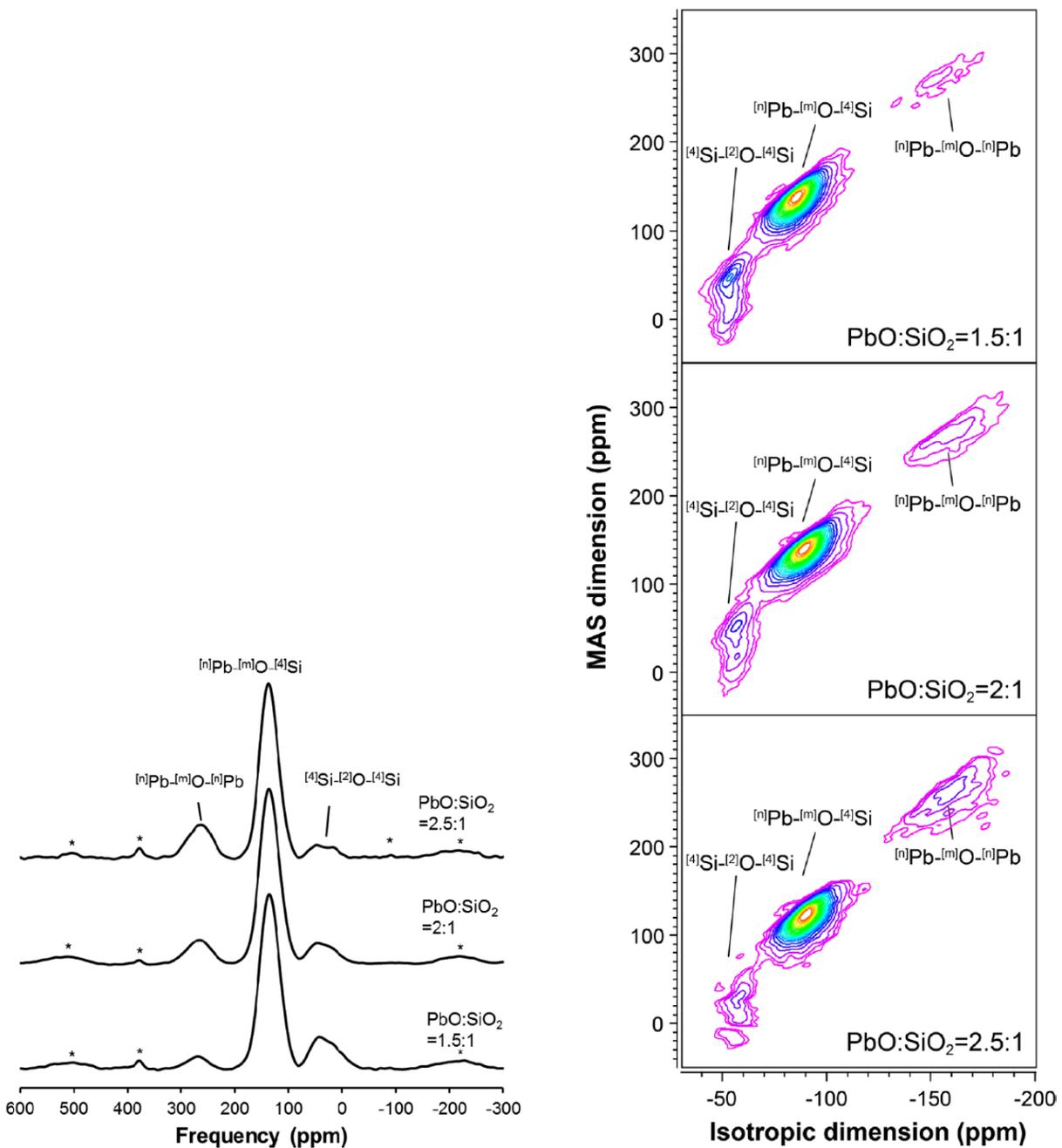


FIGURE 5.13 – Spectres RMN ^{17}O MAS (à gauche) et 3QMAS (à droite) pour des verres de silicates de plomb avec des teneurs en PbO différentes. Les pics marqués par des astérisques sont des bandes de rotation. [38]

différents atomes du tétraèdre ce qui conduit à l'augmentation de la densité électronique sur tous les atomes. Ces données confirment le changement de comportement du plomb dans le verre, passant progressivement d'un simple modificateur à un formateur de réseau, au fur et à mesure que la covalence de la liaison Pb-O augmente. Wang et Zang [34] sont les seuls à avoir tracé l'évolution des énergies de liaisons électroniques en fonction du taux d'oxyde de plomb dans le verre (Fig. 5.10), ils sont donc les seuls à observer un changement de comportement à 40 mol% PbO, attribué à la disparition d'un réseau tridimensionnel silicaté et à l'apparition d'un réseau plombifère.

3. L'environnement de l'ion Pb^{2+} n'est pas une question facile à résoudre. Néanmoins, les données de la littérature semblent converger vers des polyèdres de faible coordinence ressemblant à ceux observés dans le massicot, l'alamosite ou l'orthosilicate de plomb cristallin. Ils sont constitués de trois ou quatre atomes d'oxygène positionnés anisotropiquement autour du plomb et d'un doublet non liant. La quantité de PbO_3 diminue au profit des PbO_4 lorsque le taux d'oxyde de plomb augmente. Les distances Pb-O mesurées dans les verres sont très proches de celles mesurées dans les formes cristallines, avec en général pour tous les polyèdres : deux liaisons courtes ($\sim 2,2 \text{ \AA}$) et une ou deux liaisons plus longues ($\sim 2,5-2,7 \text{ \AA}$). Les valeurs d'angles proposées par Kohara et al. [30] montrent un polyèdre plus resserré que dans le cas du massicot, ceci est cohérent avec les données de XPS : la liaison étant plus ionique dans le verre que dans le massicot, la densité électronique est plus grande sur les atomes d'oxygène autour du plomb, la répulsion est donc plus forte avec le doublet non liant du plomb.
4. Enfin, sur la question de la liaison Pb-O-Pb, seule la RMN ^{17}O permet de réellement "voir" ce type d'oxygène, mais la synthèse de verres isotopiquement enrichis étant onéreuse, les auteurs qui se sont penchés sur la question ne présentent que peu de compositions. Il apparaît que cette liaison est présente aux fortes teneurs en oxyde de plomb, à partir de 50 mol%, et absente aux faibles teneurs, tout au moins dans les limites de détection de la RMN. Mais il est difficile de définir un seuil seulement à partir des données de RMN, puisqu'à notre connaissance, seulement deux verres avec des teneurs en oxyde de plomb inférieures à 50 mol% ont été étudiés. Il est tentant, pour concilier les données XPS et RMN, de considérer un seuil vers de 40mol% PbO, à partir duquel la quantité d'atomes d'oxygène impliqués dans des liaisons Pb-O-Pb devient significative.

Alderman et al. [14] proposent une description structurale convaincante des verres de silicates de plomb. Ils ont préparé sept verres contenant entre 0 et 80 mol% d'oxyde de plomb, qu'ils ont caractérisé par XRD et NRD. Pour appuyer l'analyse de ces spectroscopies, ils ont utilisé un affinement structural en introduisant des potentiels empiriques (EPSR). Leur modélisation a été optimisée par l'introduction d'une contrainte sur la distance Si-Si, et en considérant les atomes de plomb comme des dipôles pour mieux rendre compte de la stéréochimie particulière des sites Pb^{2+} induite par le doublet non liant du plomb. Ils constatent tout d'abord, comme dans les cristaux, une augmentation de la distance moyenne Si-O imputée à l'évolution de la deuxième sphère de coordination du silicium, et plus particulièrement à l'augmentation du nombre moyen d'ions Pb^{2+} autour des NBO à basse teneur en PbO (en dessous de 67 mol% PbO) puis à l'augmentation du nombre d'espèces Q^1 à haute teneur, qui sont caractérisées par des angles Si-O-Si plus grand que ceux trouvés dans les anneaux silicates, plus contraints, plus courants dans les verres très polymérisés. Les angles Si-O-Si plus grands conduisant à des distances Si-(OP) plus grandes. De plus, à haute teneur en oxyde de plomb, des ions Pb^{2+} rentrent dans la sphère de coordinence

des BO, ce qui a également pour effet d'augmenter la longueur de la liaison Si-(OP). Les auteurs constatent une légère évolution de l'environnement du plomb entre 35 et 80 mol% PbO : les distances Pb-O courtes ($\leq 2,7 \text{ \AA}$) tendent à devenir plus courtes et à devenir plus nombreuses autour de Pb^{2+} pour atteindre quatre ; inversement le nombre de distances Pb-O longues (entre 2,7 et 3,27 \AA) tend à diminuer. L'environnement des ions Pb^{2+} tendrait donc à évoluer vers celui de la litharge (Fig. 5.3 - à gauche) lorsqu'on augmente le taux d'oxyde de plomb, et donc lorsqu'on diminue le nombre de silicium dans la seconde sphère de coordination du plomb. Conséquemment, l'environnement de l'oxygène évolue fortement avec le taux d'oxyde de plomb passant d'un environnement OSi_2 vers un environnement de plus en plus riche en plomb au fur et à mesure de l'addition d'oxyde de plomb, pour tendre vers un environnement OPb_4 en moyenne, comme cela a été constaté dans les cristaux (Fig. 5.5). Cela se traduit par la présence, dans tous les verres, de polyèdres PbO_m en contact par arrêtes, ce qui permet effectivement d'avoir plusieurs ions Pb^{2+} compensant un ONP donné, et d'avoir plus de deux ONP autour d'un atome de plomb, comme c'est le cas dans les cristaux. Enfin une conclusion importante de ces travaux, est la mise en évidence de la formation de zones lacunaires dans les verres riches en oxyde de plomb, dues à l'organisation des doublets non-liants des ions Pb^{2+} (Fig. 5.14). Cette organisation des doublets non-liants du plomb est rencontrée dans les silicates de plomb cristallisés riches en plomb comme $Pb_{11}Si_3O_{17}$ (Fig. 5.4 - à droite), la litharge et le massicot (Fig. 5.2) qui forment des canaux au sein de la structure cristalline. Ces zones lacunaires ne sont pas présentes dans le verre à faible teneur en oxyde de plomb (Fig. 5.15) dont la structure est plus proche de celle de l'alamosite (Fig. 5.3 - à gauche).

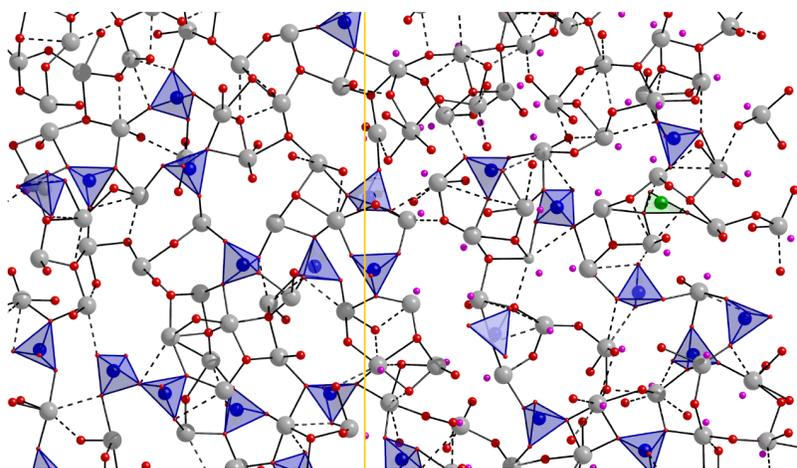


FIGURE 5.14 – Modèle structural obtenu par EPSR, proposé par Alderman et al. [14], pour un verre riche en plomb ($80PbO \cdot 20SiO_2$). Les tétraèdres silicatés sont représentés en bleu, les atomes de plomb par des grosses sphères grises, et les atomes d'oxygène par des petites sphères rouges. Les liaisons Pb-O de longueur inférieure à 2,7 \AA sont en traits pleins, celles comprises entre 2,7 et 3,27 \AA sont en pointillés. À gauche de la séparation verticale, les doublets non liants des ions Pb^{2+} sont omis ; à droite, ils sont représentés par des petites sphères roses. Le triangle vert est un défaut SiO_3 provenant du calcul.

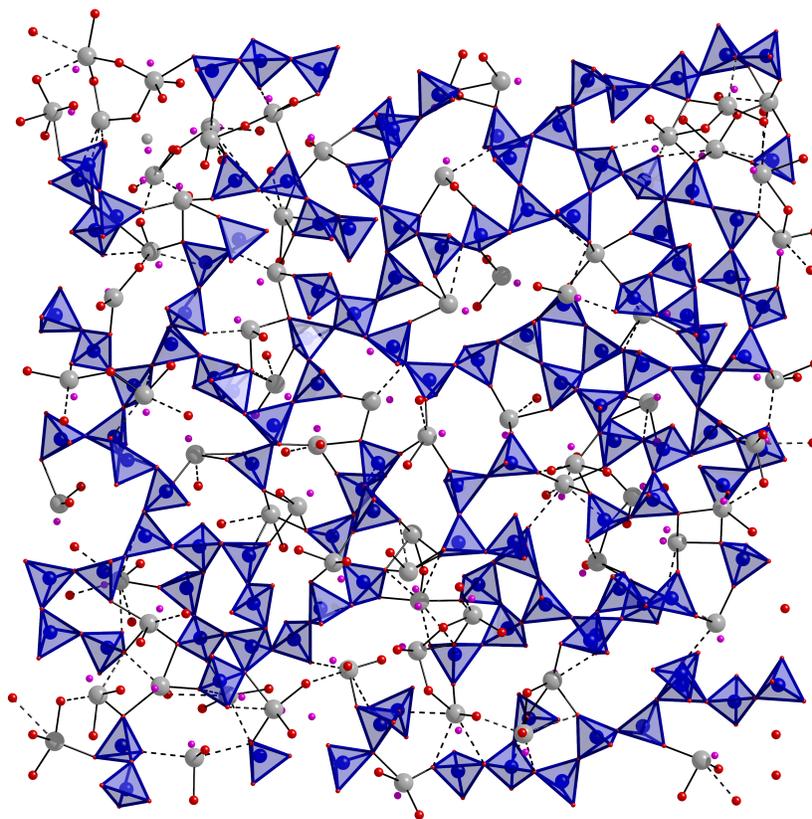


FIGURE 5.15 – Modèle structural obtenu par EPSR, proposé par Alderman et al. [14], pour un verre pauvre en plomb ($35\text{PbO} \cdot 65\text{SiO}_2$). Les tétraèdres silicatés sont représentés en bleu, les atomes de plomb par des grosses sphères grises, et les atomes d'oxygène par des petites sphères rouges. Les liaisons Pb-O de longueur inférieure à $2,7\text{ \AA}$ sont en traits pleins, celles comprises entre $2,7$ et $3,27\text{ \AA}$ sont en pointillés. Les doublets non liants des ions Pb^{2+} sont représentés par des petites sphères roses.

5.1.3 Structures des aluminosilicates de plomb

Des études sur le système ternaire $\text{PbO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont permis d'établir un diagramme de phase (Fig. 3.5), en mettant en évidence un certain nombre de phases cristallines ternaires [40, 41]. Comme précédemment, dans le cas du binaires $\text{SiO}_2\text{-PbO}$ nous allons commencer par décrire l'agencement des atomes dans les phases cristallines, puis nous passerons ensuite aux informations disponibles dans la littérature sur la structure des verres d'aluminosilicates de plomb. Il n'existe toutefois que très peu de données structurales sur ce système, aussi bien pour les phases cristallines que pour les verres.

Des références cristallines

Feldspath de plomb Le feldspath de plomb ($\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 20% PbO - 40% Al_2O_3 - 40% SiO_2 (mol%)) est constitué d'unités SiO_4 isolées interconnectées par des tétraèdres AlO_4 , il s'agit donc d'un réseau aluminosilicaté entièrement polymérisé. Les tétraèdres forment des anneaux à huit tétraèdres de part et d'autre duquel se trouvent deux ions Pb^{2+} , distants de $4,15\text{ \AA}$, qui compensent les charges des unités AlO_4^- (Fig. 5.16). Dans cette structure, le plomb présente une coordinence

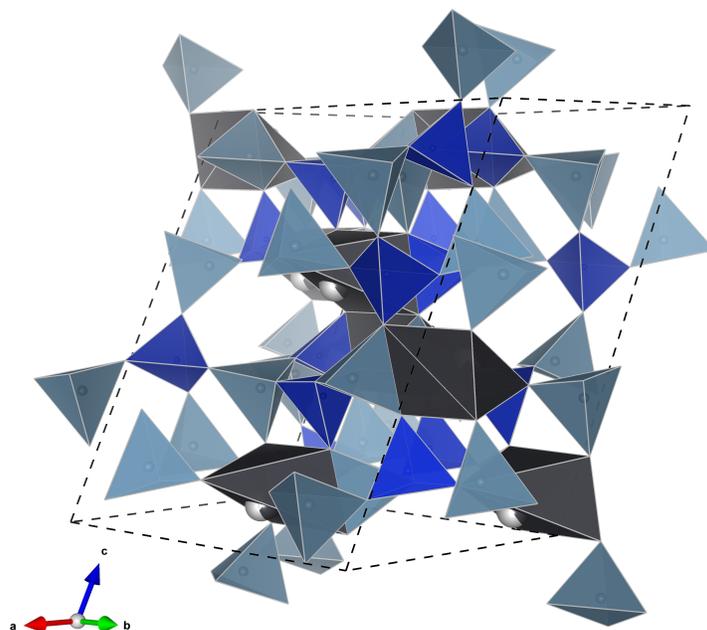


FIGURE 5.16 – Structure cristalline du feldspath de plomb $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Les tétraèdres SiO_4 sont en bleu foncé, les tétraèdres AlO_4 sont en bleu clairs et les polyèdres PbO_5 en noir reliés par les arêtes.

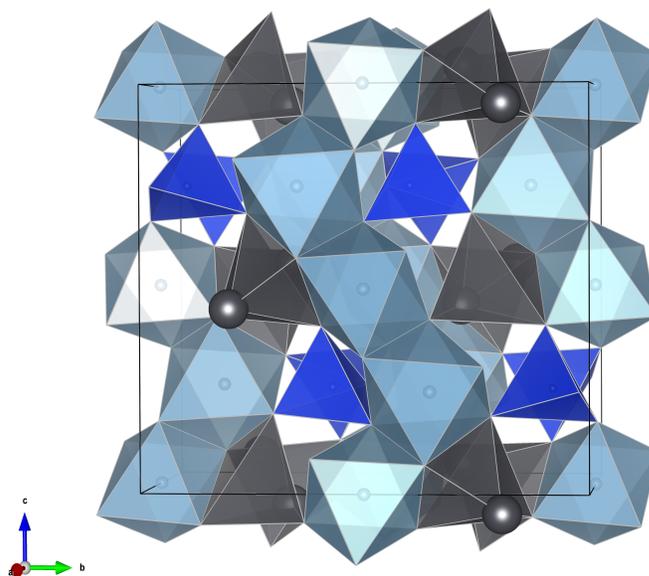


FIGURE 5.17 – Structure cristalline de la phase $\text{Pb}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ dérivé alumineux de la mélanotékite $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_9$. Les tétraèdres SiO_4 sont en bleu foncé, les octaèdres AlO_6 sont en bleu clairs et les polyèdres PbO_4 en noir, les boules noires représentent les atomes de plomb.

de cinq, avec un atome d'oxygène proche (2,42 Å) et quatre atomes d'oxygène plus distants (\sim 2,7 Å).

Pb₂Al₂Si₂O₉ Cet équivalent alumineux (33,3% PbO - 33,3% SiO₂ - 33% Al₂O₃) de la kentrolite Pb₂Mn₂Si₂O₉ et de la mélanotékite Pb₂Fe₂Si₂O₉, dont nous avons parlé dans le chapitre 3 relatif aux phases cristallines susceptibles de cristalliser dans les glaçures au plomb riches en fer, est constitué de chaînes d'octaèdres alumineux joints par les arrêtes et connectées les unes aux autres par des groupements Si₂O₇ et par des chaînes formées par des unités PbO₄ connectées par les sommets (Fig. 5.17). La première sphère de coordination du plomb est très anisotrope ; chaque distance Pb-O est de longueur différente : les distances les plus extrêmes (2,37 et 2,47 Å) correspondent à des atomes d'oxygène connectant le polyèdre PbO₄ à une unité Si₂O₇ et à un octaèdre alumineux, tandis que les deux distances intermédiaires (2,40 et 2,44 Å) correspondent à des atomes d'oxygène connectant deux unités PbO₄ et deux octaèdres alumineux [42]. Les atomes de plomb au sein d'une chaîne sont distants de 3,76 Å.

Structure vitreuse des alumino-silicates de plomb

À l'opposé des verres de silicates de plomb, il y a très peu d'études sur la structure des verres d'alumino-silicates de plomb dans la littérature. Nous allons donc décrire l'essentiel des données structurales sur les verres d'alumino-silicates binaires puis sur les verres d'alumino-silicates alcalins ou alcalino-terreux.

L'alumine est considérée comme étant un oxyde intermédiaire : l'aluminium, très proche chimiquement du silicium, forme des liaisons iono-covalentes avec l'oxygène et peut ainsi participer au réseau. L'alumine est souvent utilisée pour modifier les propriétés du verre, principalement, sa température de transition vitreuse, sa viscosité et bien sûr sa durabilité chimique. Néanmoins il n'est pas possible d'obtenir un verre d'alumine pure, tout le moins par des méthodes classiques de fusion-trempe. De plus, l'aluminium est trivalent, son insertion dans le réseau conduit donc à un déficit de charge positive qu'il est nécessaire de compenser pour la stabilité du verre. Ren et al. [43] proposent quelques arrangements structuraux qui permettent cette stabilisation selon les différentes coordinences de l'aluminium, à travers la mise en commun des atomes d'oxygène² (Fig. 5.18). En effet, à l'inverse du silicium qui est toujours dans un environnement tétraédrique, l'aluminium peut avoir une coordinence de quatre, cinq ou six. Dans des verres binaires d'alumino-silicate 0,5 Al₂O₃ · xSiO₂ (x=1-6), les auteurs ont montré par RMN ²⁷Al que les trois coordinences de l'aluminium sont présentes (Fig. 5.19) [43].

Lorsqu'on introduit des oxydes modificateurs, tels que les oxydes alcalins ou les alcalino-terreux, dans un verre d'alumino-silicates, ils se comportent en général comme des compensateurs de charge : au lieu de dépolymériser le réseau vitreux, ils s'associent à l'aluminium pour compenser le déficit de charge introduit par ce dernier. Ainsi, on obtient des verres très polymérisés, avec davantage de tétraèdres AlO₄ dispersés dans le réseau silicaté. En effet, la présence de cations à force de champ faible ou moyenne permet de compenser la charge négative du tétraèdre AlO₄⁻, qui n'est dès lors plus obligé de former les arrangements proposés par Ren et al. [43] (Fig. 5.18). Ainsi, selon la quantité de modificateur et d'alumine on aboutit à des structures variées : dans le domaine peralcalin,

2. Chaque ion oxygène O²⁻ possède deux charges négatives, dont une est déjà compensée par l'ion Si⁴⁺, il en reste donc une à compenser par l'aluminium. Lorsqu'un oxygène est partagé entre deux aluminium, sa charge l'est aussi, il compte donc pour une demie charge négative par aluminium.

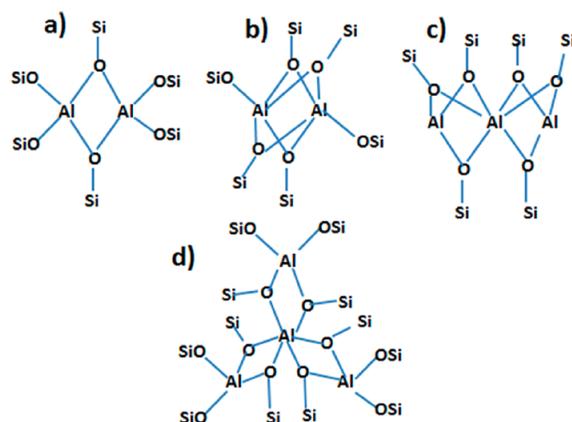


FIGURE 5.18 – Arrangements locaux possibles pour compenser le déficit de charge positive provoqué par l'insertion d'aluminium dans le réseau silicaté au sein du verre. (a) Dimère de tétraèdres AlO_4 liés par une arête (b) dimère AlO_5 (c) unité de répétition d'une chaîne d'octaèdres AlO_6 connectés par les faces (d) tétramère $Al^{3+}(AlO_4^-)_3$ avec un octaèdre central connecté par les arêtes à des tétraèdres [43].

le modificateur est en excès par rapport à l'alumine, tout l'aluminium peut donc se trouver en coordinence 4 et le réseau est partiellement dépolymérisé par l'excès d'oxyde modificateur ; dans le domaine peralumineux, l'alumine est en excès par rapport à la quantité de modificateur disponible, le réseau est très peu dépolymérisé et l'aluminium n'étant pas complètement compensé par le modificateur forme des espèces à haute coordinence suivent les arrangements présentés figure 5.18 pour compenser sa charge. Cependant tous les cations alcalins et alcalino-terreux ne sont pas équivalents et donc les verres résultant ne sont pas tous identiques au niveau structural. Par exemple, Lee et al. [44] ont comparé des verres d'alumino-silicates de sodium et de calcium. Il apparaît que la quantité de liaisons Al-O-Al est significativement plus élevée dans le cas du calcium que dans le cas du sodium : dans le cas du sodium (cation à faible force de champ) on a presque une distribution parfaite des aluminium au sein du réseau, tandis que dans le cas du calcium (cation à force de champ plus élevée), les tétraèdres AlO_4 ont tendance à se regrouper, ceci peut notamment avoir un effet sur la tendance d'un verre à cristalliser ou à dévitrifier. Les propriétés spectroscopiques peuvent également évoluer avec la nature du cation modificateur. Par exemple, Roy et al. [45] ont étudié par spectroscopie infrarouge des verres alumino-silicates alcalino-terreux et plombifères $xMO - xAl_2O_3 - (1-2x)SiO_2$, avec $0,05 \leq x \leq 0,275$ et $M = Mg, Ca, Sr, Ba, Pb$. On peut noter que l'aluminium doit être en coordinence 4, d'après la composition et qu'aucun NBO ne doit se former a priori. Ceci est vérifié par les auteurs, sauf pour les cas du magnésium et du calcium où les auteurs pensent qu'une quantité significative de NBO se forme dans le verre. Mais surtout, ils observent une diminution de la fréquence de la bande de vibration associée aux différentes espèces Q^n avec le taux d'alumine et ce d'autant plus que cation M^{2+} est gros, c'est à dire que sa force de champ est faible ($Mg < Ca < Sr < Pb < Ba$) (Fig. 5.20).

Plus récemment, deux études nous donnent des indices sur l'effet structural de l'alumine sur les silicates de plomb. En comparant l'impact de la variation de la teneur en oxyde de plomb dans des verres borosilicatés et alumino-borosilicatés $(xPbO \cdot \frac{1-x}{2}[(1-y)B_2O_3 \cdot yAl_2O_3] \cdot \frac{1-x}{2}SiO_2$ avec $x = 0,35; 0,5; 0,65$ et $y = 1, 0,5$ et 0), Sawvel et al. [46] ont montré par spectroscopie Raman et RMN ^{29}Si , ^{11}B , ^{207}Pb et ^{27}Al que la présence d'alumine exacerbe l'impact de l'oxyde de plomb sur le verre

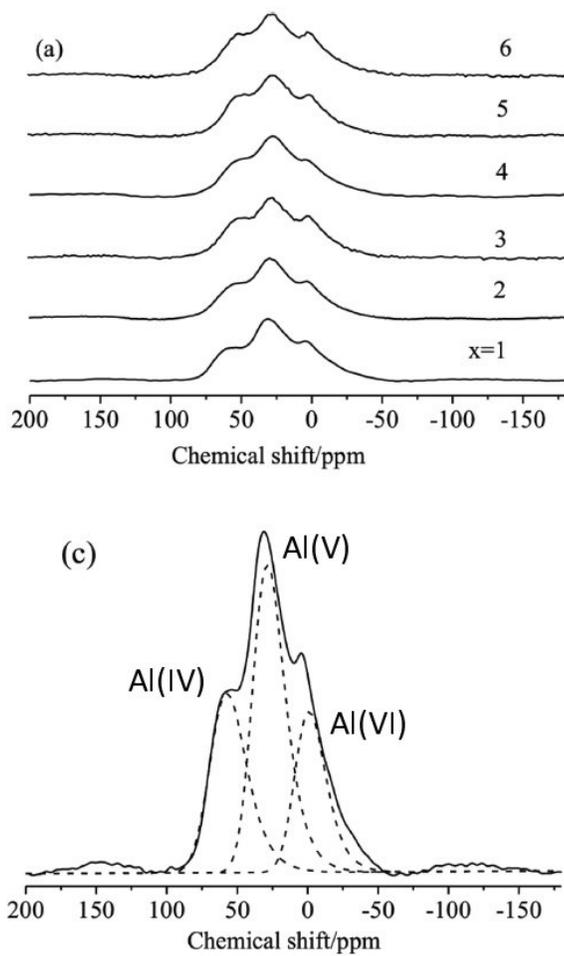


FIGURE 5.19 – (a) Spectres RMN ^{27}Al des différents verres $0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$ ($x=1-6$) étudiés par Ren et al. [43]
(c) déconvolution des spectres par trois contributions attribuées aux différentes coordinences de l'aluminium.

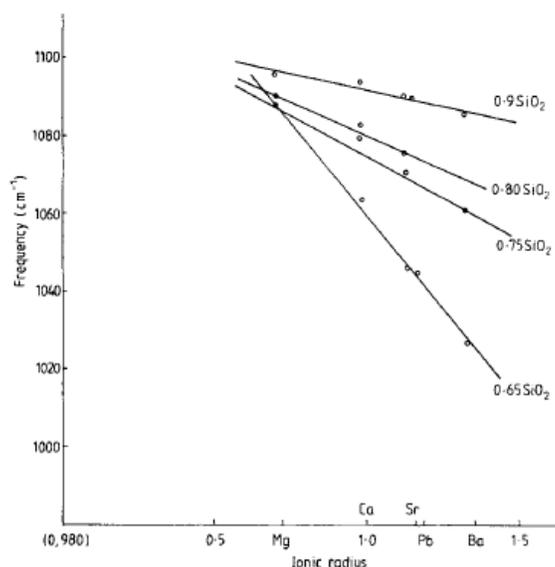


FIGURE 5.20 – Évolution des fréquences de vibration des espèces Q^n pour différentes compositions de verres aluminosilicates alcalino-terreux et plombifères en fonction du rayon ionique du cation modificateur [45].

borosilicaté. Ils observent, en effet, le déblindage de tous les atomes sondés lors de l'augmentation de la teneur en PbO , la diminution des espèces Q^3 au profit d'espèces de n inférieurs, et l'augmentation de la quantité d'unités BO_3 au détriment des unités BO_4 ; phénomènes qui sont donc encore plus manifestes dans le cas des verres aluminoborosilicatés. Enfin, Ben Kacem et al. [47] ont étudié la structure des verres d'aluminosilicate de plomb par spectroscopie Raman ainsi que leurs propriétés physiques (densité, viscosité, transition vitreuse) sur une large gamme de composition (Fig. 5.21) en substituant l'oxyde de plomb par l'alumine dans un verre contenant 50 mol% de silice (joint 50), ou en ajoutant $\mathbf{R}\text{PbO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ($\mathbf{R} = 1, 3$) à un verre de silice pure. Les auteurs observent une augmentation du volume molaire du verre lorsqu'on ajoute de l'alumine sur les joints 50 et $\mathbf{R} = 1$, et une diminution du volume molaire sur le joint $\mathbf{R}=3$, toutefois moins forte que dans le système binaire. La viscosité et les températures de transition vitreuse augmentent également par ajout d'alumine, sur tous les joints étudiés. Les auteurs concluent à une polymérisation plus importante lors d'ajout d'alumine dans la composition³. De plus, les auteurs constatent que les viscosités et températures de transition vitreuse dans les aluminosilicates de plomb sont plus faibles que celles des verres d'aluminosilicates de magnésium, calcium et sodium. Les auteurs en concluent qu'il doit exister un plus grand nombre de NBO dans les aluminosilicates de plomb que dans leurs équivalents alcalins ou alcalino-terreux.

Nous allons maintenant présenter les résultats obtenus au cours de notre étude de verres ternaires du système $\text{PbO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, et nous les discuterons à la lumière des données de la littérature présentées dans cette section et dans la précédente (système binaire).

3. Dans le cas du joint $\mathbf{R}=3$ l'addition de 3 moles d'oxyde de plomb pour 1 mole d'alumine conduit globalement à une diminution du volume molaire, mais puisque cette diminution est moins forte que celle observée dans le système binaire, cela reste cohérent avec un effet polymérisant de l'alumine.

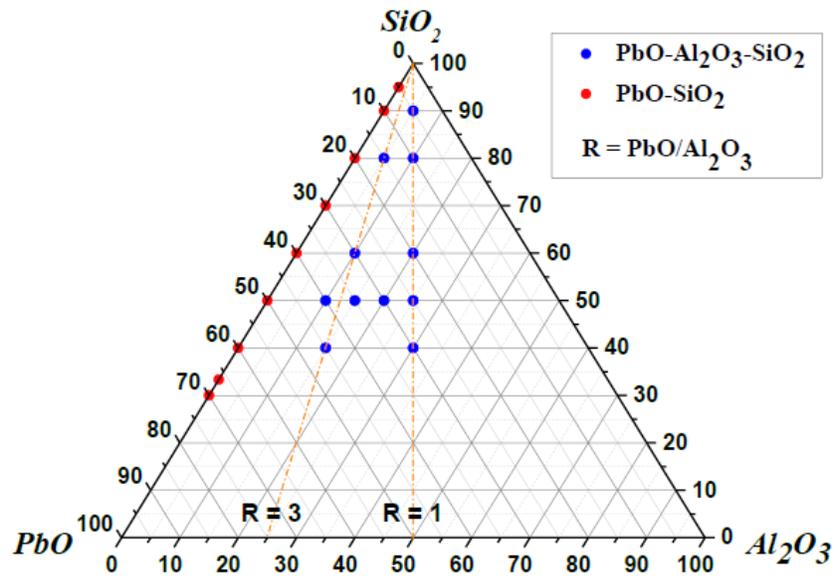


FIGURE 5.21 – Compositions nominales (mol%) étudiées par Ben Kacem et al. [47] dans le diagramme $\text{PbO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

5.2 Élaboration et caractérisation des propriétés physiques des verres du système $\text{PbO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Afin d'en étudier les relations structures-propriétés, nous avons préparé quatorze verres du système ternaire $\text{PbO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, dans une gamme de composition couramment employée par les céramistes pour confectionner leurs glaçures. Pour trois valeurs différentes du rapport $R = \frac{\text{SiO}_2}{\text{PbO}}$ ($R = 1,86, 1,50, 1,20$), nous avons fait varier la teneur en alumine (0, 5, 10, 15 mol%) (Fig. 5.22, Table 5.6). Ces trois rapports R correspondent respectivement à la moyenne des glaçures "miel" de Palissy analysées par EDX ($R = 1,86$), au premier point eutectique sur le binaire PbO-SiO_2 (Fig. 3.3) rencontré en partant du pôle SiO_2 ($R = 1,50$), et aux glaçures miel de Palissy les plus riches en PbO ($R = 1,20$). Comme nous nous intéressons particulièrement à l'effet de l'alumine, nous avons essayé d'augmenter la teneur en alumine jusqu'à son maximum, pour déterminer l'extension du domaine vitrifiable dans cette région du diagramme de phase. Ainsi, pour la série centrale ($R = 1,50$), deux verres supplémentaires contenant 20 et 25 mol% d'alumine ont été élaborés. Limités par la température de nos fours, nous n'avons pas pu augmenter davantage la teneur en alumine.

5.2.1 Synthèse

Pour chaque verre, les trois oxydes (PbO 99,9% Sigma-Aldrich, SiO_2 99,5% Alfa Aesar, Al_2O_3 99,99% Baikowski) ont été pesés, mélangés et fondus ensemble dans un creuset en platine-or à 1200°C pendant 1h30 et trempés à l'air. Un broyage intermédiaire a été réalisé après 1h de fusion afin de s'affranchir le plus possible des problèmes d'hétérogénéités au sein du bain fondu (phénomène de fusion ségrégative) (Fig. 5.23).

Les verres de la série $R = 1,86$, les plus riches en silice, avaient tendance à dévitrifier lors d'une simple trempe à l'air (formation de cristaux blancs de tridymite, phase dont la cristallisation est prévue d'après le diagramme de phase $\text{SiO}_2\text{-PbO}$ (Fig. 3.3)) et ont donc été trempés à l'eau.

De plus, deux verres ($\text{Pb}_{35}\text{Si}_{65}\text{Al}_{10}$ et $\text{Pb}_{35}\text{Si}_{65}\text{Al}_{15}$) étaient trop visqueux à 1200°C pour être coulés, ils ont donc été portés à 1300°C avant d'être trempés dans l'eau. Les compositions et l'homogénéité de ces verres ont été vérifiées par microsonde électronique⁴ et sont indiquées en italique dans la table 5.6. Elles correspondent à une moyenne sur 12 pointés pris sur 3 fragments différents pour chaque verre. Les écart-types sont de l'ordre de 0,5 at%, ce qui indique une bonne homogénéité de composition du verre, sauf pour le verre $\text{Pb}_{45}\text{Si}_{55}\text{Al}_{15}$, dont les trois fragments présentaient des compositions légèrement différentes les unes des autres, conduisant à un écart-type d'environ 2,0 at%. Les verres obtenus ont tous une couleur jaune pâle due à la présence de plomb en teneur élevée (Annexe C).

Pour la série centrale ($R = 1,50$), nous avons synthétisé deux verres plus riches en alumine contenant 20 et 25 mol% Al_2O_3 . Étant donné leur teneur plus élevée en alumine, ces verres ont été fondus à 1550°C en creuset de platine pendant une durée totale d'une heure avec une coulée suivi d'un broyage intermédiaire après 30 minutes de fusion. Le verre le plus riche en alumine présentait quelques cristallisations à l'issue de ce traitement (corindon, phase dont la cristallisation est attendue, au vu du diagramme de phase ternaire (Fig. 3.5) pour cette composition), il a donc été rebroyé, réchauffé à 1600°C avant d'être recoulé, et afin d'éviter le plus possible la cristallisation

4. Les analyses par microsonde électronique ont été réalisées par M. Fialin et N. Rividi du service CAMPARIS de Sorbonne Universités.

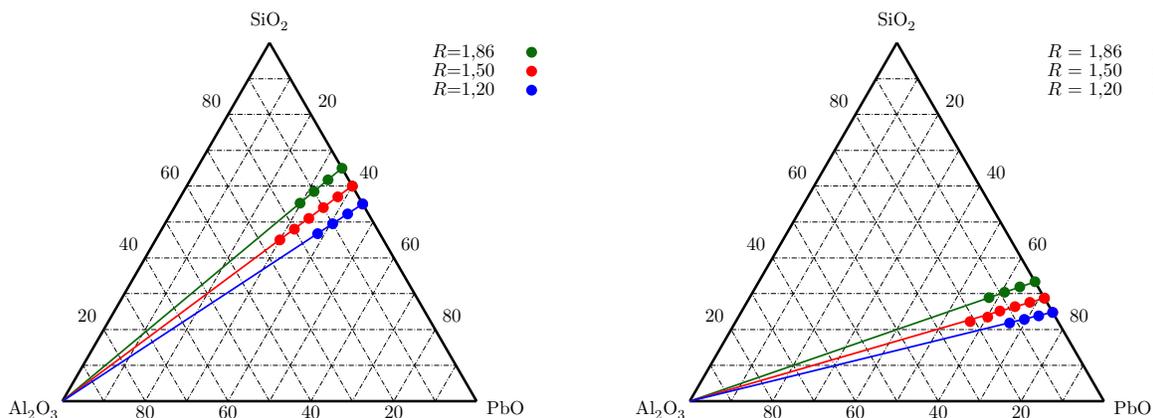


FIGURE 5.22 – Compositions molaires (à gauche) et massiques (à droite) des séries de verres synthétisés représentées dans le diagramme ternaire $\text{PbO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

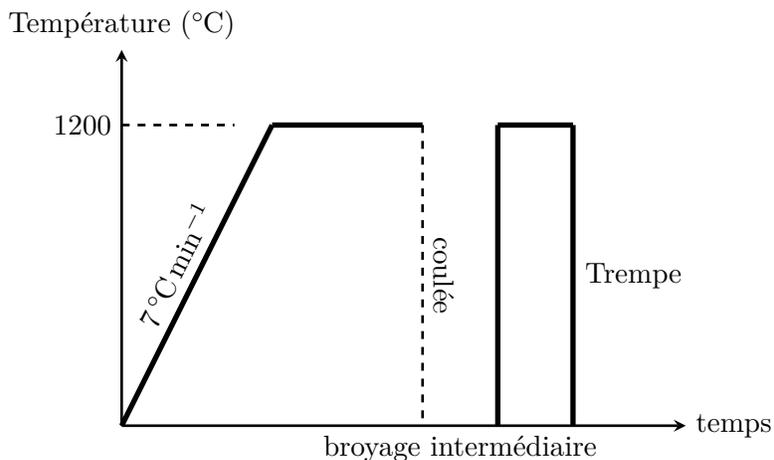


FIGURE 5.23 – Traitement thermique appliqué pour la synthèse des verres.

au cours du refroidissement du liquide, frappé avec un marteau en laiton sur une plaque de même nature.

Les verres synthétisés au cours de cette étude, seront par la suite notés $\text{Pb}_x\text{Si}_y\text{Al}_z$, où z correspond à la teneur en alumine (mol%) et x et y correspondent aux teneurs en oxydes (PbO et SiO_2 respectivement) dans le binaire, exprimées en moles. Ainsi, pour la série centrale ($R = 1,50$), $x = 40$ et $y = 60$, pour tous les verres et z varie de 0 à 25.

TABLE 5.6 – Compositions nominales des verres synthétisés lors de cette étude ($R = \frac{SiO_2}{PbO}$, en mol%). Les compositions atomiques mesurées par microsonde sont indiquées en italique ; dans le cas des verres $Pb_{40}Si_{60}Al_{20}$ et $Pb_{40}Si_{60}Al_{25}$, les valeurs en italique correspondent aux mesures EDX.

$R = 1,86$	PbO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	$R = 1,50$	PbO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	$R = 1,2$	PbO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
	mol%	65,00	0,00	mol%	40,00	60,00	0,00	mol%	45,00	55,00	0,00
$Pb_{35}Si_{65}Al_0$	wt%	66,67	33,33	wt%	71,24	28,76	0,00	wt%	75,24	24,76	0,00
	at%	13,21	24,53	at%	15,38	23,08	0,00	at%	17,65	21,57	0,00
		<i>13,62</i>	<i>24,18</i>	<i>0,08</i>	<i>14,57</i>	<i>23,52</i>	<i>0,12</i>	<i>16,98</i>	<i>21,92</i>	<i>0,11</i>	
	mol%	33,25	61,75	mol%	38,00	57,00	5,00	mol%	42,75	52,25	5,00
$Pb_{35}Si_{65}Al_5$	wt%	63,75	31,87	wt%	68,31	27,58	4,11	wt%	72,34	23,80	3,86
	at%	12,01	22,31	at%	13,97	20,96	3,68	at%	16,00	19,55	3,74
		<i>11,61</i>	<i>22,81</i>	<i>3,34</i>	<i>14,63</i>	<i>20,33</i>	<i>3,89</i>	<i>15,93</i>	<i>19,63</i>	<i>3,70</i>	
	mol%	31,5	58,50	mol%	36,00	54,00	10,00	mol%	40,50	49,50	10,00
$Pb_{35}Si_{65}Al_{10}$	wt%	60,79	30,39	wt%	65,33	26,38	8,29	wt%	69,36	22,82	7,82
	at%	10,92	20,28	at%	12,68	19,01	7,04	at%	14,49	17,71	7,16
		<i>11,18</i>	<i>20,08</i>	<i>6,96</i>	<i>13,26</i>	<i>18,35</i>	<i>7,36</i>	<i>14,81</i>	<i>17,44</i>	<i>7,21</i>	
	mol%	29,75	55,25	mol%	34,00	51,00	15,00	mol%	38,25	46,75	15,00
$Pb_{35}Si_{65}Al_{15}$	wt%	57,80	28,89	wt%	62,29	25,15	12,55	wt%	66,31	21,81	11,88
	at%	9,91	18,40	at%	11,49	17,23	10,14	at%	13,11	16,02	10,28
		<i>10,02</i>	<i>18,14</i>	<i>10,21</i>	<i>11,80</i>	<i>16,79</i>	<i>10,40</i>	<i>12,19</i>	<i>18,01</i>	<i>8,64</i>	
	mol%			mol%	32,00	48,00	20,00	mol%			
				wt%	59,20	23,90	16,90	wt%			
				at%	10,39	15,58	12,99	at%			
					<i>10,22</i>	<i>15,58</i>	<i>13,13</i>				
	mol%	30,00	45,00	mol%	30,00	45,00	25,00	mol%			
	wt%	56,04	22,63	wt%	56,04	22,63	21,33	wt%			
	at%	9,38	14,06	at%	9,38	14,06	15,63	at%			
		<i>9,42</i>	<i>13,93</i>		<i>9,42</i>	<i>13,93</i>	<i>15,75</i>				

Synthèse des verres enrichis en ^{17}O

Deux verres $\text{Pb}_{40}\text{Si}_{60}\text{Al}_0$ et $\text{Pb}_{40}\text{Si}_{60}\text{Al}_{15}$ enrichis en ^{17}O ont été synthétisés en petite quantité (150 mg). De la silice enrichie en ^{17}O a été synthétisée par hydrolyse d'un équivalent de SiCl_4 par deux équivalents de H_2^{17}O (enrichie à 40%). Les verres ont été préparés avec cette silice isotopiquement enrichie et avec les mêmes oxydes que précédemment (PbO 99,9% Sigma-Aldrich, Al_2O_3 99,99% Baikowski) et fondus dans des creusets de platine. Les verres ont été fondus à haute température pendant 30 min et trempés à température ambiante. Les deux verres ont été chauffés à des températures différentes : le verre $\text{Pb}_{40}\text{Si}_{60}\text{Al}_0$ a été fondu à 1200 °C, et le verre $\text{Pb}_{40}\text{Si}_{60}\text{Al}_{15}$ à 1300 °C. La petite quantité de verre nous a empêché de réaliser un broyage intermédiaire comme à notre habitude, aussi pour le verre le plus visqueux ($\text{Pb}_{40}\text{Si}_{60}\text{Al}_{15}$), nous avons réalisé la fusion à plus haute température pour favoriser le mélange des constituants. Les compositions de ces deux verres ont été mesurées par EDX⁵, elles sont rassemblées dans la table 5.7. Le verre $\text{Pb}_{40}\text{Si}_{60}\text{Al}_{15}$ est significativement appauvri en PbO , par rapport à la composition nominale, ceci peut être dû à une phénomène d'évaporation du plomb accru à cause du rapport surface/volume élevé du liquide pour une si petite quantité de verre.

TABLE 5.7 – Compositions (mol%) nominales et mesurées par EDX (en italique) des deux verres enrichis en ^{17}O synthétisés pour cette étude.

	PbO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
$\text{Pb}_{40}\text{Si}_{60}\text{Al}_0$	40,00	60,00	0,00
	<i>41,38</i>	<i>58,39</i>	<i>0,23</i>
$\text{Pb}_{40}\text{Si}_{60}\text{Al}_{15}$	34,00	51,00	15,00
	<i>29,19</i>	<i>53,88</i>	<i>16,93</i>

5.2.2 Propriétés physiques des verres du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}$

Densités

La densité des verres synthétisés a été mesurée par la méthode d'Archimède (dans l'eau à température ambiante). Pour chaque verre, deux éclats dépourvus de bulles ont été sélectionnés. La densité de chaque éclat a été mesurée six fois pour réduire l'incertitude. Pour chaque verre la valeur de densité indiquée (table 5.8) correspond à la moyenne de ces mesures. Ces valeurs sont cohérentes avec les données de la littérature pour les systèmes binaires PbO-SiO_2 : Takaishi et al. [27] ont mesuré des densités de 4,56 et 5,93 pour des verres contenant 33 et 50 mol% d'oxyde de plomb respectivement ; Ben Kacem et al. [13] ont mesuré une densité de 5,130 pour un verre binaire contenant 40 mol% d'oxyde de plomb. On observe, logiquement, une diminution de la densité quand le taux d'alumine augmente (Fig. 5.24 - à gauche), car Al_2O_3 est plus léger que PbO , ainsi qu'une augmentation de la densité, pour une teneur en alumine donnée, lorsque la teneur en oxyde de plomb augmente, car PbO est plus lourd que SiO_2 .

5. Les acquisitions ont été faites grâce à un MEB-FEG JEOL 7800F couplé à deux spectromètres à dispersion d'énergie AXS 6/30 sous une tension d'accélération de 15 kV, et un courant de 1,70 nA, puis comparées à des minéraux témoins. Le logiciel PAP a été utilisé pour réaliser la correction.

Chapitre 5 : Étude de la structure et des propriétés des verres du système $SiO_2-PbO-Al_2O_3$

TABLE 5.8 – Densités d mesurées pour les trois séries de verres synthétisés pour cette étude, par la méthode d’Archimède. Pour chaque verre, les valeurs indiquées correspondent à la moyenne de 12 mesures réalisées sur deux éclats. L’écart type est indiqué entre parenthèses.

$R = 1,86$	$Pb_{35}Si_{65}Al_0$	$Pb_{35}Si_{65}Al_5$	$Pb_{35}Si_{65}Al_{10}$	$Pb_{35}Si_{65}Al_{15}$		
d	4,68 (0,10)	4,62 (0,03)	4,46 (0,03)	4,41 (0,04)		
$R = 1,50$	$Pb_{40}Si_{60}Al_0$	$Pb_{40}Si_{60}Al_5$	$Pb_{40}Si_{60}Al_{10}$	$Pb_{40}Si_{60}Al_{15}$	$Pb_{40}Si_{60}Al_{20}$	$Pb_{40}Si_{60}Al_{25}$
d	5,15 (0,06)	5,06 (0,11)	4,81 (0,08)	4,56 (0,11)	4,32 (0,03)	4,14 (0,02)
$R = 1,20$	$Pb_{45}Si_{55}Al_0$	$Pb_{45}Si_{55}Al_5$	$Pb_{45}Si_{55}Al_{10}$	$Pb_{45}Si_{55}Al_{15}$		
d	5,30 (0,07)	5,23 (0,08)	5,13 (0,10)	4,80 (0,02)		

Pour s’affranchir des effets de masse, notamment celle du plomb, les volumes molaires V_m des différents verres ont été calculés à partir des masses molaires M_i des oxydes i , de leurs fractions molaires x_i et de la densité du verre d . (Eq. 5.2.1). Il s’agit du volume molaire du verre, c’est à dire du volume occupé par une mole de verre.

$$V_m = \frac{\sum_i x_i M_i}{d} \quad (5.2.1)$$

L’évolution de V_m en fonction de la teneur en alumine est présentée sur la figure 5.24, à droite. L’augmentation du taux de PbO (diminution du rapport R), pour une teneur en Al_2O_3 donnée, a peu d’influence sur le volume molaire du verre, tout au moins pour la faible gamme de rapport R étudiée ici. En revanche, pour les trois séries, V_m augmente nettement avec le taux d’alumine, quand celui-ci est supérieur à 5 mol%. Ceci peut être interprété par analogie avec les verres silicatés alcalins : les cations modificateurs forment des liaisons très ioniques avec les ONPs, qui ne sont pas géométriquement contraintes, ils s’insèrent donc facilement dans les volumes libres du réseau vitreux et ne conduisent pas à une variation significative du volume molaire du verre. Au contraire, le cation Al^{3+} , forme des liaisons beaucoup plus covalentes avec les atomes d’oxygène, qui sont géométriquement très contraintes (les angles T-O-T entre tétraèdres ne peuvent pas prendre n’importe quelles valeurs) ce qui diminue la compacité du réseau et conduit à une élévation significative du volume molaire du verre.

Transition vitreuse

Les températures de transition vitreuse des verres étudiés ont été mesurées par ATD⁶ et sont rassemblées dans la table 5.9. On voit, sans surprise, que la température de transition vitreuse augmente avec le taux de silice (verticalement) et le taux d’alumine (horizontalement). La température de transition vitreuse est en quelque sorte une mesure de l’énergie thermique nécessaire pour activer le déplacement des atomes dans le liquide visqueux (passage de l’état solide vitreux à l’état

6. L’analyse a été réalisée sur un instrument STA 449 F3 Jupiter®, Netzsch, dans un creuset de platine, en chauffant jusque 1300 °C à 10 °C min⁻¹ sous flux de diazote. Les températures de transition vitreuse ont été déterminées en considérant le début de la transition vitreuse.

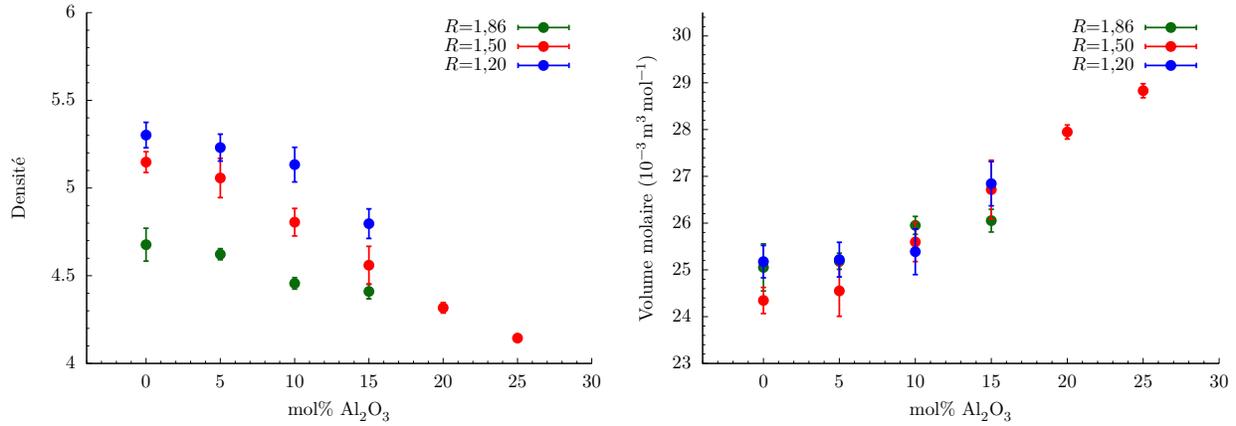


FIGURE 5.24 – Densités (à gauche) et volumes molaires (à droite) des trois séries de verres synthétisés pour cette étude.

TABLE 5.9 – Température de transition vitreuse T_g des verres synthétisés mesurées par ATD.

$R = 1,86$	$\text{Pb}_{35}\text{Si}_{65}\text{Al}_0$	$\text{Pb}_{35}\text{Si}_{65}\text{Al}_5$	$\text{Pb}_{35}\text{Si}_{65}\text{Al}_{10}$	$\text{Pb}_{35}\text{Si}_{65}\text{Al}_{15}$		
T_g (°C)	490	541	577	602		
$R = 1,50$	$\text{Pb}_{40}\text{Si}_{60}\text{Al}_0$	$\text{Pb}_{40}\text{Si}_{60}\text{Al}_5$	$\text{Pb}_{40}\text{Si}_{60}\text{Al}_{10}$	$\text{Pb}_{40}\text{Si}_{60}\text{Al}_{15}$	$\text{Pb}_{40}\text{Si}_{60}\text{Al}_{20}$	$\text{Pb}_{40}\text{Si}_{60}\text{Al}_{25}$
T_g (°C)	468	511	556	572	624	638
$R = 1,20$	$\text{Pb}_{45}\text{Si}_{55}\text{Al}_0$	$\text{Pb}_{45}\text{Si}_{55}\text{Al}_5$	$\text{Pb}_{45}\text{Si}_{55}\text{Al}_{10}$	$\text{Pb}_{45}\text{Si}_{55}\text{Al}_{15}$		
T_g (°C)	447	492	538	571		

liquide surfondu). Le fait qu'elle augmente indique que l'ajout d'alumine et de silice conduit à la formation d'un réseau vitreux de plus en plus rigide en augmentant le nombre d'OPs. Par ailleurs, les thermogrammes des verres les plus riches en alumine (15, 20, 25 mol% Al_2O_3) présentent des pics exothermiques qui signent un phénomène de cristallisation (Fig. 5.25). Dans le cas des échantillons contenant 15 mol% d'alumine, les cristaux formés ont été identifiés par DRX comme étant de la tridymite. Le pic exothermique se décale vers les hautes températures avec le taux de silice, probablement dû à un effet de viscosité croissante. Nous avons identifié par spectroscopie Raman que, pour les échantillons contenant 20 et 25 mol% d'alumine, c'est le corindon qui se forme. Le pic exothermique associé se décale vers les hautes températures avec le taux d'alumine, ce qui est probablement là aussi dû à une augmentation de la viscosité.

Viscosité

Les verres de la série centrale ($R = 1,50$) ont été analysés par microscopie à platine chauffante (HSM) pour mesurer l'évolution de leur viscosité avec la température. Le fonctionnement de cette technique d'analyse est décrite en annexe (Annexe E). Les données recueillies par cette technique sont rassemblées table 5.10, elles ont été modélisées par une fonction de Vogel-Fulcher-Tammann

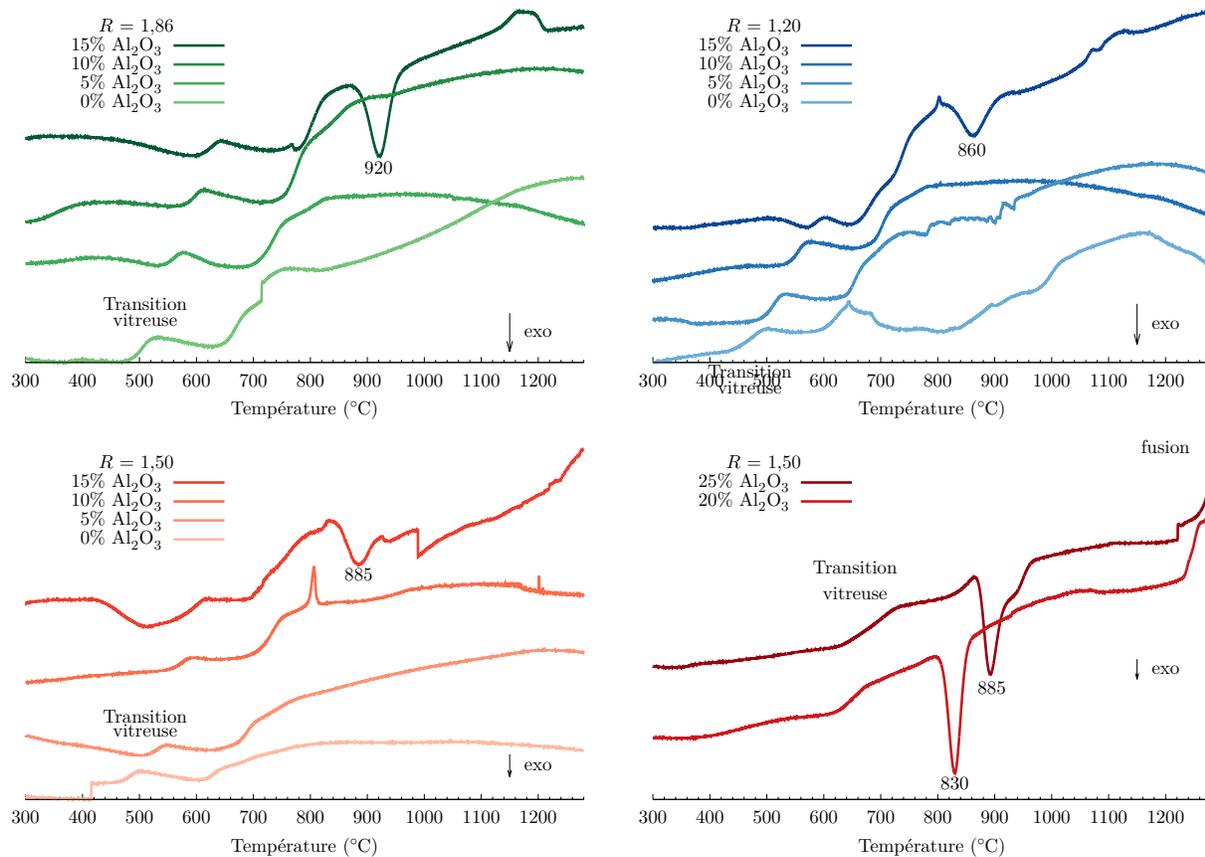


FIGURE 5.25 – Thermogrammes ATD ($10^\circ\text{C min}^{-1}$) de poudre ($80\text{-}125\ \mu\text{m}$) des verres à teneur croissante en alumine pour différentes valeurs du rapport $R = \frac{\text{SiO}_2}{\text{PbO}}$: $R = 1,86$ en vert, $R = 1,20$ en bleu et $R = 1,50$ en rouge. Les trois échantillons contenant 15 mol% Al_2O_3 présentent un pic exothermique à 920, 885 et 860 $^\circ\text{C}$ qui a été attribué à la cristallisation de tridymite par diffraction des rayons X. Les échantillons plus riches en alumine (20, 25 mol% Al_2O_3) présentent un pic exothermique à 830 et 885 $^\circ\text{C}$ attribué au corindon par spectroscopie Raman.

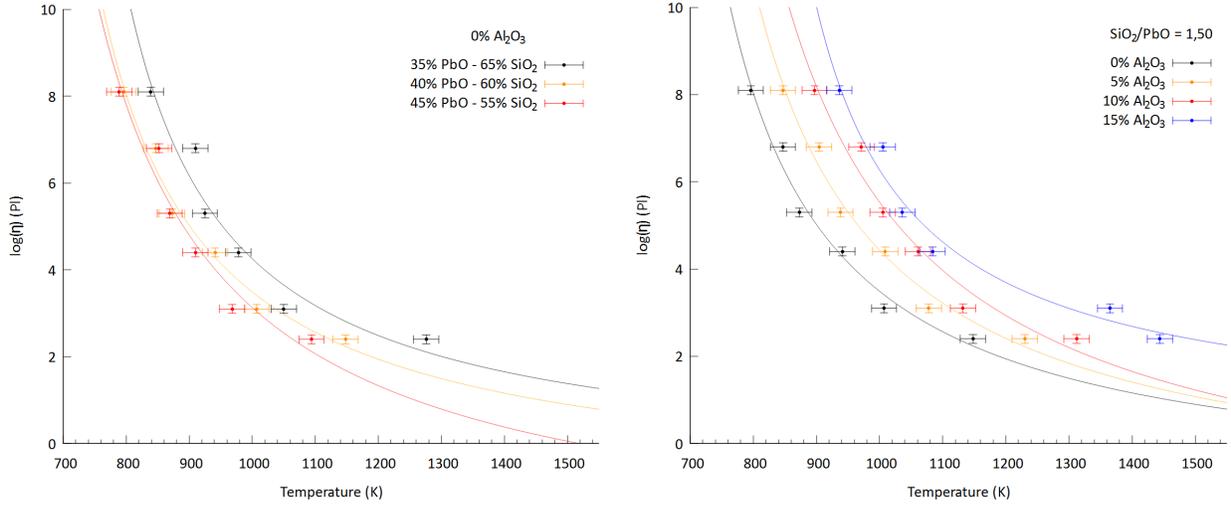


FIGURE 5.26 – Évolution de la viscosité $\log(\eta)$ (Pa) avec la température en fonction du rapport $\frac{\text{SiO}_2}{\text{PbO}}$ dans les verres binaires à gauche et en fonction du taux d'alumine dans les verres ternaires de rapport $\frac{\text{SiO}_2}{\text{PbO}}$ fixé à 1,50 à droite.

(VFT)⁷,

$$\log(\eta) = A + \frac{B}{(T - T_0)}$$

les valeurs des paramètres ajustés A , B et T_0 sont rassemblés table 5.11. On peut voir une nette augmentation de la viscosité des liquides surfondus avec la quantité de silice (55-65 mol%) dans les verres binaires $\text{SiO}_2\text{-PbO}$, ainsi qu'avec la quantité d'alumine (0-15 mol%) dans les verres ternaires (Fig. 5.26).

Notons que les deux échantillons les plus riches en alumine (20 et 25 mol% Al_2O_3 pour $\frac{\text{SiO}_2}{\text{PbO}} = 1,50$) ont également été analysés par HSM, mais la cristallisation abondante de corindon au cours de l'expérience fausse complètement la mesure de viscosité du liquide surfondu (Annexe E). La validité de cette technique pour étudier nos verres a été vérifiée en comparant les résultats obtenus dans le cas de du verre binaire $60\text{SiO}_2 \cdot 40\text{PbO}$, aux données de viscosité obtenues par d'autres groupes : elles sont en bon accord avec la littérature, et la courbe VFT que nous avons obtenue rend donc bien compte du comportement du système (Fig. 5.27).

En considérant une viscosité donnée, nous pouvons donc donner l'intervalle des températures correspondantes en fonction du taux d'alumine. Une viscosité autour de 10^3 Pa.s correspond à la forme d'hémisphère (Annexe E) dans notre expérience HSM. Cette valeur de viscosité est jugée idéale pour réaliser un émail sur céramique d'après Tite et al. [49]. Dans ce cas, d'après nos résultats, il faudrait travailler entre 805°C à 5 mol% Al_2O_3 , et 859°C à 10 mol% Al_2O_3 . Pour des émaux sur métal, Biron et ses collaborateurs considèrent qu'il est idéal de travailler autour de $10^{5,5}$ Pa.s [50], c'est à dire à plus forte viscosité que pour les céramiques, ce qui correspond dans notre expérience au début de déformation (Annexe E). Il faudrait alors travailler entre 665°C et 732°C .

Grâce à l'étude de la cristallisation de verres de composition proches de celles employées par Palissy (Chapitre 3), nous avons montré que la température de cuisson devait se situer vers 925°C .

7. où η est la viscosité, et T la température. Les paramètres A (Pa.s), B (Pa.s.K⁻¹), et T_0 (K) sont des paramètres ajustés pour rendre compte au mieux des données expérimentales.

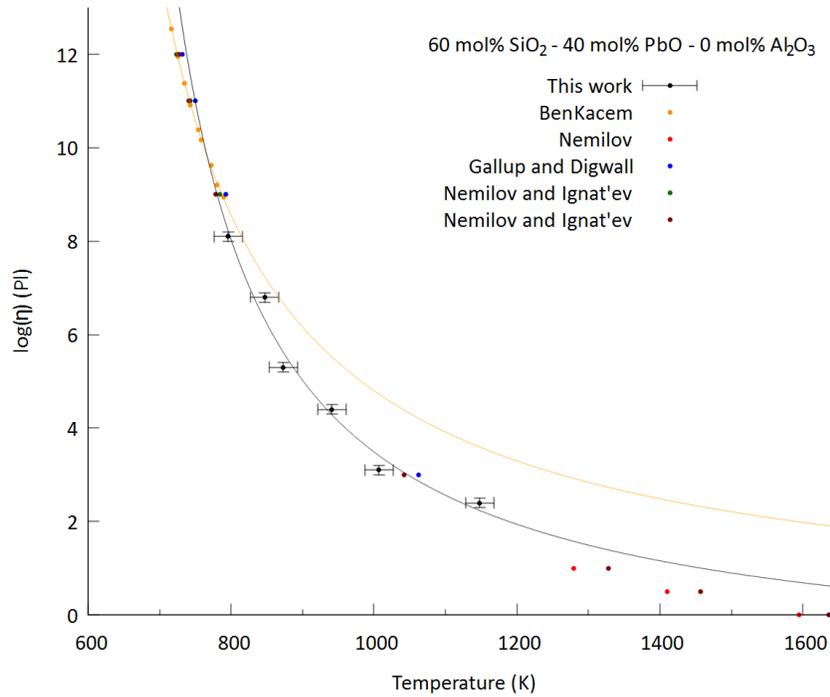


FIGURE 5.27 – Évolution de la viscosité $\log(\eta)$ (Pa) avec la température pour le verre binaire 60 SiO_2 · 40 PbO (mol%). Comparaison aux données expérimentales de la littérature pour ce même verre [13, 48]

En utilisant les paramètres VFT, nous pouvons donc calculer, à 925 °C l'évolution de la viscosité avec le taux d'alumine (Fig. 5.28). Il est intéressant de noter que la viscosité idéale de travail proposée par Tite et al. (10^3 Pas) correspond à un taux d'alumine de 10,1 mol% dans le verre ternaire, ce qui correspond aux teneurs les plus élevées en alumine rencontrées dans les productions céramiques de Palissy décrites dans le Chapitre 2.

TABLE 5.10 – Températures ($^{\circ}C$) mesurées par HSM aux différents stades de l'expérience (Annexe E) pour les verres binaires et ternaires de cette étude. Pour les différents stade de l'expérience, la viscosité $log(\eta)$ (Pa s) correspondante est indiquée.

	Début de frittage	frittage maximal	déformation	sphère	hémisphère	fusion
$log(\eta)$	8,1	6,8	5,3	4,4	3,1	2,4
$Pb_{35}Si_{65}Al_0$	566	637	652	705	777	1003
$Pb_{45}Si_{55}Al_0$	516	579	596	637	695	821
$Pb_{40}Si_{60}Al_0$	523	574	600	668	734	875
$Pb_{40}Si_{60}Al_5$	574	631	665	736	805	957
$Pb_{40}Si_{60}Al_{10}$	624	698	732	788	859	1039
$Pb_{40}Si_{60}Al_{15}$	663	732	763	811	1092	1171

TABLE 5.11 – Paramètres VFT issus de la modélisation des données enregistrées par HSM présentées dans la table 5.10 et sur la figure 5.26 pour les verres binaires et ternaires de cette étude.

	A (Pl)	B (Pl/K)	T_0 (K)
$Pb_{35}Si_{65}Al_0$	-0,68	1764	642
$Pb_{45}Si_{55}Al_0$	-2,72	2630	550
$Pb_{40}Si_{60}Al_0$	-1,21	1913	593
$Pb_{40}Si_{60}Al_5$	-1,58	2377	605
$Pb_{40}Si_{60}Al_{10}$	-2,13	2981	611
$Pb_{40}Si_{60}Al_{15}$	0,38	1512	743
$Pb_{40}Si_{60}Al_{20}$	4.81	317	894

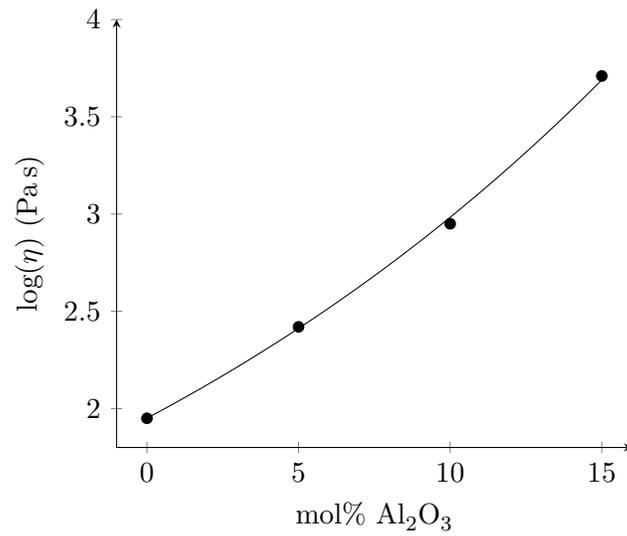


FIGURE 5.28 – Évolution de la viscosité avec le taux d'alumine à 925 °C (1198 K), température estimée pour la cuisson des glaçures de Palissy (Chapitre 3), pour les verres de la série $R = 1,50$.

5.3 Étude spectroscopiques des verres du système $\text{SiO}_2\text{--PbO--Al}_2\text{O}_3$

Nous allons, maintenant, présenter les résultats que nous avons obtenus pour les trois séries de verres par différentes techniques spectroscopiques (Raman, RMN multinucléaire, diffusions de rayons X et de neutrons) et les informations structurales que nous pouvons en tirer.

En présence d'alumine, on peut distinguer trois types d'atomes d'oxygène pontant : Al-O-Si, Si-O-Si et Al-O-Al. La notation Q^n utilisée pour les verres binaires, n'est alors plus adaptée, puisqu'elle ne rend pas compte de la substitution de certains atomes de silicium par l'aluminium. Pour y remédier, on utilise la notation Q_{pAl}^n , où p est le nombre de liaison Si-O-Al et n le nombre d'atomes d'oxygène pontant pour un tétraèdre SiO_4 donné. Ainsi, une espèce Q_{1Al}^3 correspond à un tétraèdre SiO_4^{2-} ayant un oxygène non-pontant, et trois atomes d'oxygène pontant dont un avec l'aluminium.

5.3.1 Spectroscopie Raman

Les quatorze verres ont été analysés par spectroscopie Raman⁸, pour étudier leur structure vibrationnelle. Nous allons d'abord étudier l'effet de l'ajout d'alumine pour les différentes valeurs du rapport R (Fig. 5.30), puis nous décrirons l'évolution du spectre Raman avec le rapport R pour les différents teneurs en alumine (Fig. 5.31). L'attribution des différentes bandes de vibration visibles sur les spectres est basée sur la littérature :

- La bande à 40 cm^{-1} est associée au pic boson, une caractéristique des matériaux vitreux [51, 52, 13].
- Les deux bandes à 100 et 140 cm^{-1} sont associées à des vibrations impliquant l'ion Pb^{2+} , dont la masse élevée décale les bandes de vibrations vers les faibles fréquences. Ces deux bandes absentes pour un verre de silice pure, apparaissent dès 5 mol% d'oxyde de plomb et leur intensité augmente avec la composition jusqu'à 50 mol% PbO [51, 13]. À partir de cette composition, l'intensité de la bande à 100 cm^{-1} ne varie plus, mais celle de la bande à 140 cm^{-1} voit son intensité augmenter rapidement avec le taux d'oxyde de plomb à partir de la composition métasilicate (50% PbO) [51, 13]. Par ailleurs, l'intensité relative de la bande à 140 cm^{-1} augmente fortement lorsque le signal est polarisé [51]. Pour cette raison, il a été proposé que cette bande à 140 cm^{-1} est liée à une vibration des liaisons Pb-O à fort caractère covalent, et la bande à 100 cm^{-1} à celle des liaisons Pb-O plus ioniques [51, 53, 28, 13]. Witke et al. [54] ont comparé les spectres Raman de verres riches en oxyde de plomb à celui de la litharge et ont conclu, quant à eux, que ces bandes de vibration étaient associées aux deux modes A_{1g} ($\sim 100\text{ cm}^{-1}$) et B_{1g} ($\sim 140\text{ cm}^{-1}$) des polyèdres PbO_4 , en se plaçant dans le groupe D_{4h} en tenant compte des propriétés de symétrie de la maille (P4/nmm). Pour tenir compte de la symétrie d'une pyramide à base carrée PbO_4 isolée, on peut se placer dans le groupe C_{4v} , on aurait alors des modes A_1 (élongation des liaisons Pb-O) et B_1 (vibration des atomes d'oxygène dans le plan basal). L'attribution de ces deux bandes n'est donc pas claire, si ce n'est que leur présence est liée à l'oxyde de plomb. Néanmoins, il apparaît, puisque ces deux bandes sont présentes dans les oxydes de plomb cristallisés (Fig. 5.29), qu'elles sont la signature d'un environnement relativement bien défini dans le verre.

8. Un éclat de chaque verre a été analysé grâce à notre micro-spectromètre Raman inVia Renishaw équipé d'un laser (Nd:YAG doublé en fréquence (532 nm, 100 mW)), d'un réseau 2400 l/mm, et d'un filtre basse fréquence. Les spectres ont été enregistrés avec l'objectif x50 du microscope, à 1% de la puissance du laser (1 mW), pendant 15 secondes, accumulés 40 fois.

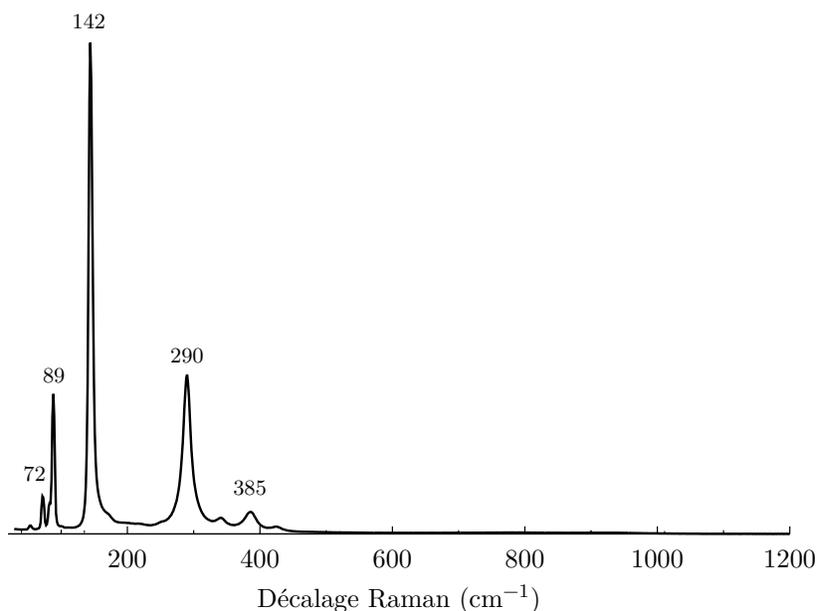


FIGURE 5.29 – Spectre Raman de l'oxyde de plomb cristallin commercial (mélange litharge/massicot).

- La bande large située vers 500 cm^{-1} est attribuée aux mouvements des atomes d'oxygène pontant dans des anneaux composés d'au moins trois tétraèdres SiO_4 . La nature exacte de cette vibration (élongation ou déformation) n'est pas encore élucidée [55, 52].
- La bande large entre 800 et 1200 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O dans les tétraèdres SiO_4 . Cette bande de vibration est très affectée par l'environnement de l'oxygène (nature du second voisin de Si), en effet la fréquence de vibration d'une espèce Q_{pAl}^n décroît lorsque l'énergie de la liaison diminue, c'est à dire lorsque n diminue, ou lorsque p augmente [55]. C'est la coexistence de plusieurs types d'unités structurales Q_{pAl}^n au sein du verre qui provoque l'élargissement de cette bande.

Effet de l'alumine

Les trois séries de verres à rapport R variable se comportent de façon très similaire vis à vis de l'addition d'alumine (Fig. 5.30).

- On observe un décalage vers les basses fréquences et un changement de forme de la bande située entre 800 et 1200 cm^{-1} . Cette évolution est due à un changement de la contribution relative des différentes espèces Q_{pAl}^n :
 - La bande situé autour de 1010 cm^{-1} , visible pour les verres binaires, et attribuée à la vibration d'élongation Si-O des espèces Q^3 disparaît dès l'addition d'aluminium dans le verre.
 - L'addition d'aluminium a pour effet de décaler la bande asymétrique vers les faibles nombres d'ondes jusqu'à aboutir à une bande centrée sur 900 cm^{-1} à $15\text{ mol}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$.
- L'intensité de la bande à 500 cm^{-1} diminue avec l'ajout d'alumine.
- La bande à 140 cm^{-1} voit son intensité diminuer lors de l'ajout d'alumine, cette variation semble moins marquée pour la série la plus riche en PbO ($\frac{\text{SiO}_2}{\text{PbO}} = 1.2$).

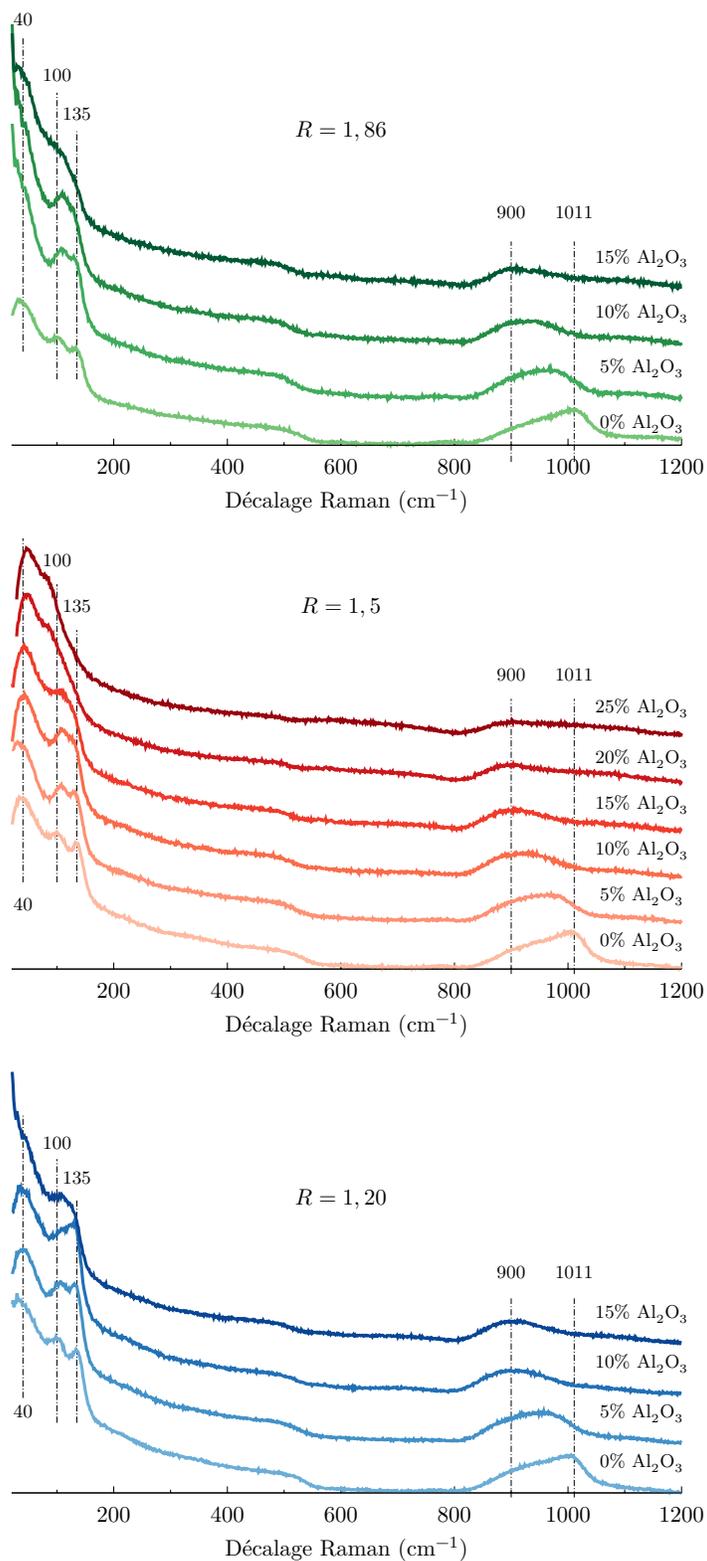


FIGURE 5.30 – Variation du spectre Raman des verres obtenus par ajout croissant d'alumine pour un rapport $R = \frac{\text{SiO}_2}{\text{PbO}}$ constant, valant 1,86 en haut, 1,50 au milieu et 1,20 en bas.

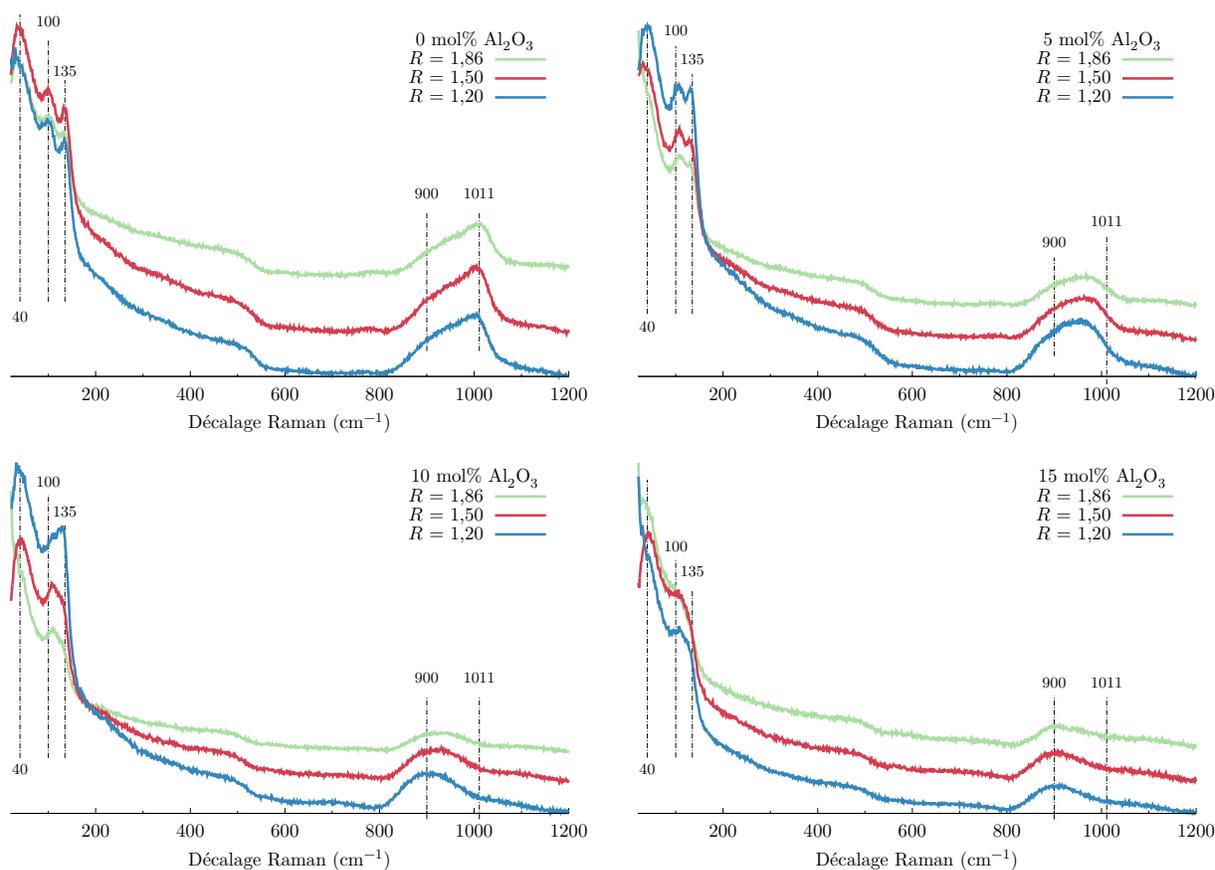


FIGURE 5.31 – Variation du spectre Raman des verres obtenus par augmentation du rapport $R = \frac{\text{SiO}_2}{\text{PbO}}$ (% SiO_2 croissant) pour une teneur en alumine fixe : 0% en haut à droite, 5% en haut à gauche, 10% en bas à gauche, et 15% en bas à droite.

- La bande à 100 cm^{-1} voit également son intensité diminuer lors de l’ajout d’alumine à partir de 15 mol%.
- À partir de 15 mol% Al_2O_3 ces deux dernières bandes semblent se confondre en une seule bande d’autant plus intense que le verre est riche en PbO et, pour la série centrale, cette bande semble se décaler vers les basses fréquences lorsqu’on continue d’augmenter la teneur en alumine.

Effet du rapport $R = \frac{\text{SiO}_2}{\text{PbO}}$

Analysons maintenant l’évolution des spectres Raman en fonction du rapport R en considérant chaque taux d’alumine (Fig. 5.31):

- En absence d’aluminium, les trois verres binaires ont des spectres Raman très proches, néanmoins on peut déceler une légère diminution de la bande à 1011 cm^{-1} ainsi qu’une augmentation de l’intensité de bande à 900 cm^{-1} avec la teneur en oxyde de plomb. La bande située à 140 cm^{-1} croît également en intensité avec le taux de PbO .
- À 5 mol% Al_2O_3 , l’intensité de la bande à 140 cm^{-1} augmente significativement avec le taux de PbO . L’épaule vers 870 cm^{-1} de la bande large centrée à 960 cm^{-1} devient également

légèrement plus intense.

- À 10 mol% Al_2O_3 , la bande centrée à 930 cm^{-1} est décalée vers les plus faibles nombres d'onde (vers 900 cm^{-1}) pour l'échantillon le plus riche en PbO. L'intensité de la bande à 140 cm^{-1} augmente significativement avec le taux de PbO.
- À 15 mol% Al_2O_3 , les spectres sont très proches.

Discussion

Zone basse fréquence ($0\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) Cette zone à basse fréquence est caractérisée par deux bandes à 100 et 140 cm^{-1} caractéristiques de la présence de PbO dans le verre. La variation du taux d'oxyde plomb a peu d'effet sur l'intensité de ces bandes, comme il est mentionné dans la littérature pour des verres binaires $\text{SiO}_2\text{-PbO}$ contenant moins de 50 mol% d'oxyde de plomb. Néanmoins, en présence de faibles teneurs en alumine (5 et 10 mol% Al_2O_3), une légère augmentation de l'intensité de la bande à 140 cm^{-1} est à noter avec la teneur en plomb. Par ailleurs, cette zone est largement affectée par l'addition d'alumine dans le verre qui provoque une diminution de l'intensité des bandes à 100 et 140 cm^{-1} : il ne reste qu'un épaulement à 15% Al_2O_3 qui se décale vers les basses fréquences et disparaît quasiment totalement dans le verre contenant 25% Al_2O_3 . Cette évolution est difficile à interpréter, en raison de l'absence de consensus sur l'origine exacte de ces deux bandes. **Il semblerait néanmoins que le désordre dans l'environnement local du plomb augmente, et que la liaison Pb-O s'affaiblisse. Ceci pourrait être dû à l'augmentation du nombre d'ions Pb^{2+} qui, de modificateur, deviennent compensateur de charge, lors de l'introduction d'alumine dans le verre.** En effet, la force de la liaison Pb-O devient plus faible lorsque l'atome d'oxygène lié au plomb passe d'ONP (cas de Pb^{2+} modificateur) à un atome pontant Al-O-Si (cas de Pb^{2+} compensateur de charge d'une unité AlO_4^-), la densité de charge négative sur l'oxygène diminuant significativement entre les 2 situations .

Zone intermédiaire ($200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$) Cette zone est marquée par une bande située autour de 500 cm^{-1} caractéristique d'anneaux de tétraèdres silicatés dans le réseau vitreux. Cette bande ne semble pas être affectée par l'ajout d'oxyde plomb (35-45 mol% PbO), ce qui correspond aux observations faites par BenKacem et al. [13], qui constatent une forte diminution de l'intensité de trois bandes situées à 600, 490 et 450 cm^{-1} avec l'augmentation de la teneur en oxyde de plomb de 0 à 20 mol% PbO pour former cette bande large à 500 cm^{-1} que nous observons ici, et qui n'évolue plus avec le taux de PbO. Son intensité diminue cependant progressivement lorsqu'on ajoute de l'alumine dans le verre. Ceci est vraisemblablement dû à l'augmentation du désordre chimique au sein des anneaux (présence à la fois de silicium et d'aluminium), ce qui élargit la distribution des fréquences de vibration dans cette zone et conduit à la disparition du signal.

Zone haute fréquence ($800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$) Cette zone haute fréquence est caractérisée par la présence d'un bande large caractéristique de la distribution des espèces Q_{pAl}^n . Cette bande large évolue très légèrement sous l'effet de l'augmentation de la teneur en oxyde de plomb (35-45 mol% PbO) : le centre de gravité de l'enveloppe se décale vers les bas nombres d'onde. C'est attendu, puisque l'addition d'oxyde de plomb dans le verre provoque la formation d'ONPs. On a donc une distribution des Q_{pAl}^n qui se déplace légèrement vers les valeurs de n inférieures [13]. L'effet le plus important dans cette zone reste toutefois celui de l'addition d'alumine, qui change drastiquement la forme de l'enveloppe : le centre de gravité de l'enveloppe se décale fortement vers les basses fréquences lorsqu'on ajoute de l'alumine dans le verre. Ceci a également été reporté dans la littérature dans

d'autres verres silicatés [55], la modification du second voisin du silicium conduisant à une diminution de la force de liaison Si-O et provoquant un décalage de la bande vers les basses fréquences. Ce décalage de l'enveloppe s'accompagne ici également d'une nette diminution d'intensité. Il est difficile de savoir à la simple vue des spectres Raman, s'il s'agit d'une dépolymérisation du réseau (augmentation du nombre d'ONP, diminution de n) ou de l'augmentation du mélange Si,Al au sein des tétraèdres (augmentation de p), mais par analogie avec les autres systèmes silicatés, la deuxième hypothèse est vraisemblablement la plus probable (polymérisation avec entrée de Al sous forme AlO_4 dans la structure silicatée). Cependant, pour le vérifier, il est nécessaire de quantifier l'évolution du nombre d'ONP dans le verre avec le taux d'alumine, et d'étudier par RMN ^{27}Al la façon dont l'aluminium entre dans la structure du verre c'est pourquoi nous avons eu recours à la résonance magnétique nucléaire.

5.3.2 Résonance Magnétique Nucléaire

Nous avons analysé les trois séries de verre réalisées au cours de cette étude par RMN⁹ en utilisant deux sondes : ^{27}Al ($I = \frac{5}{2}$, 100%), ^{29}Si ($I = \frac{1}{2}$, 4,7%). De plus, les deux verres isotopiquement enrichis ont été étudiés par ^{17}O ($I = \frac{5}{2}$, 1%). Nous allons présenter les résultats obtenus pour chaque noyau sondé.

RMN ^{27}Al

Les spectres RMN ^{27}Al -MAS ("*magic angle spinning*") (Fig. 5.32) présentent une bande centrée à environ 55 ppm, ce qui indique que **l'aluminium est majoritairement en coordinence 4**. L'augmentation du taux d'aluminium conduit, pour les trois séries de verres, à un élargissement de la bande, et à un léger décalage vers les grands déplacements chimiques (Fig. 5.32 - à gauche, 5.33). Cela montre que quelque soit la teneur en plomb, le taux d'alumine a un fort impact sur l'environnement des ions Al^{3+} dans le verre. À teneur fixe en aluminium, l'augmentation du taux de PbO induit à décalage net de la bande vers les hauts déplacements chimiques et à un léger affinement de la bande d'autant plus marqué que la teneur en alumine est élevée (Fig. 5.32 - à droite). L'augmentation de la teneur en oxyde de plomb a donc également un effet sur l'environnement moyen des ions Al^{3+} dans le verre, d'autant plus important que le verre est riche en alumine.

Les spectres ^{27}Al -MQMAS ("*multi-quantum magic angle spinning*") ont été enregistrés afin de décorrélérer précisément les paramètres "position de la bande" (lié au δ_{iso}) et "largeur de la bande" (lié au couplage quadripolaire C_Q), ainsi que pour observer la possible présence d'aluminium pentacoordiné. On peut voir que le signal est toujours positionné au même endroit et que seul son "extension" varie (Fig. 5.34). De plus, aucun signal lié à la présence d'unités AlO_5 jusqu'à 15 mol% Al_2O_3 . En revanche, à 20 et 25 mol% d'alumine, les spectres MQMAS montrent la présence d'unités AlO_5 minoritaires (Fig. 5.35). Les sites aluminium à haute coordinence (5, 6) ne sont plus considérés comme participant au réseau, mais se comportent comme des compensateurs de charge pour les unités AlO_4^- [43]. La présence d'un faible teneur d'ions aluminium pentacoordinés est symptomatique du fait que l'on se rapproche d'une composition déficitaire en compensateur de charge (30 mol% PbO - 25 mol% Al_2O_3). Avec un excès de seulement 5 mol% en PbO, et la nature désordonnée des solides vitreux, l'absence de compensateur de charge localement dans le verre peut provoquer l'apparition d'un faible nombre d'ions aluminium à haute coordinence, et ce malgré la présence d'un

9. Les spectres RMN ont été acquis par T. Charpentier (CEA, Saclay).

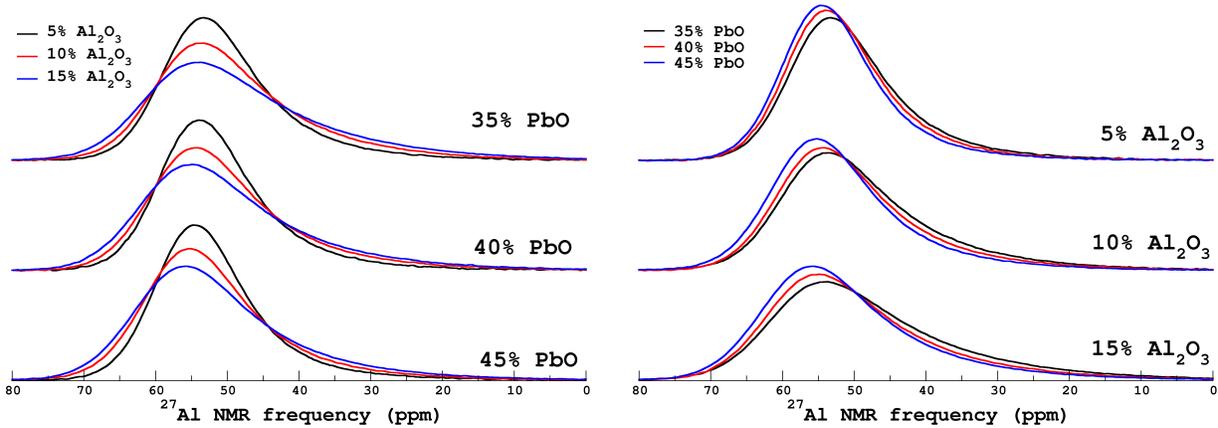


FIGURE 5.32 – Évolution du spectre RMN ^{27}Al -MAS des verres ternaires en fonction du taux d'aluminium (à gauche) et avec le rapport $\frac{\text{SiO}_2}{\text{PbO}}$ (à droite). Les spectres ont été normalisés à aire constante.

nombre suffisant de plomb disponible dans la composition pour compenser entièrement l'aluminium en site tétraédrique à l'échelle du verre.

Finalement, la simulation des données a été réalisée par T. Charpentier, les valeurs de δ_{iso} et de C_Q pour chaque spectre ^{27}Al -MAS ont pu ainsi être déterminées pour les unités AlO_4 (table 5.12). L'ajout d'aluminium conduit à une forte augmentation du déplacement chimique isotrope δ_{iso} , dans une moindre mesure, l'ajout de plomb conduit lui aussi à une augmentation du δ_{iso} . De même, l'ajout d'aluminium conduit à une forte augmentation de la constante de couplage quadripolaire C_Q , tandis que l'ajout de plomb conduit à une légère diminution de C_Q (Fig. 5.36). Dans le cas de l'aluminium tétraédrique, il est connu que le déplacement chimique peut être corrélé à l'angle Al-O-T ($T = \text{Al, Si}$) entre les tétraèdres (Eq. 5.3.1), tandis que le couplage quadripolaire est quant à lui lié au gradient de champs électrique autour du site, et peut être corrélé aux angles O-Al-O au sein du tétraèdre considéré [56].

$$\delta_{iso}(^{27}\text{Al}) = 132 - 0,5(\widehat{\text{Al-O-Si}}) \quad (5.3.1)$$

Ainsi, lorsqu'on augmente la quantité d'aluminium dans nos verre, les angles Al-O-Si entre les tétraèdres tendent à diminuer et les sites AlO_4 à se distordre. Lorsqu'on augmente la quantité de plomb dans nos verres, les angles Al-O-T ($T = \text{Al, Si}$) entre tétraèdres tendent encore à diminuer mais les tétraèdres AlO_4 tendent à devenir plus réguliers; les angles internes O-Al-O ayant des valeurs plus proches de $109,5^\circ$. La distorsion des tétraèdres AlO_4 est en général attribué à l'effet polarisant du compensateur de charge [57, 58, 59]. Son pouvoir polarisant peut être évalué par le calcul de son potentiel cationique défini par le rapport de sa charge z par son rayon ionique r [59]. Ainsi, pour le plomb en coordinence 4, on trouve un potentiel de cationique de 2,0 identique à celui du calcium. En comparaison, le sodium a un potentiel cationique de 1,2, on s'attend donc à ce qu'il induise moins de distorsion des tétraèdres AlO_4 et donc des valeurs de C_Q plus faible, tandis que le magnésium, avec un potentiel cationique de 2,8 induit plus de distorsion et donc des valeurs de C_Q plus élevés. Dans les verres ternaires pauvres en alumine (5 mol% Al_2O_3), le couplage quadripolaire est plus faible qu'attendu ($C_Q \sim 4,3 \text{ MHz}$) au vu des potentiels cationiques : **le pouvoir polarisant du plomb se rapproche davantage de celui du sodium** ($C_Q \sim$

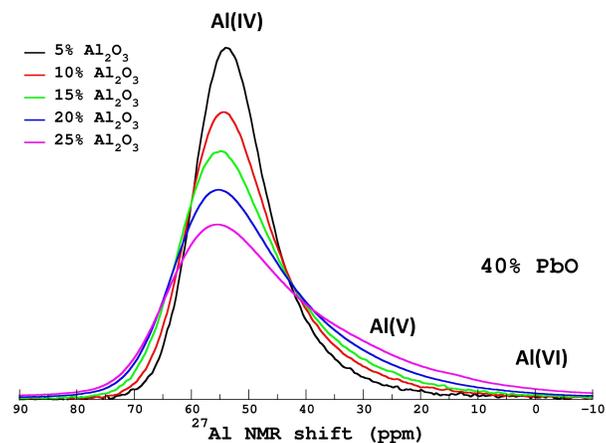


FIGURE 5.33 – Évolution du spectre RMN ^{27}Al -MAS des verres ternaires avec la teneur en alumine, pour un rapport $R = 1,50$.

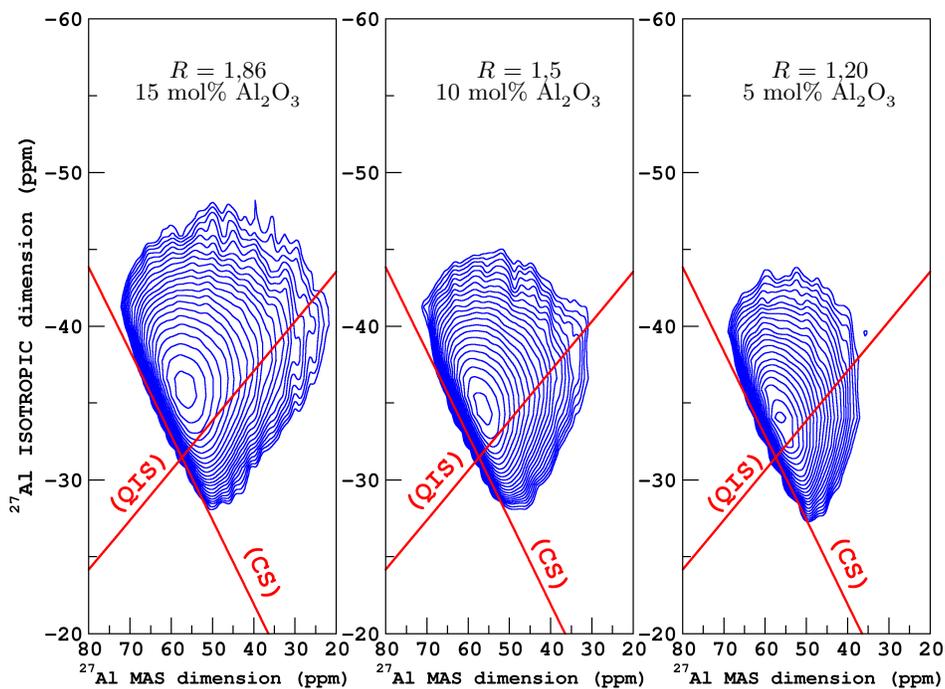


FIGURE 5.34 – Spectres RMN ^{27}Al -MQMAS des verres ternaires pour 3 valeurs du rapport $\frac{\text{SiO}_2}{\text{PbO}}$ et 3 taux d'aluminium.

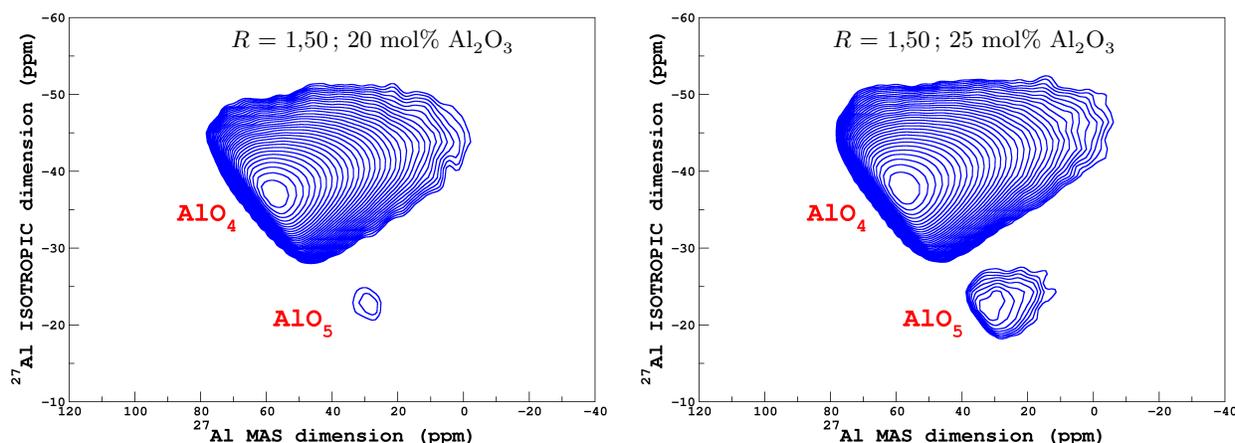


FIGURE 5.35 – Spectres RMN ^{27}Al -MQMAS des verres ternaires pour un rapport $\frac{\text{SiO}_2}{\text{PbO}} = 1,50$ à 20 et 25% d'alumine.

4,5 MHz) **que du calcium** ($C_Q \sim 6,5$ MHz) (Valeurs mesurées dans des aluminoborosilicates [57]). Étant donné que la nature du modificateur n'évolue pas au sein de nos séries de verres, l'origine de l'élévation de C_Q doit être cherchée ailleurs : dans l'évolution de l'environnement chimique (seconds voisins de Al). On peut s'attendre à ce qu'un aluminium entouré par quatre silicium ou quatre aluminium dans sa seconde sphère de coordination soit caractérisé par un faible C_Q , son environnement étant relativement symétrique [60, 59]. A contrario, l'introduction de désordre chimique dans l'environnement de l'aluminium doit induire une élévation du couplage quadripolaire, son environnement devenant dissymétrique [60, 59]. On peut ainsi attribuer l'élévation du C_Q mesuré dans nos verres à l'augmentation du désordre chimique autour de l'aluminium au fur et à mesure que le taux d'alumine augmente. Initialement, l'aluminium, présent en faible teneur dans la structure (5 mol% Al_2O_3), doit être majoritairement entouré par quatre silicium, et est caractérisé par un faible couplage quadripolaire ($C_Q \sim 4,3$ MHz). **Au fur et à mesure que la teneur en alumine augmente, la formation de liaisons Al-O-Al devient plus probable, et un désordre chimique s'installe dans l'environnement de l'aluminium**, qui conduit à une élévation du couplage quadripolaire jusqu'à atteindre une valeur élevée de 7,1 MHz à 25% Al_2O_3 . Dans ce dernier verre, la majorité des atomes d'aluminium doivent compter au moins un voisin aluminium dans leur seconde sphère de coordination. **Il apparaît donc que si le plomb compense plutôt bien l'aluminium (majorité d'unités AlO_4 , même aux fortes teneurs en alumine), la structure de ces verres ternaires est caractérisée par une mauvaise dispersion des atomes d'aluminium, qui ont normalement tendance à s'entourer d'atomes de silicium (principe dit de Lowenstein), et donc par un désordre chimique élevé.**

RMN ^{29}Si

Pour tous les rapports $R = \frac{\text{SiO}_2}{\text{PbO}}$, lorsqu'il n'y a pas d'aluminium, le spectre du silicium présente 2 contributions bien marquées (Fig. 5.38) : la première à -110 ppm est caractéristique des espèces Q^4 et la seconde à -95 ppm est attribuée aux espèces Q^3 en accord avec les travaux de Fayon et al. [25]. La bande à -110 ppm voit son intensité diminuer lorsqu'on augmente le taux de PbO et

TABLE 5.12 – Valeurs des paramètres δ_{iso} (ppm) et C_Q (MHz) pour les verres ternaires de cette étude, obtenus par simulation des spectres ^{27}Al -MAS (Fig. 5.32,5.33).

	$R=1,86$		$R=1,50$		$R=1,20$	
mol% Al_2O_3	δ_{iso}	C_Q	δ_{iso}	C_Q	δ_{iso}	C_Q
5	59,0	4,5	59,3	4,3	59,7	4,1
10	60,8	5,2	61,0	5,0	61,6	4,7
15	62,5	5,9	62,7	5,5	63,2	5,2
20			64,3	6,2		
25			66,1	7,1		

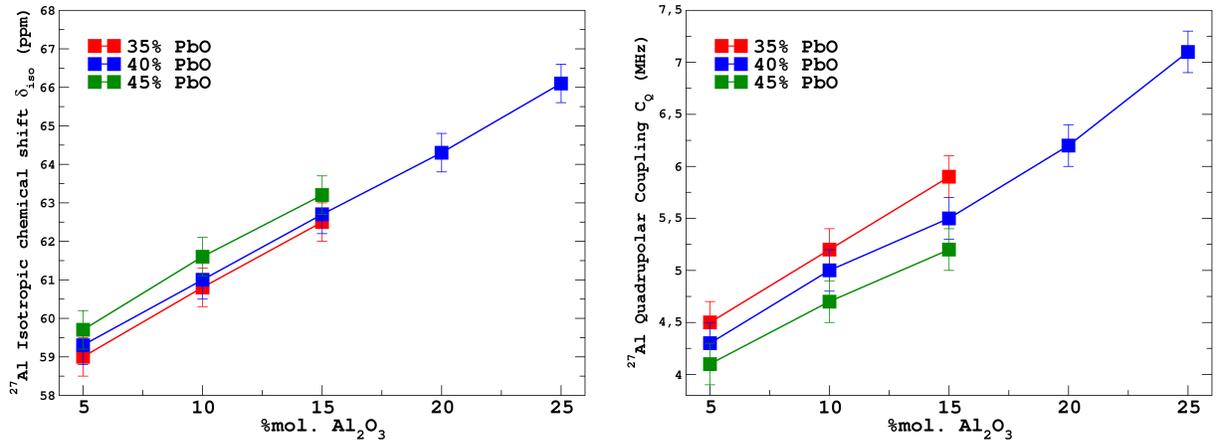


FIGURE 5.36 – Évolution du déplacement chimique (δ_{iso}) à gauche et du couplage quadripolaire (C_Q) à droite en fonction du taux d'aluminium pour les trois séries de verres, issus de la simulation des spectres RMN ^{27}Al -MAS.

Chapitre 5 : Étude de la structure et des propriétés des verres du système $SiO_2-PbO-Al_2O_3$

TABLE 5.13 – Rapport $\frac{n_{Al}}{n_{Si}}$ (at%) pour les verres de la série centrale ($R = 1, 50$) à teneur en alumine croissante.

	5 mol% Al_2O_3	10 mol% Al_2O_3	15 mol% Al_2O_3	20 mol% Al_2O_3	25 mol% Al_2O_3
$\frac{n_{Al}}{n_{Si}}$	0,17	0,37	0,59	0,83	1,11

la bande à -95 ppm se décale vers les grands déplacements chimiques (Fig. 5.38 - à droite). Ceci indique que l'augmentation de la teneur en oxyde de plomb du verre provoque la dépolymérisation du réseau silicaté, le nombre d'unités Q^4 diminue au profit du nombre d'espèces Q^3 , et conduit à la variation de l'environnement local moyen des espèces Q^3 .

Pour les verres ternaires, une seule bande est visible sur les spectres RMN ^{29}Si -MAS à -95 ppm. L'absence de la bande à -110 ppm peut être due, soit à une dépolymérisation (diminution de n) soit à la formation de liaisons Si-O-Al (augmentation de p). En effet, l'introduction d'aluminium dans l'environnement du silicium provoque le décalage du signal RMN vers les hauts déplacements chimiques (Fig. 5.37). Pour un taux d'alumine fixe, l'augmentation de la teneur en PbO conduit à un décalage de la bande vers les hauts déplacements chimiques, dû à la dépolymérisation du réseau silicaté. Pour un rapport R donné, lorsqu'on ajoute de l'aluminium, on n'observe plus qu'une seule contribution. L'ajout progressif d'aluminium induit également un décalage de la bande vers les hauts déplacements chimiques jusqu'à 15 mol% d'alumine (Fig. 5.38). Ceci peut-être dû à la formation d'atomes d'oxygène non-pontant, et donc au passage à des espèces Q_{pAl}^n de n inférieurs, ou, plus probablement au vu du comportement d'autres verres aluminosilicatés, l'augmentation du déplacement chimique du ^{29}Si peut indiquer une diminution de l'angle Si-O-T ($T = Al, Si$) entre deux tétraèdres dû à l'augmentation du nombre d'ions aluminium parmi les seconds voisins du silicium, c'est à dire au passage à des espèces Q_{pAl}^n de p supérieurs [61]. Malheureusement, les spectres MAS sont insuffisants pour savoir quel phénomène est à l'œuvre ici. Pour lever le doute, nous avons synthétisé deux verres enrichis en ^{17}O contenant 0 et 15% d'alumine, ce qui nous a permis d'enregistrer des spectres MQMAS et de distinguer les ONP des Si-O-Al. Par ailleurs, au delà de 15 mol% Al_2O_3 (20 et 25% Al_2O_3), le spectre ^{29}Si n'évolue plus (Fig. 5.39), contrairement au spectre ^{27}Al (Fig. 5.33). **Ceci semble indiquer qu'au delà de 15 mol% d'alumine, l'aluminium ajouté ne forme que des liaisons Al-O-Al**, car l'environnement du silicium est presque "saturé" en aluminium ($\frac{n_{Al}}{n_{Si}}$ proche de 1) dans le cas du verre contenant 20 mol% Al_2O_3 (table 5.13), et le devient totalement dans le cas du verre le plus riche en alumine de la série (25 mol% Al_2O_3).

RMN ^{17}O

Les spectres RMN ^{17}O MAS (Fig. 5.40) présentent deux bandes distinctes autour de 40 et 130 ppm. La bande à faible déplacement chimique est attribué aux atomes d'oxygène pontant et celle à fort déplacement chimique est attribué aux atomes d'oxygène pontant. Il apparaît donc que **l'introduction d'alumine (15 mol% Al_2O_3) provoque une nette diminution du nombre d'ONP et donc une repolymérisation du réseau**. Par ailleurs, la bande attribuée aux atomes d'oxygène liés uniquement au plomb (Pb-O-Pb) se situe vers 250 ppm [39, 38]. Cette bande n'est pas observée sur le spectre du verre contenant 15 mol% d'alumine, mais il se pourrait qu'une faible quantité de Pb-O-Pb existe dans le verre dépourvu d'alumine, dont le spectre présente un très faible signal dans cette zone. La simulation des spectres ^{17}O MAS a été réalisée par T. Charpentier afin de quantifier la quantité d'ONP dans les deux verres. Ces valeurs mesurées ont été comparées aux

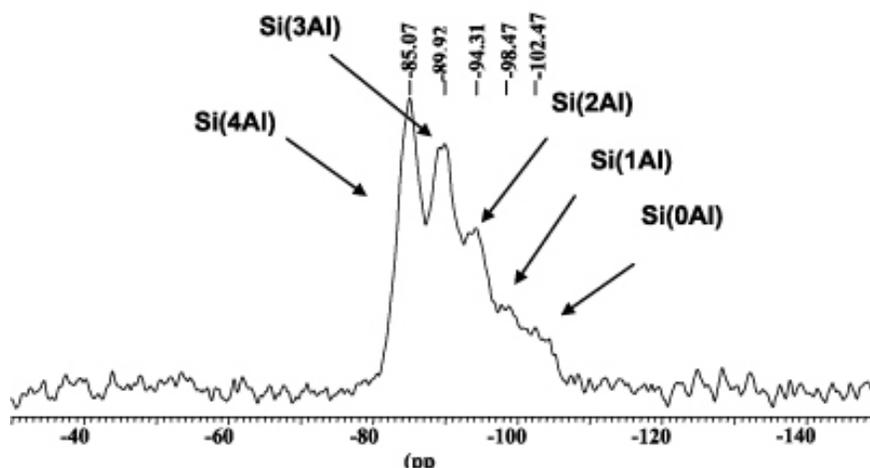


FIGURE 5.37 – Spectre RMN ^{29}Si -MAS d'une zéolithe (aluminosilicate cristallisé) illustrant le décalage du signal RMN du silicium en fonction du nombre d'atomes d'aluminium dans sa seconde sphère de coordination (Site internet de l'Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON)).

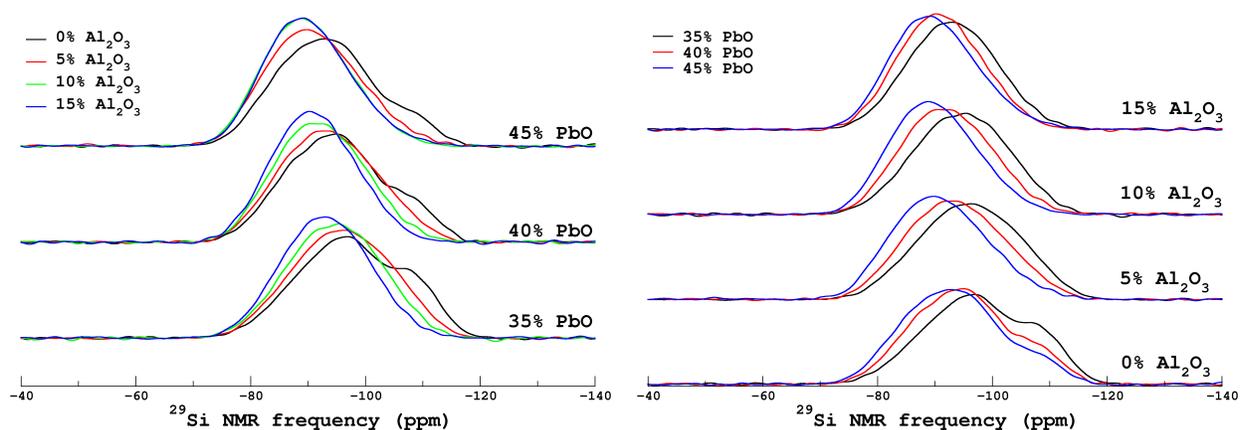


FIGURE 5.38 – Évolution du spectre ^{29}Si -MAS des verres préparés pour cette étude en fonction du taux d'alumine pour les différents rapports R (à gauche) et en fonction du rapport R pour les différents teneurs en alumine (à droite).

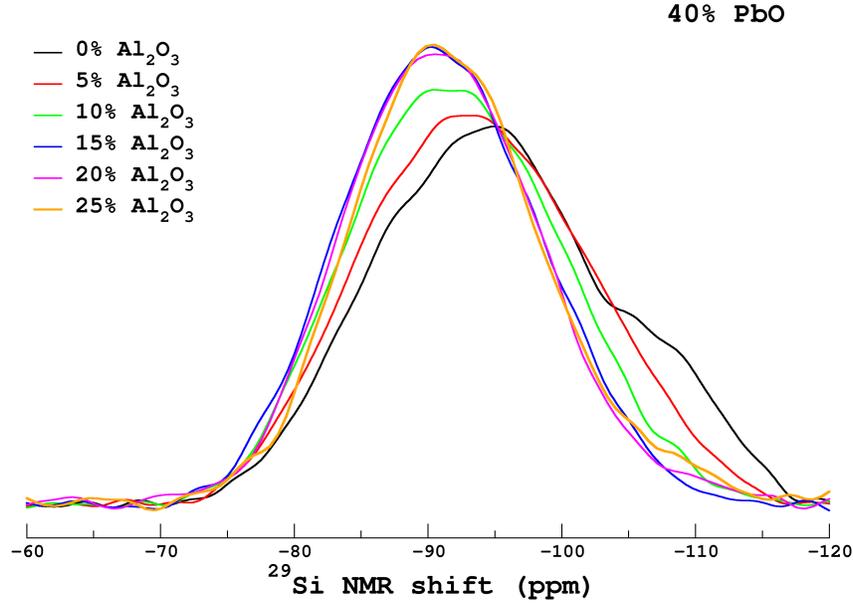


FIGURE 5.39 – Évolution du spectre ^{29}Si -MAS en fonction du taux d'alumine pour un rapport $R = 1, 50$.

valeurs théoriques, calculées à partir des compositions mesurées par EDX (table 5.7), attendues en considérant qu'une mole de PbO provoque la formation de deux ONP et que chaque mole de Al_2O_3 provoque la disparition de deux moles d'ONP (table 5.14, Eq. 5.3.2).

$$\frac{n(\text{ONP})}{n_{\text{total}}(\text{O})} = \frac{2(n_{\text{PbO}} - n_{\text{Al}_2\text{O}_3})}{n_{\text{PbO}} + 2n_{\text{SiO}_2} + 3n_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad (5.3.2)$$

Il apparaît donc que le verre ne contenant pas d'alumine est plus polymérisé que prévu (table 5.14), cela pourrait être dû à la présence de liaisons $Pb-O-Pb$ dans le verre. Pour évaluer leur quantité on peut considérer que chaque $Pb-O-Pb$ est équivalent à deux ONP (Eq. 5.3.3). On trouve que 4,2 mol% des atomes d'oxygène devraient être liés uniquement au plomb ($Pb-O-Pb$). Cette teneur en liaisons $Pb-O-Pb$ pourrait être la source du très léger signal visible sur le spectre ^{17}O MAS de ce verre. À notre connaissance, aucun verre contenant cette teneur en oxyde de plomb (40 mol% PbO) n'a été analysée par RMN ^{17}O dans la littérature, mais Angeli et al. [39] ont détecté la présence de liaisons $Pb-O-Pb$ dans des verres contenant 50 mol% de PbO et Lee et Kim [38] ont quantifié une teneur de 6,7 mol% $Pb-O-Pb$ dans un verre binaire contenant 60 mol% de PbO et détectent un faible signal sur leur spectre MAS (Fig. 5.13). Étant donné que la teneur en $Pb-O-Pb$ doit augmenter avec la teneur en oxyde de plomb, il envisageable de considérer qu'un verre binaire contenant 40 mol% PbO présente une faible teneur (4,2 mol%) d'atomes d'oxygène uniquement liés au plomb ($Pb-O-Pb$). Il apparaît également que le verre contenant 15 mol% d'alumine est très légèrement moins polymérisé que prévu (table 5.14). Cette écart n'est cependant pas assez élevé pour écarter totalement une incertitude liée à la quantification par RMN, ou à la mesure de composition.

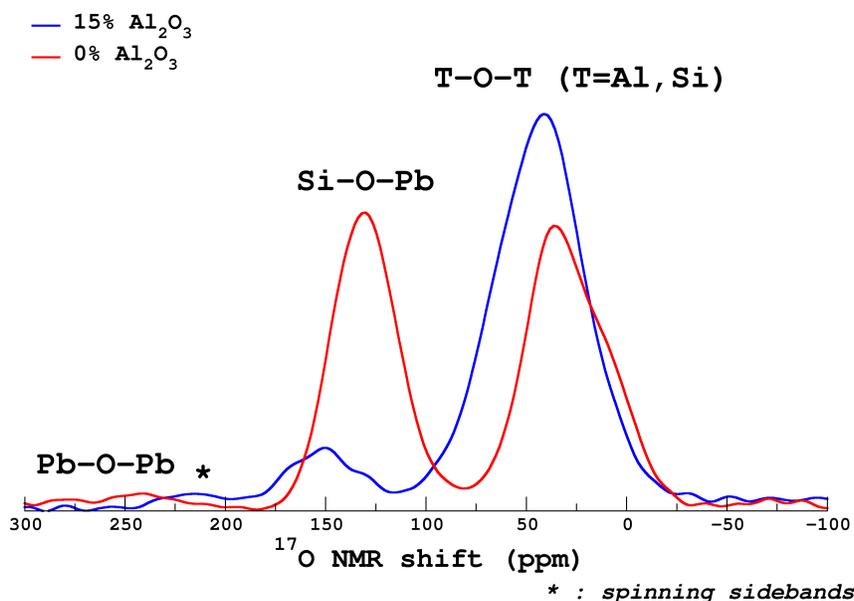


FIGURE 5.40 – Spectre RMN ^{17}O -MAS des verres enrichis en ^{17}O synthétisés au cours de cette étude. * Bande de rotation.

TABLE 5.14 – Rapports $\frac{n(O_{NP})}{n_{total}(O)}$ (mol%) mesurés par simulation des spectres RMN ^{17}O MAS et calculés à partir des compositions mesurées par EDX (table 5.7) en utilisant l'équation 5.3.2.

	RMN	Calcul
$Pb_{40}Si_{60}Al_0$	44,0	52,0
$Pb_{40}Si_{60}Al_{15}$	8,8	6,5

$$\frac{n_{Pb-O-Pb}}{n_{total}(O)} = \frac{2n_{PbO} - 0,44n_{total}(O)}{2n_{total}(O)} \quad (5.3.3)$$

Les spectres O_{17} MQMAS (Fig. 5.41) permettent de discerner les contributions Si–O–Si et Si–O–Al. Sans surprise, il apparaît que l'introduction d'alumine conduit à la formation de nombreuses liaisons Si-O-Al. **On observe donc une repolymérisation du verre, lorsqu'on ajoute de l'alumine dans le verre avec essentiellement une élévation des nombres n et p d'atomes d'aluminium dans les unités Q_{pAl}^n .**

5.3.3 Diffusion des rayons X et des neutrons

Afin d'étudier l'effet de l'ajout d'alumine dans les verres de silicates de plomb sur la dispersion du plomb, nous avons également réalisé des expériences de diffusion de RX (DRX)¹⁰ et de neutrons

10. Les expériences de DRX ont été réalisées par L. Cormier (IMPMC, Sorbonne Universités)

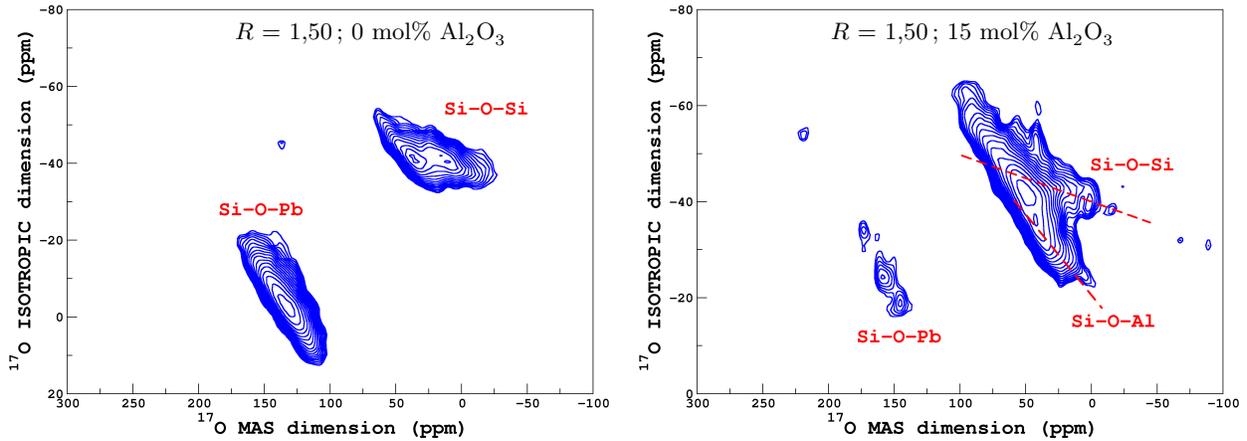


FIGURE 5.41 – Spectres ^{17}O MQMAS des verres enrichis en ^{17}O synthétisés au cours de cette étude.

(DRN)¹¹, pour suivre l'évolution de la distance intercationique Pb-Pb, avec la teneur en alumine. Pour nous aider à attribuer les différentes contributions observées sur les fonctions de distribution de paires ($g(r)$) issus des données de DRN, T. Charpentier a réalisé des modèles structuraux (240 atomes) par dynamique moléculaire relaxés par théorie de la fonctionnelle de densité (DFT PBE). Les données de DRX ont été, quant à elles, attribuées grâce aux travaux de Takaishi et al. [27].

Les facteurs de structure ($S(Q)$, Fig. 5.42) issus de la DRX sont, logiquement, dominés par la corrélation Pb-Pb, en raison du numéro atomique élevé du plomb. Il apparaît que l'augmentation de la teneur en alumine ne provoque quasiment aucune modification du signal et en particulier, la bande à $3,8 \text{ \AA}$ attribuée à la distance Pb-Pb n'évolue pas. Il semble donc que **l'alumine n'a aucun effet majeur sur la dispersion du plomb dans les verres ternaires.**

De même, les facteurs de structure issus de la DRN n'évoluent que très peu avec la teneur en alumine (Fig. 5.43), si ce n'est la bande située vers $3,7 \text{ \AA}$ sur la $g(r)$ dont l'intensité diminue lorsque le taux d'alumine augmente dans les verres. Grâce aux fonctions de distribution de paires calculées à partir des modélisations (Fig. 5.44), nous avons pu attribuer cette bande à la distance Pb-Si. Cela indique que la distance moyenne Pb-Si augmente avec la teneur en alumine, ce qui s'explique par le changement de rôle structural joué par le plomb. En effet, initialement le plomb joue le rôle cation modificateur dans le verre binaire et se trouve donc proche du silicium. Lorsque l'alumine est ajoutée dans le verre, elle provoque sa repolymérisation et une partie des cations Pb^{2+} deviennent compensateur de charge des unités AlO_4^- . Ces ions Pb^{2+} se trouvent alors à proximité de ces unités, et par conséquent plus éloignés du silicium. La distance moyenne Pb-Si augmente ainsi avec la teneur en alumine.

11. Les expériences de diffusion de neutrons ont été réalisées au LLB, Saclay.

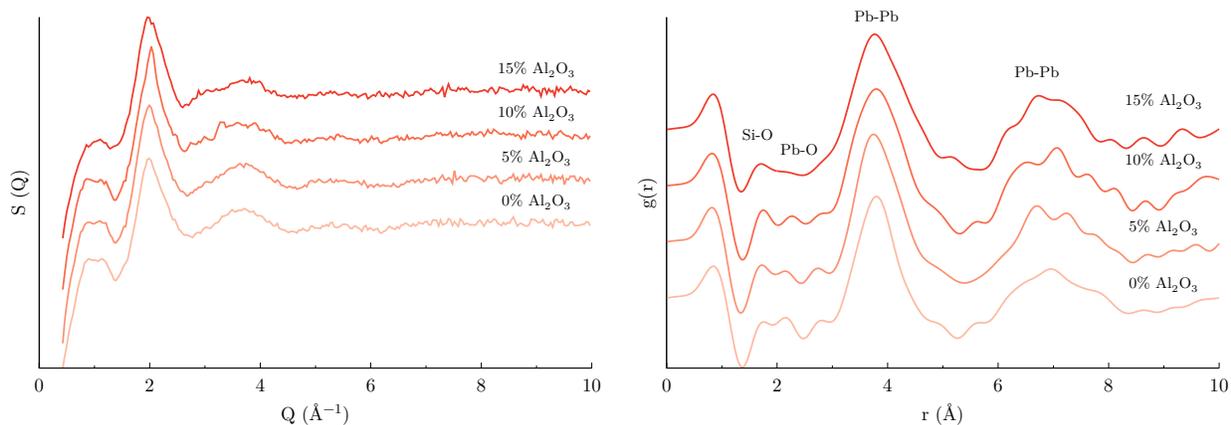


FIGURE 5.42 – Facteur de structure $S(Q)$ (à gauche) et fonction de distribution de paires $g(r)$ (à droite) des verres de la série centrale ($R = 1, 50$) obtenus par traitement des données de diffusion des rayons X.

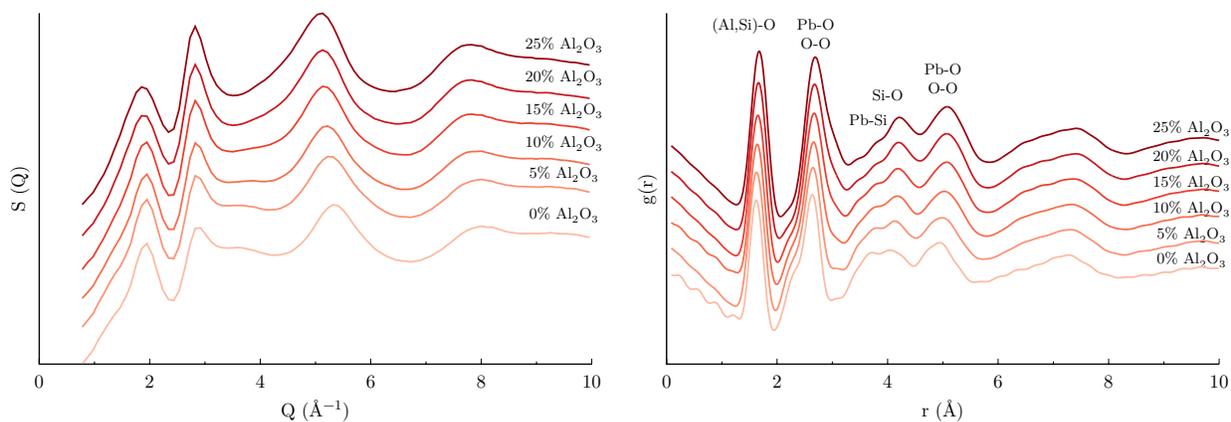


FIGURE 5.43 – Facteur de structure $S(Q)$ (à gauche) et fonction de distribution de paires $g(r)$ (à droite) des verres de la série centrale ($R = 1, 50$) obtenus par traitement des données de diffusion des neutrons.

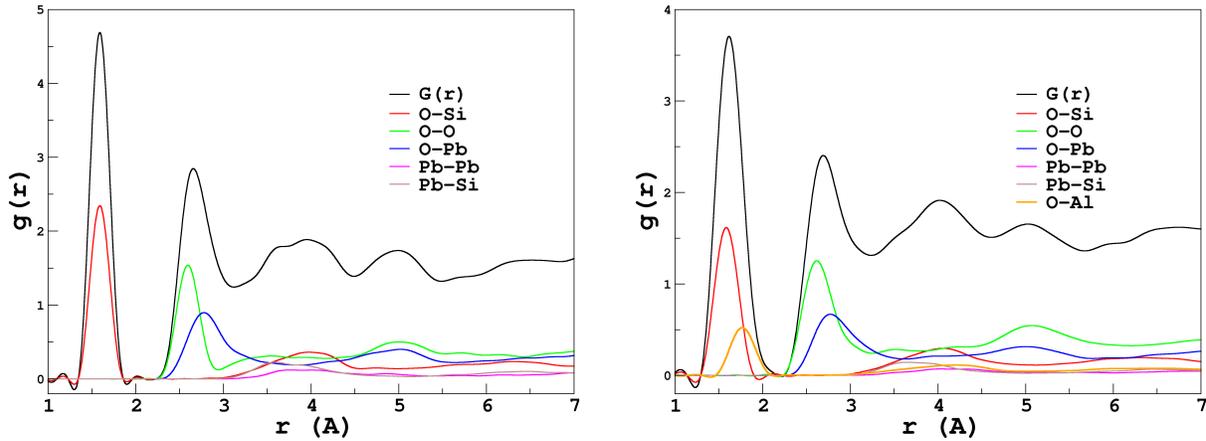


FIGURE 5.44 – Fonction de distribution de paires calculées à partir des modèles (DFT PBE) pour les verres caractérisés par un rapport $\frac{\text{SiO}_2}{\text{PbO}} = 1,50$ et contenant 0% d'alumine - à gauche - et 15% d'alumine - à droite.

5.3.4 Discussion

À l'issu de cette étude structurale sur nos trois séries de verres, il est manifeste que l'ajout d'alumine à un verre binaire de silicate de plomb provoque sa repolymérisation. Les ions Pb^{2+} passe alors progressivement d'un rôle de modificateur à un rôle de compensateur de charge des unités AlO_4^- . Cela permet d'expliquer l'évolution des propriétés physiques mesurées sur les séries de verres étudiées au cours de ces travaux. En effet, l'augmentation de la viscosité du liquide, de la température de transition vitreuse, et du volume molaire des verres avec la teneur en alumine découle toutes de cette polymérisation accrue du réseau vitreux. À ce titre, ce système ternaire se comporte de la même manière que beaucoup d'autres, notamment les aluminosilicates alcalins et alcalino-terreux.

Néanmoins, nos expériences de RMN ^{17}O ont révélé que dans le verre binaire ($60\text{SiO}_2\text{-}40\text{PbO}$), le réseau vitreux est moins dépolymérisé qu'attendu au vu de la composition. En effet, nous avons montré qu'il existait dans ce verre une petite quantité d'atomes d'oxygène non liés au silicium (Pb-O-Pb) et que cela induit une diminution du nombre d'ONP. Ceci permet d'expliquer pourquoi les verres binaires de silicates de plomb ont des viscosités et des températures de transition vitreuse plus élevées que les verres alcalins, fait observé par Ben Kacem et al. [47]. Ce type d'atomes d'oxygène n'a cependant pas été mis en évidence dans les verres ternaires.

Par ailleurs, nous avons vu que ces verres d'aluminosilicates de plomb sont fortement désordonnés. Nous avons vu, en effet, par spectroscopie Raman, que les polyèdres de coordination du plomb, dont la structure est initialement proche des polyèdres PbO_4 rencontrés dans les structures cristallines, deviennent d'autant moins bien définis que la teneur en alumine est élevée. De même, nous avons montré, en observant l'évolution du couplage quadripolaire C_Q de ^{27}Al , que le désordre chimique dans la structure augmente lorsqu'on introduit de l'alumine, les ions Al^{3+} ayant une forte tendance à former des liaisons Al-O-Al dans ces verres. Ceci est particulièrement marqué lorsque le taux d'alumine dépasse 15 mol%. En effet, l'addition d'alumine au-delà de cette teneur ne provoque plus d'évolution sur les spectres RMN du ^{29}Si preuve indirecte de la formation de nouvelles liaisons Al-O-Al. Cela conduit également, à ces teneurs élevées en alumine (20 et 25 mol% Al_2O_3), à la for-

Chapitre 5 : Étude de la structure et des propriétés des verres du système $SiO_2-PbO-Al_2O_3$

mation d'unités AlO_5 , alors même que la teneur en oxyde de plomb permettrait une compensation de charge (et donc la formation préférentielle d'unités AlO_4). Ce désordre structural élevé pourrait expliquer le bon comportement de ce système ternaire vis à vis de la vitrification, dont on arrive à faire des verres par simple fusion-trempe sur une large gamme de compositions, comme le montre ces travaux ainsi que ceux de Ben Kacem et al. [47] (Fig. 5.21, 5.22).

Conclusion du chapitre 5

Dans ce chapitre, nous avons développé nos travaux sur le système ternaire $\text{PbO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et en particulier sur l'effet de l'ajout d'alumine à un verre de silicate de plomb. Pour ce faire nous avons réalisé une série de quatorze verres pour trois rapports $\frac{\text{SiO}_2}{\text{PbO}}$ différents et avec des teneurs en alumine croissantes (0-25 mol% Al_2O_3), dont nous avons étudié les propriétés physiques (viscosité du liquide, température de transition vitreuse et volume molaire de verre) et la structure par une approche multispectroscopique (Raman, RMN multinucléaire ^{27}Al , ^{29}Si , ^{17}O , DRX et DRN).

Nos travaux ont révélé que les verres d'aluminosilicate de plomb se comportent sensiblement comme les aluminosilicates alcalins. En effet, le plomb dans les verres binaires joue le rôle de modificateur, tout au moins dans les compositions à l'étude ici, et devient compensateur de charge des unités AlO_4^- dans les verres ternaires. Ainsi, l'aluminium s'insère dans la structure sous sa forme tétracoordinée et provoque la repolymérisation du réseau vitreux, ce qui permet d'expliquer les évolutions des propriétés physique étudiées en fonction de la teneur en alumine : augmentation de la viscosité du liquide, de la température de transition vitreuse et du volume molaire du verre. Cette modification du rôle du plomb semble provoquer un changement du polyèdre de coordination du plomb, qui forme des petits polyèdres (coordination de 3,4) bien définis dans les verres binaires, et qui deviennent moins bien définis lorsqu'il joue le rôle de compensateur.

Néanmoins le plomb apparaît ici comme un cation un peu particulier, par rapport aux cations modificateurs/compensateurs classiques tels que les alcalins et les alcalino-terreux. Il forme, dans les verres binaires, même aux faibles teneur en plomb étudiées ici (40 mol% PbO), des liaisons Pb-O-Pb , le verre est donc moins dépolymérisé qu'un verre de silicate alcalin. Ce type d'atomes d'oxygène n'a cependant pas été mis en évidence dans les verres ternaires.

Références du chapitre 5

- [1] H. Nasu and J. Mackenzie. Nonlinear optical properties of glasses and glass or gel-based composites. *Optical Engineering*, 26(2):102–106, 1987.
- [2] J. A. Ruller and J. M. Jewell. Raman and infrared spectra of lead gallosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 175(1):91 – 97, 1994.
- [3] W. H. Dumbaugh and J. C. Lapp. Heavy-metal oxide glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 75(9):2315–2326, 9 1992.
- [4] K. Bhargavi, M. Srinivase Reddy, P. Raghava Rao, N. Narasimha Rao, M. Sundara Rao, V. Ravi Kumar, and N. Veeraiah. The structural influence of aluminium ions on emission characteristics of Sm^{3+} ions in lead aluminium silicate glass system. *Materials Research Bulletin*, 47:267–273, 2012.
- [5] K. Bhargavi, M. Sundara Rao, N. Veeraiah, B. Sanyal, Y. Gandhi, and G. Sahaya Baskaran. Thermal luminescence of $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses exposed to gamma radiation. *International journal of applied glass science*, pages 1–9, 2014.
- [6] K. Bhargavi, B. Sanyal, M. Sundara Rao, R. Kumar, Y. Gandhi, G. Sahaya Baskaran, and N. Veeraiah. γ -ray induced thermoluminescence characteristics of the $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{:Pr}^{3+}$ glass system. *Journal of Luminescence*, 161:417–421, 2015.
- [7] K. J. Singh, Sandeep Kaur, and R. S. Kaundal. Comparative study of gamma ray shielding and some properties of $\text{PbO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ glass systems. *Radiation Physics and Chemistry*, 96:153–157, 2014.
- [8] M. Sundara Rao, V. Sudarsan, M. G. Brik, K. Bhargavi, Ch. Srinivas Rao, Y. Gandhi, and N. Veeraiah. The de-clustering influence of aluminum ions on the emission features of Nd^{3+} ions in PbO-SiO_2 glasses. *Optics Communications*, 298–299:135–140, 2013.
- [9] M. Sundara Rao, B. Sanyal, K. Bhargavi, R. Vijay, I. V. Kityk, and N. Veeraiah. Influence of induced structural changes on thermoluminescence characteristics of γ -ray irradiated $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{:Dy}^{3+}$ glasses. *Journal of Molecular Structure*, 1073:174–180, 2014.
- [10] J. L. Wiza. Microchannel plate detectors. *Nuclear Instruments and Methods*, 162(1):587–601, 1979.
- [11] L. P. Andersson, E. Grusell, and S. Berg. The parallel-plate electron multiplier. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 12(11):1015, 1979.
- [12] P. Kavouras, G. Kaimakamis, Th.A. Ioannidis, Th. Kehagias, Ph. Komninou, S. Kokkou, E. Pavlidou, I. Antonopoulos, M. Sofoniou, A. Zouboulis, C.P. Hadjiantoniou, G. Nouet, A. Prakouras, and Th. Karakostas. Vitrification of lead-rich solid ashes from incineration of hazardous industrial wastes. *Waste Management*, 23(4):361 – 371, 2003.
- [13] I. Ben Kacem, L. Gautron, D. Coillot, and D. R. Neuville. Structure and properties of lead silicate glasses and melts. *Chemical Geology*, 461(Supplement C):104 – 114, 2017. 10th Silicate Melt Workshop.
- [14] O. L. G. Alderman. *The Structure of Vitreous Binary Oxides : Silicate, Germanate and Plumbite Networks*. PhD thesis, University of Warwick, 2013.
- [15] G. Trinquier and R. Hoffmann. Lead monoxide. electronic structure and bonding. *The Journal of Physical Chemistry*, 88(26):6696–6711, 1984.

- [16] J. Zarzycki. *Les verres et l'état vitreux*. Masson, 1982.
- [17] W. Vogel. *Glass Chemistry*. Springer Verlag, 1992.
- [18] W. H. Zachariasen. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, 54(10):3841–3851, 1932.
- [19] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5):751–767, Sep 1976.
- [20] M. L. Boucher and D. R. Peacor. The crystal structure of alamosite, PbSiO_3 . *Zeitschrift für Kristallographie*, 126:98–111, 1968.
- [21] B. M. J. Smets and T. P. A. Lommen. The structure of glasses and crystalline compounds in the system $\text{PbO}-\text{SiO}_2$, studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48:420–430, 1982.
- [22] L. S. D. Glasser, R. A. Howie, and R. M. Smart. The structure of lead 'orthosilicate', $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$. *Acta Crystallographica Section B*, 37(2):303–306, Feb 1981.
- [23] R. M. Smart and F. P. Glasser. Compound formation and phase equilibria in the system $\text{PbO}-\text{SiO}_2$. *Journal of the American Ceramic Society*, 57(9):378–382, 1974.
- [24] K. Hirota and Y. T. Hasegawa. Phase relations in the system $\text{PbO}-\text{PbSiO}_3$. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 54(3):754–756, 1981.
- [25] F. Fayon, C. Bessada, D. Massiot, I. Farnan, and J.P. Coutures. ^{29}Si and ^{207}Pb NMR study of local order in lead silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 232–234:403 – 408, 1998.
- [26] D. De Sousa Meneses, M. Malki, and P. Echegut. Structure and lattice dynamics of binary lead silicate glasses investigated by infrared spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(8):769 – 776, 2006.
- [27] T. Takaiishi, M. Takahashi, J. Jisun, T. Uchino, and T. Yoko. Structural study on $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ glasses by x-ray and neutron diffraction and ^{29}Si MAS NMR measurements. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(6):1591–1596, 2005.
- [28] S. Feller, G. Lodden, A. Riley, T. Edwards, J. Croskrey, A. Schue, D. Liss, D. Stentz, S. Blair, M. Kelley, G. Smith, S. Singleton, M. Affatigato, D. Holland, M.E. Smith, E.I. Kamitsos, C.P.E. Varsamis, and E. Ioannou. A multispectroscopic structural study of lead silicate glasses over an extended range of compositions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(6):304 – 313, 2010.
- [29] T. Fujiu and M. Ogino. ^{29}Si NMR study on the structure of lead-silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 64(1):287 – 290, 1984.
- [30] S. Kohara, H. Ohno, M. Takata, T. Usuki, H. Morita, K. Suzuya, J. Akola, and L. Pusztai. Lead silicate glasses: Binary network-former glasses with large amounts of free volume. *Phys. Rev. B*, 82:134–209, Oct 2010.
- [31] H. W. Nesbitt and K. N. Dalby. High resolution O 1s XPS spectral, NMR, and thermodynamic evidence bearing on anionic silicate moieties (units) in $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ and $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glasses. *Canadian Journal of Chemistry*, 85(10):782–792, 2007.
- [32] Kim N. Dalby, H. Wayne Nesbitt, Valentina P. Zakaznova-Herzog, and Penelope L. King. Resolution of bridging oxygen signals from O 1s spectra of silicate glasses using XPS: Implications for O and Si speciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(17):4297 – 4313, 2007.

- [33] M. F. Sorokina, O. M. Kanunnikova, F. Z. Gil'mutdinov, and V. I. Kozhevnikov. X-ray electron spectroscopic investigation of the structure of double lead silicate glasses. *Glass and Ceramics*, 53(1):11–13, Jan 1996.
- [34] P. W. Wang and L. Zhang. Structural role of lead in lead silicate glasses derived from XPS spectra. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 194(1–2):129 – 134, 1996.
- [35] H. Hosono, H. Kawazoe, and T. Kanazawa. Coordination of Pb^{2+} in oxide glasses determined by ESR and properties of binary lead glasses. *Yogyo-Kyokai-Shi*, 90(9):544–551, 1982.
- [36] J. Rybicki, A. Rybicka, A. Witkowska, G. Bergmaski, A. Di Cicco, M. Minicucci, and G. Mancini. The structure of lead-silicate glasses: molecular dynamics and EXAFS studies. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(43):9781, 2001.
- [37] F. Fayon, C. Landron, K. Sakurai, C. Bessada, and D. Massiot. Pb^{2+} environment in lead silicate glasses probed by Pb- L_{III} edge XAFS and ^{207}Pb NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 243(1):39 – 44, 1999.
- [38] S. K. Lee and E. J. Kim. Probing metal-bridging oxygen and configurational disorder in amorphous lead silicates: Insights from ^{17}O solid-state nuclear magnetic resonance. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(1):748–756, 2015.
- [39] F. Angeli, P. Jollivet, T. Charpentier, M. Fournier, and S. Gin. Structure and chemical durability of lead crystal glass. Glass & Optical Materials Divison Meeting (GOMD 2017), 2017.
- [40] R. F. Geller and E. N. Bunting. Report on the systems lead oxide - alumina and lead oxide - alumina - silica. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 31:255–270.
- [41] S. Chen, B. Zhao, P.C. Hayes, and E. Jak. Experimental study of phase equilibria in the $PbO-Al_2O_3-SiO_2$ system. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 32(6):997–1005, 2001.
- [42] G. Dörsam, A. Liebscher, B. Wunder, and G. Franz. Crystal structures of synthetic melanotekite ($Pb_2Fe_2Si_2O_9$), kentrolite ($Pb_2Mn_2Si_2O_9$), and the aluminum analogue ($Pb_2Al_2Si_2O_9$). *American Mineralogist*, 93(4):573–583, 2008.
- [43] J. Ren, L. Zhang, and H. Eckert. Medium-range order in sol-gel prepared $Al_2O_3-SiO_2$ glasses: New results from solid-state NMR. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(9):4906–4917, 2014.
- [44] S. K. Lee and J. F. Stebbins. The degree of aluminum avoidance in aluminosilicate glasses. *American Mineralogist*, 84:937–945, 1999.
- [45] B. N. Roy. Infrared spectroscopy of lead and alkaline-earth aluminosilicate glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(4):846–855, 1990.
- [46] A. M. Sawvel, C. C. Sarah, W. L. Bourcier, and R. S. Maxwell. Local structure of amorphous $(PbO)_x[(B_2O_3)_{1-z}(Al_2O_3)_z]_y(SiO_2)_y$ dielectric materials by multinuclear solid state NMR. *Chemistry of Materials*, 17(6):1493–1500, 2005.
- [47] I. Ben Kacem. *Du cristal au plomb jusqu'aux déchets domestiques : Rôle du plomb dans les verres et les vitrocéramiques. Étude des systèmes $PbO-SiO_2$, $PbO-Al_2O_3-SiO_2$ et $PbO-CaO-SiO_2$* . PhD thesis, Université Paris-Est, 2017.
- [48] L. D. Pye, A. Montenero, and I. Joseph. *Properties of Glass-Forming Melts*. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2005.
- [49] M. S. Tite, I. Freestone, R. Mason, J. Molera, M. Vendrell-Saz, and N. WOOD. Lead glazes in antiquity - methods of production and reasons for use. *Archaeometry*, 40(2):241–260, 1998.

-
- [50] I. Biron. *Émaux sur métal du IXe au XIXe siècle*. Faton, 2015.
- [51] T. Furukawa, S.A. Brawer, and W.B. White. The structure of lead silicate glasses determined by vibrational spectroscopy. *Journal of Materials Science*, 13(2):268–282, 1978.
- [52] D. Neuville, D. De Ligny, and G. Henderson. *Advances in Raman Spectroscopy Applied to Earth and Material Sciences*, volume 78. 02 2014.
- [53] H. Ohno, T. Nagasaki, N. Igawa, and H. Kawamura. Neutron irradiation effects of PbO–SiO₂ glasses. *Journal of Nuclear Materials*, 179-181:473 – 476, 1991.
- [54] K. Witke, M. Willfahrt, Th. Hübner, and P. Reich. Low frequency raman investigations of lead borate and lead alumino borate glasses. *Journal of Molecular Structure*, 349:373–376, 1995.
- [55] S. Rossano and B. Mysen. *Raman Spectroscopy applied to Earth Sciences and Cultural Heritage*, volume 12 of *EMU Notes in Mineralogy*. The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland.
- [56] F. Angeli, T. Charpentier, P. Faucon, and J.-C. Petit. Structural characterization of glass from the inversion of ²³Na and ²⁷Al 3Q-MAS NMR spectra. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(47):10356–10364, 1999.
- [57] A. Quintas. *Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2007.
- [58] D.R. Neuville, L. Cormier, D. Caurant, and L. Montagne. *Du verre au cristal*. EDP Sciences, 2013.
- [59] S. Y. Park and S. K. Lee. High-resolution solid-state NMR study of the effect of composition on network connectivity and structural disorder in multi-component glasses in the diopside and jadeite join: Implications for structure of andesitic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 147:26 – 42, 2014.
- [60] S. K. Lee and J. F. Stebbins. The structure of aluminosilicate glasses: high-resolution ¹⁷O and ²⁷Al MAS and 3QMAS NMR study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(17):4091–4100, 2000.
- [61] S. Sen and R. E. Youngman. High-resolution multinuclear NMR structural study of binary aluminosilicate and other related glasses. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(23):7557–7564, 2004.

Conclusion générale

Dans ce travail de thèse, le cœur du sujet concernait les glaçures plombifères transparentes colorées par du fer, abondamment mises en œuvre par de Bernard Palissy, maître céramiste de la Renaissance. Par leur étude, nous cherchions à préciser des procédés de fabrication spécifiques, dont les secrets étaient jalousement gardés par l'artiste. Nous avons eu accès à des tessons céramiques retrouvés dans l'atelier parisien de Palissy aux Tuileries lors de fouilles archéologiques. Dans un premier temps, la caractérisation des glaçures jaunes à brunes (qualifiées de miel) a montré qu'il s'agissait de glaçures de composition assez homogène (60,5 % PbO - 30,0% SiO₂ - 6,0% Al₂O₃ - 3,5% Fe₂O₃, en masse) présentant peu de cristallisations, mis à part au niveau des interfaces entre pâte argileuse et glaçure. Sur la base de ces résultats, nous avons ensuite réalisé des échantillons répliques de ces glaçures miel, dans des conditions bien contrôlées (compositions, traitements thermiques), afin de tester l'influence de certains paramètres (composition et préparation du mélange glaçurant, nombre, températures et durée de cuissons, vitesses de refroidissement) sur les caractéristiques structurales, minéralogiques et chimiques des verres. Cette approche a également permis d'étudier les verres du système ternaire PbO–SiO₂–Al₂O₃ utilisé par Bernard Palissy. La caractérisation, par une approche multitechnique (DRX, MEB, EDX, MET, Raman, RMN ...) de ces reconstitutions et leur comparaison avec les glaçures anciennes nous a permis d'avancer quelques hypothèses quant aux procédés de fabrication de Bernard Palissy. Cela a conduit aussi à mieux connaître les propriétés et la structure des verres du système ternaire PbO–SiO₂–Al₂O₃, très largement employé dans l'art céramique depuis le Ier siècle av. J.C., mais qui sont peu décrites dans la littérature, en particulier en ce qui concerne l'effet structural de l'ajout de Al₂O₃ au système binaire SiO₂–PbO beaucoup plus largement étudié.

La caractérisation chimique, minéralogique et microstructurale des pâtes palysseennes a d'abord montré que Palissy utilisait très certainement des colorants pour modifier la couleur des argiles qu'il utilisait dans ses œuvres céramiques. De nombreux échantillons répliques, cuits selon des traitements thermiques variés (températures (950-1150 °C) et temps (1-24 h)), ont été réalisés et caractérisés par microscopie électronique et diffraction des rayons X par G. Wallez et Y. Coquinot, au laboratoire, et nous ont permis de comprendre les transformations minéralogiques en température des pâtes kaolinitiques de Palissy. Ainsi, en comparant les reconstitutions et les tessons archéologiques, en particulier le développement des phases cristallines qui les constituent, nous avons pu préciser l'intervalle de température utilisé par Palissy pour la cuisson de ses céramiques (950-1040 °C). L'examen approfondi des glaçures de couleur miel, colorées au fer (3,4 wt% Fe₂O₃, en moyenne) a révélé que les plus riches en fer contiennent des cristaux d'hématite Fe₂O₃ néoformée, dite secondaire, seule phase présente dans l'épaisseur de la glaçure. Entre la glaçure et la pâte se trouve une zone d'interface réactionnelle, peu étendue (~ 20 µm), constituée essentiellement de cristaux de feldspaths de plomb, formés par interaction entre la glaçure et la pâte au cours de la cuisson.

Suite à la découverte de cristaux d'hématite néoformée dans les glaçures miel de Palissy, nous avons entrepris une étude détaillée visant à comprendre les phénomènes de cristallisation au sein de ce système vitreux. De nombreux échantillons répliques, inspirés des compositions des glaçures miel de Palissy, ont ainsi été synthétisés en l'absence de support céramique. Nous avons d'abord réalisé le traitement thermique à différentes températures (740-1040 °C) de mélanges d'oxydes contenant

divers précurseurs de fer de nature et granulométrie variable. Ces glaçures riches en oxyde de fer (5,4 wt% Fe_2O_3) ont permis d'établir une succession des phases cristallines riches en fer qui se forment en fonction de la température : le liquide formé à basse température (777-900 °C) réagit avec l'hématite primaire Fe_2O_3 pour conduire à la cristallisation de mélanotékite $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_9$. Entre 900 et 940 °C, la mélanotékite est instable et est dissoute dans le liquide environnant, conduisant à une élévation de la teneur en fer au sein du liquide et à la cristallisation d'hématite secondaire. Au-delà de 940 °C, température de liquidus du système, l'hématite secondaire est dissoute à son tour, et l'on obtient un liquide exempt de cristaux qui conduit, par trempe, à un verre totalement transparent. Au cours du refroidissement, s'il est suffisamment lent (5 °C h^{-1}), se forme de la magnétoplumbite $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ sous forme de gros cristaux de forme hexagonale. Pour retrouver, comme dans les glaçures palisséennes la seule hématite secondaire, il faut donc se trouver dans un domaine restreint de température, à savoir entre 900 et 940 °C. Ensuite, afin de mieux comprendre l'effet de la teneur en agent colorant (ici le fer) sur la cristallisation des glaçures, nous avons préparé des verres répliques (frittes de verre) par fusion-trempe à haute température contenant des teneurs en oxyde de fer variables (0-10,5wt% Fe_2O_3) et avons réalisé, là encore, des traitements thermiques à différentes températures (700-1200 °C) afin d'étudier leur tendance à la cristallisation. Il est apparu que seul les verres contenant plus de 3,6 wt% d'oxyde de fer étaient sujets à un phénomène de cristallisation. Ceci permet d'expliquer pourquoi la majorité des glaçures miel de Palissy sont parfaitement transparentes car elles renferment des teneurs en Fe_2O_3 inférieures à cette valeur limite. Pour un verre contenant 5,4 wt% d'oxyde de fer, deux phases riches en fer sont susceptibles de cristalliser : l'hématite et la magnétoplumbite. Ici aussi, l'obtention de l'hématite seule est cantonnée à un intervalle de température très restreint, entre 915 et 950 °C. Que Palissy ait utilisé des mélanges d'oxydes ou des frittes de verre pour confectionner ses glaçures, il a donc dû travailler dans une gamme très étroite de température (autour de 925 °C), ce qui montre sa grande maîtrise des arts du feu, et surtout la parfaite connaissance de son four.

Pour étudier l'interface, et de manière plus générale, l'interaction entre la pâte et la glaçure lors de la cuisson, nous avons réalisé des synthèses de céramiques complètes (glaçure + support céramique), en déposant des mélanges glaçurants de différentes natures (mélanges d'oxydes et frittes de verre de différentes compositions) sur des pâtes kaolinitiques proches de celles employées par Palissy cuites (biscuits) ou crues, le tout dans un four à bois pour réaliser la cuisson des glaçures. Ces premiers essais nous ont principalement permis de conclure que Palissy, pour réaliser ses glaçures, déposait très certainement des frittes sur des biscuits, et pratiquait donc une double cuisson de ses objets. En effet, les dépôts réalisés à partir de mélanges d'oxydes conduisaient toujours, dans nos essais, à la présence d'infondus dans l'épaisseur des glaçures, ce qui n'a jamais été observé sur les céramiques de Palissy. L'hypothèse d'une double cuisson est quant à elle basée sur des considérations pratiques (dépôt du mélange glaçurant facilité) et des indices laissés par Palissy dans ses textes plutôt que sur des analyses physico-chimiques qui n'ont pas permis de discerner des différences significatives au niveau des matériaux obtenus par les procédés de simple ou double cuisson. Néanmoins, elle est confortée par les travaux précédemment présentés, puisque les pâtes et les glaçures de Palissy ont manifestement été cuites dans des gammes de températures différentes (entre 950 et 1040 °C pour les pâtes et entre 915 et 950 °C pour les glaçures réalisées à partir de frittes de verre). De plus, ces premiers essais ont montré qu'une glaçure initialement dépourvue d'alumine pouvait après cuisson en contenir jusqu'à atteindre les valeurs rencontrées dans les glaçures miel de Palissy (6-7 wt%). Cela nous a amené à réaliser des expériences complémentaires au laboratoire, en four

électrique, dans des conditions thermiques mieux contrôlées (température, durée de palier et vitesse de refroidissement). Nous avons donc synthétisé, à 1000 °C, des céramiques glaçurées en déposant des frites de verre de différentes compositions et avec différents temps de palier. L'acquisition de profils de concentration en aluminium (EDX) dans l'épaisseur de la glaçure, nous a permis de discriminer les différentes compositions frites initialement déposées : les frites initialement riches en alumine (6,5 wt% Al_2O_3) conduisent à des profils de concentration très plats tandis que celles initialement dépourvues d'alumine présentent des profils de concentration beaucoup plus pentus. En comparant ces profils, à ceux acquis sur les tessons de Palissy, nous avons pu conclure qu'il utilisait très certainement une fritte riche en alumine pour préparer ses glaçures miel. Enfin, en observant l'évolution temporelle de l'interface sur nos échantillons, notamment son extension, et grâce au concours de M. Godet (IMPMC) qui poursuit en ce moment ces travaux en utilisant la microscopie électronique en transmission dans le cadre d'un post-doctorat, notamment en étudiant l'effet de la température de cuisson, nous avons pu estimer que Palissy devait pratiquer un palier de température d'environ deux heures à 925 °C pour cuire ses glaçures.

Si les conclusions précédentes montrent que cette thèse a permis d'avancer sur les questions initiales liées au savoir-faire de Palissy, nos travaux ont aussi permis d'étudier plus en profondeur le système $\text{PbO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ en focalisant notre attention sur l'impact de l'addition d'alumine dans un silicate de plomb sur les propriétés physiques des verres de ce système. Des verres ont été synthétisés avec des teneurs en alumine croissantes (0-25 mol% Al_2O_3) pour trois rapports $\frac{\text{SiO}_2}{\text{PbO}}$. L'étude multi-spectroscopique (diffusion de rayons X, diffusion de neutrons, spectroscopies Raman et de résonance magnétique nucléaire (^{27}Al , ^{29}Si , ^{17}O)) de ces verres a été réalisée afin de collecter un maximum d'informations sur leur structure. Il est à noter d'abord que les verres de ce système se forment relativement facilement, par simple fusion trempe, jusqu'à 25 mol% d'alumine. L'augmentation du taux d'alumine dans ces verres conduit à une élévation de la température de transition vitreuse, de la viscosité ainsi que du volume molaire. Dans ces verres, l'aluminium est totalement en coordinence 4 jusqu'à 15 mol% d'alumine, il participe donc au réseau vitreux, ce qui permet d'expliquer l'évolution des propriétés de ces verres. En effet, les liaisons T-O-T (T= Al,Si) ont un fort degré de covalence qui les rend très directionnelles et difficiles à rompre. L'augmentation du nombre de ces liaisons au sein du verre, conduit donc à un réseau de plus en plus polymérisé et rigide, et difficile à mettre en mouvement sous l'effet de l'augmentation de la température, mais aussi à un réseau contenant davantage d'espaces libres (un réseau vitreux plus dépolymérisé étant plus compact au niveau de l'arrangement atomique). À partir de 20 mol% d'alumine une faible quantité d'aluminium passent en coordinence 5 et aucun aluminium en coordinence 6 n'a été détecté sur les gammes de composition étudiées. Tous ces résultats indiquent que le plomb, qui joue un rôle de modificateur dans les verres binaires pauvres en oxyde de plomb (< 50 mol% PbO) et de formateur pour les verres riches en oxydes de plomb, joue, dans les verres ternaires étudiés un rôle de compensateur de charge pour l'aluminium. Par conséquent, les polyèdres de coordination du plomb, qui sont relativement bien définis en l'absence d'alumine, deviennent de plus en plus désordonnés au fur et à mesure que le taux d'alumine augmente et que le plomb joue son rôle de compensateur. Cette augmentation globale du désordre est confirmée aussi par les données Raman et RMN. À cet égard, ce ternaire semble se comporter comme les aluminosilicates alcalins et alcalinoterreux.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes focalisés sur les glaçures miel de Palissy. Pour affiner davantage nos connaissances sur les pratiques du maître céramiste, il serait intéressant d'étudier

d'autres glaçures, puisque la particularité de Palissy est d'utiliser un grand nombre de glaçures différentes sur ses "rustiques figulines". Les glaçures vertes, colorées par le cuivre, constitueraient une poursuite logique à ces travaux, car elles ont des compositions proches des glaçures miel, mais elles contiennent de surcroît des teneurs variables en oxyde d'étain. Selon les teneurs, Palissy passe ainsi subtilement de la transparence à l'opacité et obtient de nombreuses nuances de vert. L'étude de ces glaçures pourrait également conduire à des travaux sur l'altération des verres de ce système, car les glaçures palysséennes comportant de fortes teneurs d'oxyde d'étain sont en général très altérées, contrairement à celles qui en sont dépourvues. Au vu de la bonne résistance des glaçures transparentes palysséennes, pourtant riches en oxyde de plomb, à l'altération, il serait également très intéressant d'étudier l'impact de l'ajout de la teneur en Al_2O_3 sur la durabilité des verres binaires $\text{SiO}_2\text{-PbO}$ et en particulier son effet sur la vitesse de lixiviation du plomb. Outre la compréhension de la bonne tenue des œuvres de Palissy malgré le temps d'enfouissement, cela pourrait apporter des éléments de réponse aux enjeux sanitaire des industries céramique et verrière. Dans un contexte plus large, les connaissances acquises ici quant à la physico-chimie des céramiques glaçurées pourraient être réinvesties pour étudier des glaçures plombifères de la Renaissance française et italienne autres que celles de Palissy (Della Robbia, Abaquesne, Saint-Porchaire).

Annexe A

Compositions des pâtes et des glaçures de Bernard Palissy

TABLE A.1 – Compositions (wt%) de divers pâtes céramiques de Palissy, mesurées par PIXE.

Tesson	Couleur	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
NP5	blanc	0,28	0,33	29,57	64,38	0,53	0,84	2,01	2,06
NP1	blanc	0,07	0,27	25,32	69,70	0,31	1,00	2,07	1,26
EP 470	blanc	0,04	0,31	26,94	68,54	0,31	0,50	1,96	1,40
EP445	blanc	0,11	0,35	22,22	73,33	0,80	0,51	1,48	1,21
EP2137	blanc	0,13	0,54	36,00	59,72	0,61	1,43	0,32	0,45
NP4	blanc	0,09	0,53	22,06	66,88	0,84	1,57	1,76	2,30
EP1066	blanc	0,41	0,68	24,91	67,48	1,95	0,72	1,31	1,46
EP2349	rouge	0,13	0,74	19,61	67,72	1,53	2,24	1,59	3,98
NP1	rouge	0,10	0,31	23,11	64,51	0,72	0,43	1,08	9,73
EP2257	rouge	0,17	0,78	23,89	61,09	1,53	1,35	0,96	8,66
EP1066	rouge	0,39	0,87	21,19	67,28	1,57	0,77	1,11	3,97
EP2344	rouge	0,13	0,53	17,39	67,94	1,15	1,78	1,48	6,52

TABLE A.2 – Composition (wt%) des glaçures incolores de Palissy.

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	CuO	As ₂ O ₅	SnO ₂	PbO
H476	1,50	0,71	4,80	39,00	1,35	1,15	0,15	0,16	1,00	0,00	0,01	0,06	0,00	0,04	49,00
EP1637	0,00	0,00	2,10	29,70	0,90	10,15	0,00	0,3	0,00	0,01	0,06	0,00	0,08	0,05	51,85
MR2295	1,26	0,42	1,12	41,66	0,74	1,28	0,09	0,22	0,57	0,01	0,02	0,11	0,00	0,35	51,96
MR2337	1,31	0,37	0,89	53,69	0,69	1,75	0,11	0,17	0,61	0,01	0,01	0,08	0,00	0,63	39,35

TABLE A.3 – Composition (wt%) des glaçures miel de Palissy.

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	CuO	As ₂ O ₅	SnO ₂	PbO
Glaçures transparentes															
EP354-1	0,03	0,07	6,53	30,19	0,17	0,56	0,42	0,00	2,79	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	59,21
EP354-2	0,00	0,07	6,35	28,31	0,21	0,81	0,57	0,00	3,36	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	60,25
EP445	0,08	0,11	5,64	28,03	0,14	0,65	0,45	0,00	2,45	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	62,47
EP1066-1	0,35	0,42	3,91	31,78	0,58	1,55	0,34	0,00	1,82	0,00	0,00	0,007	0,00	0,00	59,12
EP2137	0,00	0,20	4,97	25,80	0,21	0,99	0,31	0,00	3,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	64,15
EP341	0,02	0,12	5,50	26,98	0,23	0,58	0,42	0,03	3,79	0,04	0,00	0,00	0,00	0,22	58,98
EP422	0,08	0,14	6,61	27,90	0,47	0,55	0,44	0,00	3,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	60,69
NP5	0,31	0,14	6,14	27,03	0,01	0,05	0,33	0,02	2,86	0,01	0,02	0,06	0,15	0,05	62,08
EP2319	0,13	0,26	7,46	32,49	0,22	0,53	0,35	0,02	3,73	0,00	0,05	0,05	0,05	0,00	54,41
EP470	0,25	0,11	6,11	30,63	0,33	2,05	0,52	0,02	3,46	0,02	0,02	0,05	0,10	0,12	55,80
MR2337 pied	0,77	0,26	3,01	46,08	0,78	0,83	0,29	0,15	3,1	0,01	0,02	0,08	0,03	0,27	44,04
MR2337 coquilles	0,85	0,96	4,31	60,26	0,89	6,26	0,42	0,33	1,96	0,01	0,01	0,14	0,01	0,19	42,97
NP4	0,25	0,24	5,93	31,99	0,08	1,11	0,58	0,08	2,98	0,01	0,03	0,05	0,08	0,56	57,73
Glaçures cristallisées															
NP1	0,00	0,10	6,53	29,08	0,24	0,75	0,41	0,00	4,48	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	58,39
EP2361-2a	0,00	0,27	6,99	30,79	0,35	0,53	0,34	0,00	4,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	55,91
EP55	0,00	0,09	5,97	28,30	0,28	1,05	0,43	0,00	4,90	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	58,97
EP2349	0,18	0,23	5,02	28,11	0,36	0,75	0,41	0,03	3,22	0,09	0,00	0,03	0,03	0,41	61,08
Glaçures opacifiées															
EP2123-c1	0,00	0,00	5,4	25,2	1,00	1,80	0,00	0,20	2,80	0,07	0,09	0,00	0,30	10,60	51,10
MR2295	0,31	0,24	4,11	20,55	0,00	0,00	0,48	0,14	2,75	0,05	0,04	0,21	0,18	10,75	60,18

Annexe A : Compositions des pâtes et des glaçures de Bernard Palissy

TABLE A.4 – Composition (wt%) des glaçures vertes de Palissy.

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	CuO	As ₂ O ₅	SnO ₂	PbO
NP6	0,46	0,31	6,89	23,79	0,24	1,02	0,18	0,00	0,39	0,00	0,00	1,77	0,00	1,06	63,79
NP2	0,00	0,00	3,90	28,10	1,40	2,50	0,00	0,00	0,00	0,20	0,10	0,60	0,00	7,30	51,30
NP3-1	0,54	0,17	4,91	26,70	0,39	0,55	0,55	0,00	0,44	0,00	0,00	1,47	0,00	2,58	61,65
NP3-2	0,00	0,00	4,70	24,80	0,40	0,20	0,00	0,00	0,00	0,01	0,06	2,60	0,00	1,20	64,40
NP3-3	0,00	0,00	3,20	15,80	0,50	0,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	2,50	0,00	24,00	51,90
NP3-4	0,00	0,00	4,20	23,20	0,60	0,90	0,00	0,00	0,00	0,01	0,08	2,20	0,00	9,30	57,90
NP5	0,00	0,00	6,60	28,90	0,60	1,60	0,00	0,00	0,00	0,01	0,07	1,40	0,00	4,30	53,60
NP6	0,00	0,00	4,20	17,80	0,80	1,10	0,00	0,00	0,00	0,01	0,09	2,60	0,00	8,80	62,60
EP2123c1	0,00	0,00	4,70	28,20	0,60	2,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,08	1,70	0,00	5,80	54,70
EP1644	0,00	0,00	6,20	23,90	0,40	2,30	0,00	0,00	0,00	0,10	0,10	2,70	0,00	0,20	62,02
EP2278b	0,00	0,00	7,20	28,50	0,30	0,70	0,00	0,70	1,80	0,03	0,00	1,50	0,20	0,00	58,50
EP2367	0,00	0,00	3,90	33,70	1,50	1,60	0,00	0,04	0,70	0,10	0,00	0,90	0,60	0,30	55,60
H476	0,60	0,23	9,60	22,00	0,65	0,40	0,20	0,04	0,40	0,00	0,00	2,30	0,00	1,50	58,00
MR2295 grenouille 1	0,60	1,08	10,66	30,70	0,26	1,26	0,51	0,02	0,53	0,01	0,01	2,72	0,08	2,77	48,37
MR2295 grenouille 2	0,77	0,97	10,90	33,38	0,56	0,57	0,51	0,01	0,59	0,01	0,01	2,37	0,02	4,43	44,64
MR2295 lézard 1	0,67	1,08	9,71	27,44	0,33	0,59	0,51	0,01	0,72	0,01	0,02	3,22	0,00	2,80	52,54
MR2295 lézard 2	0,46	0,90	9,50	26,62	0,33	0,59	0,50	0,01	0,81	0,01	0,02	3,20	0,00	3,17	53,84
MR2295 lézard 3	0,74	1,09	9,61	28,18	0,29	0,49	0,44	0,01	0,62	0,01	0,02	3,42	0,03	4,11	50,61
MR2295 lézard 4	0,63	0,99	8,90	26,28	0,31	0,41	0,49	0,00	0,65	0,01	0,02	3,23	0,00	6,44	51,32

TABLE A.5 – Composition (wt%) des glaçures bleues de Palissy.

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	CuO	As ₂ O ₅	SnO ₂	PbO
EP1637	0,00	0,00	4,10	37,40	1,20	6,15	0,00	0,4	0,00	1,20	0,45	0,00	0,80	0,05	42,40
EP1644 clair	0,00	0,00	8,40	43,30	3,90	5,00	0,00	0,20	0,00	0,40	0,20	0,00	1,10	0,09	34,40
EP1644 foncé	0,00	0,00	4,70	25,40	1,80	4,50	0,00	0,20	0,00	0,40	0,20	0,00	1,10	0,20	57,40
H476	3,70	1,90	0,80	40,00	1,80	2,40	0,08	0,46	1,20	1,00	0,40	0,13	2,3	0,00	45,00
MR2295	1,26	0,87	2,19	30,68	0,65	11,14	0,21	1,12	1,08	0,16	0,05	0,07	0,21	1,54	45,13

TABLE A.6 – Composition (wt%) des glaçures brunes de Palissy.

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	CuO	As ₂ O ₅	SnO ₂	PbO
EP1644	0,00	0,00	3,35	23,6	0,55	2,50	0,00	1,15	2,15	0,15	0,1	0,00	0,55	11,60	52,15
H476	1,70	0,70	6,30	30,00	1,65	2,30	0,22	1,40	1,70	0,10	0,05	0,30	0,30	2,00	46,00
MR2295	1,93	0,97	2,79	39,54	1,77	8,16	0,23	1,15	0,96	0,18	0,05	0,09	0,14	0,40	40,69
MR2337 pince	1,15	0,58	3,86	27,18	,56	1,80	0,49	3,67	1,69	0,19	0,07	0,74	0,10	13,74	43,55

TABLE A.7 – Composition (wt%) des glaçures noires de Palissy.

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	CuO	As ₂ O ₅	SnO ₂	PbO
101.00-938.15	0,00	0,21	6,71	26,09	0,00	0,82	0,68	3,35	1,77	0,00	0,00	0,75	0,00	1,54	57,07
EP916(5253)	0,00	0,07	6,37	29,94	0,21	0,50	0,45	4,79	4,75	0,54	0,16	1,21	1,08	0,00	49,68

TABLE A.8 – Composition des glaçures pourpres de Palissy.

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	CuO	As ₂ O ₅	SnO ₂	PbO
MR2337 anse foncée	1,49	1,01	1,97	37,61	1,82	12,22	0,23	9,45	2,33	0,89	0,21	0,16	0,20	0,11	28,46
MR2337 anse claire	1,49	1,05	2,38	44,94	1,62	11,38	0,26	6,42	1,41	0,26	0,06	0,07	0,14	0,00	27,09

TABLE A.9 – Composition des glaçures grises de Palissy.

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	CuO	As ₂ O ₅	SnO ₂	PbO
MR2295 vipère	0,83	0,64	5,24	36,25	0,67	2,12	0,33	0,46	1,76	0,17	0,07	0,51	0,04	7,13	43,54
MR2295 tortue	1,20	0,87	3,56	34,49	0,47	2,17	0,39	0,52	1,90	0,19	0,07	0,43	0,35	8,82	44,32
MR2295 serpents	1,18	0,75	3,34	33,43	0,50	1,81	0,34	0,62	1,60	0,21	0,09	0,49	0,32	9,05	46,07
MR2295 poissons	1,03	0,55	3,86	28,47	0,43	1,66	0,35	0,46	1,70	0,16	0,07	0,44	0,08	12,38	47,98
H476	1,50	0,8	2,10	45,00	1,70	5,10	0,20	0,60	0,70	0,07	0,03	0,20	0,14	0,50	40,50
MR2337 écrevisses	1,62	0,68	3,83	36,68	0,75	2,35	0,31	0,77	1,83	0,18	0,07	0,74	0,08	8,45	41,18

Annexe B

Photos des tessons archéologiques dont les glaçures présentent des cristallisations

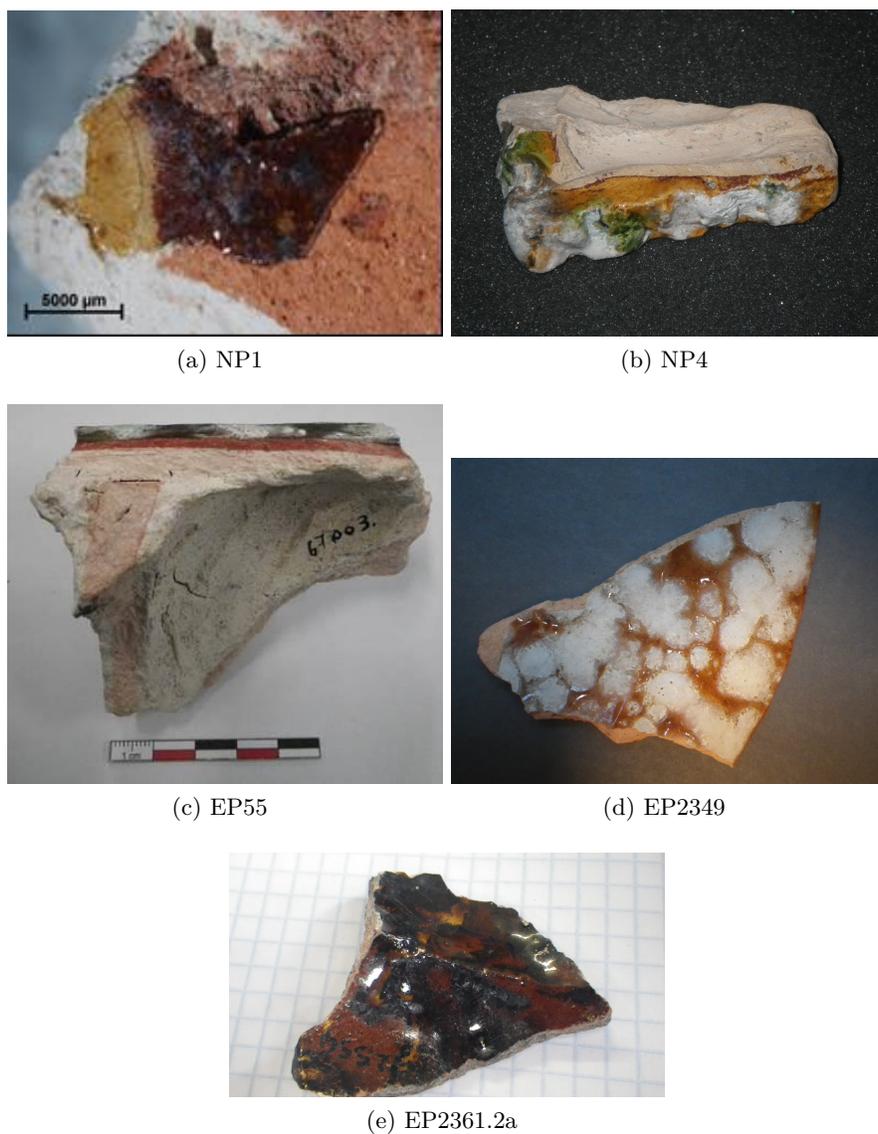


FIGURE B.1 – Tessons archéologiques dont les glaçures présentent des cristallisations.

Annexe C

Origine de la couleur dans les glaçures plombifères

Les couleurs des glaçures plombifères sont différentes des glaçures alcalines pour une même nature et teneur en oxyde de métal de transition. Ainsi pour les glaçures colorées au cuivre, on passe du bleu turquoise dans une glaçure alcaline à un vert profond pour une glaçure plombifère. De même, pour des glaçures colorées au fer, on passe d'une couleur jaune très pâle à une belle couleur miel. Même en l'absence de colorant, les deux compositions présentent des couleurs différentes : les verres plombifères sont de couleur jaune pâle tandis que les verres alcalins sont parfaitement incolores (Fig. C.1). Afin d'étudier l'origine de ces différences de couleur, une série de neuf verres de formule générale $57\text{SiO}_2-5\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Na}_2\text{O}-(38-x)\text{PbO}$ ($x = 0, 20, 38$) colorés par 0,4 mol% de colorant (CuO ou Fe_2O_3) a été préparée, de sorte à être proche des glaçures plombifères palysseïennes ($x=0$), et de garder une quantité constante d'oxyde modificateur ($\text{Na}_2\text{O}^+\text{PbO}$) au fur et à mesure que l'on passe d'un verre purement plombifère ($x=0$), à un verre mixte ($x=20$), à un verre purement sodique ($x=38$). Ces verres ont été étudiés par spectroscopie optique et RPE par A. Munoz-Bongrand (stagiaire M2 au laboratoire). Nous présenterons ici succinctement les résultats de spectroscopie optique obtenus au cours de ce stage.

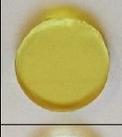
Type de matrice \ Colorant	Matrice au plomb	Matrice mixte (plomb et sodium)	Matrice sodique
Cu^{2+}			
Fe^{3+}			
/			

FIGURE C.1 – Lames des verres $57\text{SiO}_2-5\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Na}_2\text{O}-(38-x)\text{PbO}$ ($x = 0, 20, 38$) sans colorant et colorés au fer ou au cuivre, synthétisés pour cette étude.

C.1 Synthèse des verres

Les verres ont été synthétisés par fusion-trempe en creuset de platine. Les verres sont portés à température à ($7\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$). Après un palier d'une heure, les verres sont trempés à température ambiante et grossièrement broyés puis remis à fondre pour obtenir une meilleur homogénéité et éviter un phénomène de fusion ségrégative. À l'issu de cette seconde fusion, les verres ont été coulés dans des moules cylindriques en laiton, puis recuits sous T_g ($470\text{ }^{\circ}\text{C}$) pour évacuer les contraintes accumulées dans le verre lors de la trempe, tranchés et polis pour réaliser des lames fines (Fig. C.1).

La température de fusion a été adaptée selon la composition, les verres alcalins étant plus visqueux que les verres plombifères : les verres plombifères ont été portés à $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour les deux fusions, les verres mixtes ont été portés à $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, pour la première fusion puis à $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour la deuxième, et les verres alcalins ont été fondus à $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ puis à $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les compositions des verres ainsi formés sont rassemblées table C.1.

TABLE C.1 – Compositions nominales (mol%) des verres $57\text{SiO}_2-5\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Na}_2\text{O}-(38-x)\text{PbO}$ ($x = 0, 20, 38$) sans colorant, et colorés au fer ou au cuivre, synthétisés pour cette étude.

	PbO	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CuO
PbI (x=0)	38,0	0,0	57,0	5,0	0,0	0,0
NaPbI (x=20)	18,0	20,0	57,0	5,0	0,0	0,0
NaI (x=38)	0,0	38,0	57,0	5,0	0,0	0,0
PbCu (x=0)	37,8	0,0	56,8	5,0	0,0	0,4
NaPbCu (x=20)	17,8	20,0	56,8	5,0	0,0	0,4
NaCu (x=38)	0,0	37,8	56,8	5,0	0,0	0,4
PbFe (x=0)	37,8	0,0	56,8	5,0	0,4	0,0
NaPbFe (x=20)	17,8	20,0	56,8	5,0	0,4	0,0
NaFe (x=38)	0,0	37,8	56,8	5,0	0,4	0,0

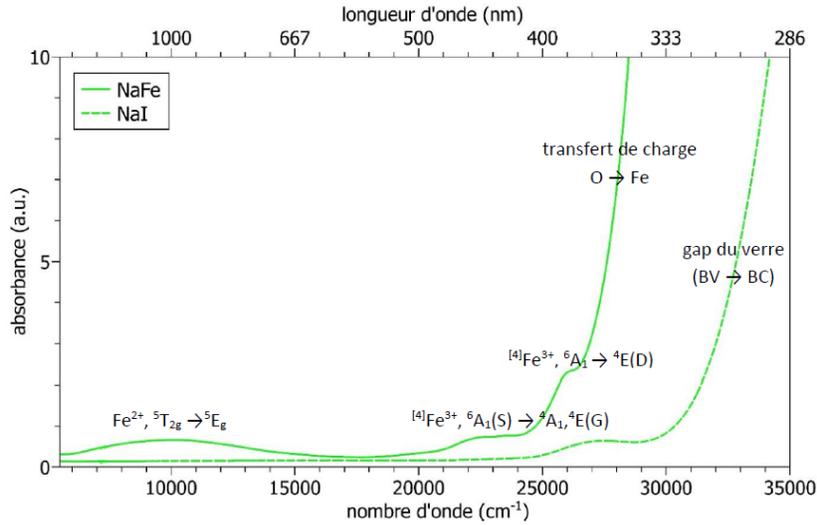


FIGURE C.2 – Spectres d'absorption optique des verres sodique non dopé (NaI) et dopé au fer (NaFe).

C.2 Résultats de spectroscopie optique

Les transitions observés sur les spectres optiques ont pu être identifiés, grâce à l'utilisation des diagrammes de Tanabe-Sugano et à la littérature.

Effet du dopage Les verres au fer analysés donnent tous les trois des spectres similaires, avec une bande d'absorption autour de $10\,000\text{ cm}^{-1}$, due à la transition $\text{Fe}^{2+}, 5\text{T}_{2g} \rightarrow 5\text{E}_g$, et également deux autres bandes à $22\,000$ et $26\,000\text{ cm}^{-1}$, attribuées respectivement aux transitions $[\text{Fe}^{3+}, 6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow 4\text{A}_1, 4\text{E}(\text{G})$ et $[\text{Fe}^{3+}, 6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow 4\text{E}(\text{D})$. L'absorption UV est due au transfert de charge $\text{O} \rightarrow \text{Fe}$: elle est décalée par rapport à l'absorption UV du verre sans colorant, qui est simplement due au gap du verre (Fig. C.2).

Effet de la matrice La bande de transition d-d du Fe^{2+} est décalée légèrement vers les grands nombres d'onde avec l'augmentation de la proportion de plomb (Fig. C.3), ce qui signifie que le champ cristallin Δ est d'autant plus élevé. Cependant cette variation n'est pas assez importante pour être la cause unique du changement de couleur qui a lieu avec l'ajout de plomb. Le changement de couleur est principalement provoqué par le décalage de la limite de transmission de l'UV jusqu'au visible (domaine violet-bleu), de sorte que le verre au plomb apparaît jaune-orange, couleur si particulière que nous qualifions de "miel". De même, dans les verres dopés au cuivre, la bande d'absorption autour de $12\,700\text{ cm}^{-1}$ (790 nm) due aux transition d-d de l'ion Cu^{2+} n'évolue quasiment pas avec la teneur en oxyde de plomb (Fig. C.4). Le changement de couleur du bleu turquoise au vert est donc provoqué, là encore, par le décalage, dans le visible, de la limite de transmission, due au transfert de charge $\text{O} \rightarrow \text{Cu}$ située à $30\,000\text{ cm}^{-1}$ dans le verre purement sodique.

1. Cette absorption est due à la transition $2\text{E}_g \rightarrow 2\text{T}_{2g}$ dans l'octaèdre parfait, mais lorsque ce dernier est déformé par effet Jahn-Teller, il apparaît trois transitions au lieu d'une, la bande d'absorption devient alors asymétrique et plus large.

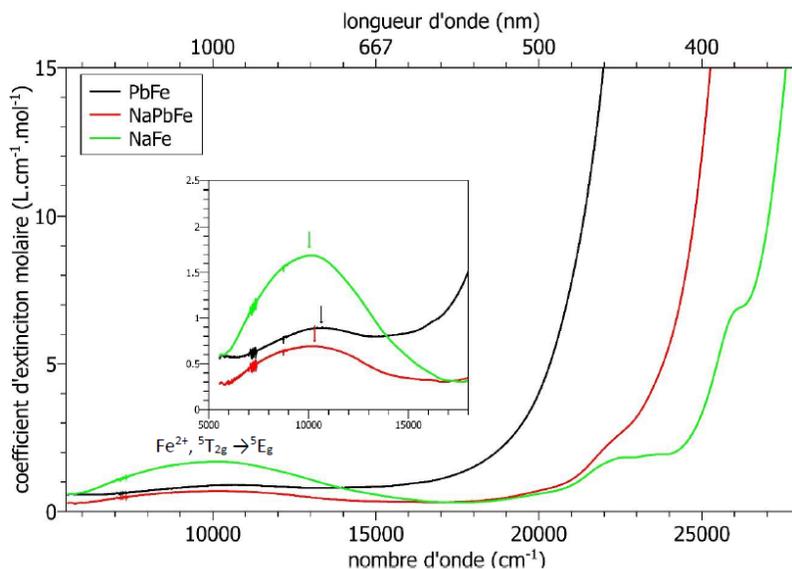


FIGURE C.3 – Coefficient d’extinction molaire ϵ des verres dopés au fer, à matrice sodique (NaFe), plombifère (PbFe) et mixte (NaPbFe).

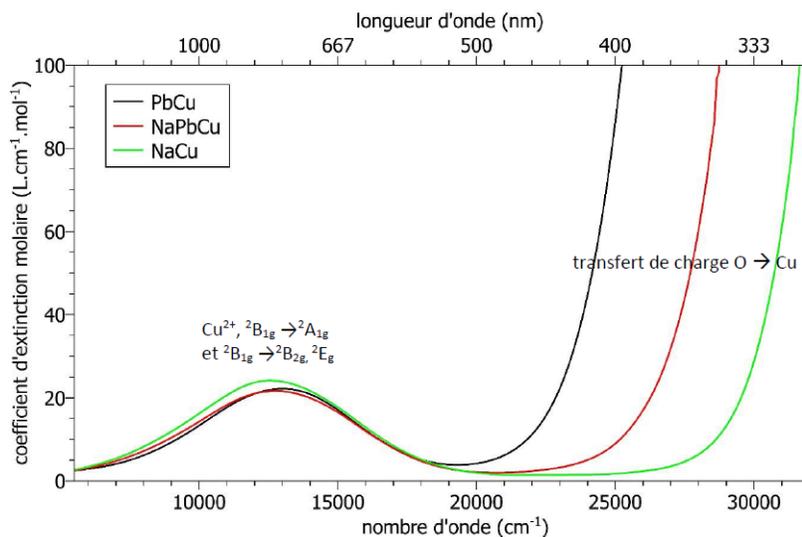


FIGURE C.4 – Coefficient d’extinction molaire ϵ des verres dopés au cuivre, à matrice sodique (NaCu), plombifère (PbCu) et mixte (NaPbCu).

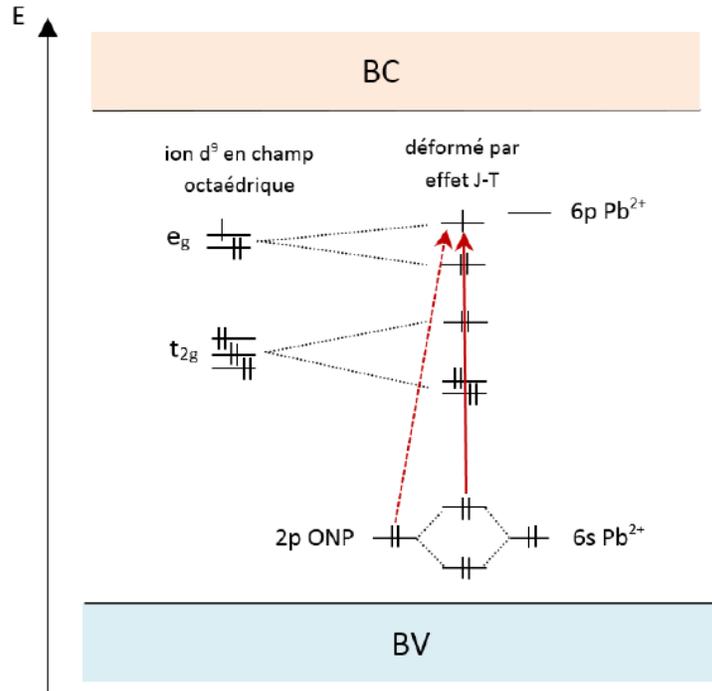


FIGURE C.5 – Représentation schématique des orbitales de l'ion Cu^{2+} dans le verre. En rouge, la transition de transfert de charge entre l'orbitale hybridée $2p \text{ ONP}/6s \text{ Pb}^{2+}$ et l'orbitale $d_{x^2-y^2}$. En tirets, la transition qui a lieu dans un verre ne contenant pas de plomb.

Discussion L'hypothèse paraissant la plus cohérente pour expliquer ce changement de couleur dû au décalage de la limite de transmission (transfert de charge $\text{O} \longrightarrow \text{Cu}^{2+}$, Fe^{3+}) de l'UV vers le visible lorsqu'on passe d'un verre purement sodique à un verre purement plombifère, est finalement celle d'une combinaison linéaire des orbitales $6s$ du plomb et $2p$ des ONP proches en énergie (Fig. C.5). Cela donne lieu à la formation de deux orbitales de type moléculaire de poids relativement proches sur les deux centres Pb et O. L'orbitale moléculaire donneuse, vis à vis du transfert de charge, a ainsi une énergie plus élevée que les orbitales atomiques $6s$ (Pb) et $2p$ (O). L'énergie du transfert de charge du niveau donneur vers les orbitales $3d$ de l'ion métallique est donc abaissée en présence de plomb. La limite de transmission d'un verre plombifère est alors logiquement décalée vers les bas nombres d'onde (hautes longueurs d'onde) par rapport à celle d'un verre sodique. Cela signifie également que les orbitales $2p$ (ONP) et $3d$ (Cu, Fe) sont plus proches en énergie, et donc que la covalence des liaisons Cu-O et Fe-O est accrue lorsque le sodium est substitué par du plomb.

Annexe D

Article : The art of Bernard Palissy (1510-1590): influence of firing conditions on the microstructure of iron-coloured high-lead glazes

The art of Bernard Palissy (1510–1590): influence of firing conditions on the microstructure of iron-coloured high-lead glazes

Gauthier Roisine^{1,2} · Natan Capobianco^{1,2} · Daniel Caurant¹ · Gilles Wallez^{1,3} · Anne Bouquillon² · Odile Majérus¹ · Laurent Cormier⁴ · Solène Gillette² · Aurélie Gerbier⁵

Received: 6 October 2016 / Accepted: 12 June 2017
© Springer-Verlag GmbH Germany 2017

Abstract During the French Renaissance, a well-known ceramist, Bernard Palissy (1510–1590), succeeded to create amazing lead-glazed ceramics, the recipe of which he kept totally secret. The present study is a first step to try to understand the process of manufacture of Palissy's honey iron-coloured high-lead aluminosilicate glazes through examination of both ancient glazes—discovered in Palissy's workshop (Paris, garden of Tuileries), during archaeological excavations—and replicate glazes of similar composition prepared in the laboratory from raw materials mixtures under controlled conditions (different firing temperatures T_p and cooling rates). These replicate glazes were characterised by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive spectroscopy (SEM–EDS). According to laboratory experimentations, three iron-rich crystalline phases are likely to be formed in the glaze after firing (hematite Fe_2O_3 , melanokite $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ and magnetoplumbite $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$) and their nature, abundance and microstructure

strongly depend on both temperature T_p and cooling rate. Comparing the microstructures of replicate glazes and authentic Palissy's glazes allowed to better understand the artist technique in terms of firing process: he would have probably fired most of his production around 1000 °C, above liquidus temperature, and would have used a reasonably fast cooling rate (faster than 5 °C/h), which enables both to melt all raw materials and to prevent crystallisation during cooling.

1 Introduction

Since the first century BC (Greco-Roman World), lead oxide has been extensively used for the preparation of glazes on clay bodies [1]. Transparent high-lead silicate glazes present many advantages compared to transparent alkali silicate glazes such as easier preparation, better matching with the thermo-mechanical properties of the clay body, and a higher refractive index, resulting finally in glazes of higher quality [2]. Despite the apparent simplicity of a glazed ceramic, Masters of the art of pottery can spend their whole life looking for new recipes, due to the numerous parameters influencing the final result (nature of the clay, composition and nature of the raw materials used to form the glaze, temperature of firing, etc.).

Bernard Palissy (1510–1590), one of the most important Master potter of the French Renaissance, wrote in his *Discours admirables* (1580) how hard and frustrating this quest can be [3]. But after many years of hard work, he finally succeeded to make outstanding masterpieces called “rustiques figulines” made to mimic nature as faithfully as possible (Fig. 1). One of their key features is to be “painted” with many different glazes of exceptional

✉ Gauthier Roisine
gauthier.roisine@chimie-paristech.fr

¹ Chimie ParisTech, PSL Research University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP), F-75005 Paris, France

² Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF), PSL Research University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP), F-75001 Paris, France

³ Sorbonne University, UPMC Université Paris 06, 75005 Paris, France

⁴ Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), Sorbonne Universités - UPMC Univ Paris 06, UMR CNRS 7590, Muséum national d'Histoire naturelle, IRD UMR 206, 4 Place Jussieu, 75005 Paris, France

⁵ Musée national de la Renaissance, 95440 Écouen, France



Fig. 1 Bernard Palissy's so-called "*Rustique figuline*" plate (MR2295), Musée du Louvre (© C2RMF, photograph by D. Bagault). Rustiques figulines are ornamental glazed ceramics representing animals in a realistic way that were invented by Bernard Palissy. The name of this kind of masterpieces comes from Latin (*rus*: country, *rusticus*: rustic or from nature and *figulus*: potter) [4]

quality. The juxtaposition of so many glazes of different colour and nature, that is exhibiting different thermal behaviour, on a single object was described as a real "*tour de force*" [4, 5]. Palissy must have indeed gathered an extensive knowledge of the art of pottery through a lifelong experimentation. Aside from his art, Palissy is also known as an author: he wrote two major books that are useful to understand the way of thinking of the artist, but give only a few clues on his technique [3, 6].

This study is a first step in understanding the Master's process of manufacture of glazed ceramics: what raw materials were used and in which proportions, did they undergo any particular preparation before firing (grinding, sifting, calcination, preparation of a glass frit, etc.), what kind of firing conditions did he use after deposition of the glaze precursor on the clay body? In the present work, we try to answer this last question, and for now, we chose to confine our interest to Palissy's transparent yellow-to-brown iron-coloured glazes. Most results presented here derive from the observation of replicate glazes prepared in laboratory under controlled conditions (different firing temperatures T_p and cooling rates).

Authenticated Palissy's wares were discovered in his workshop during archaeological excavations (1984–2003), in the Tuileries garden close to the Louvre, in Paris [4, 7]. Comparison between the microstructure of archaeological material and replicate glazes allows us to propose a possible range of temperature of firing and cooling rate that could have been used by Bernard Palissy in his Parisian workshop. More generally, this study could also contribute to a larger understanding of the widely used PbO-SiO_2

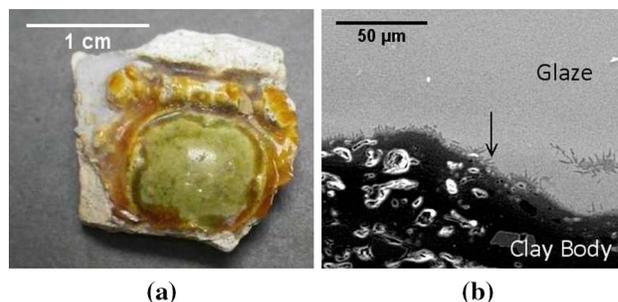


Fig. 2 **a** Vessel fragment with jewel with "honey" and green glazes on white clay discovered during the excavations (1984–2003) in the Tuileries garden in Bernard Palissy's workshop and **b** SEM image of a cross section of the honey glaze showing lead-bearing feldspar crystals at the glaze–body interface, indicated by the arrow (© C2RMF, photograph by G. Roisine)

Al_2O_3 ternary system [8, 9], whose physico-chemical properties and structure have not yet been fully characterised.

2 Materials and methods

The chemical composition of Palissy's iron-coloured transparent glazes, such as the sample in Fig. 2a, was determined by EDS. The analysis of 15 authenticated sherds brought to light a really homogeneous group of composition constituted of a high-lead (55–65 wt% PbO) aluminosilicate basis with a very low amount of alkali (only 0.3 wt% K_2O) and coloured with a relatively high amount of iron oxide (3–5 wt% Fe_2O_3), which cannot be unintentional¹ (Table 1). A representative glaze composition was selected for the present study and replicate glazes of the same composition were synthesized under various firing conditions and then characterised by XRD and SEM–EDS. Unlike Palissy's glazes, the replicate glazes synthesized in the present work were not deposited on a clay body but on a platinum foil to focus our study only on the evolution of the raw materials mixture with firing conditions. This enabled to avoid the interaction between the mixture and clay body and thus simplify the system under study.

2.1 Synthesis

Batch preparation Palissy gave, in his *Discours admirables*, a list of the raw materials used for the manufacture of his glazes (sand, vegetal ashes, litharge, etc.). Nevertheless, such materials have complicated and floating compositions that essentially depend on their geographic

¹ Fe_2O_3 can be present in a glass (around 1 wt%) as an impurity coming from other ores—sand for example.

Table 1 Composition (wt%) of a selected representative glaze analysed from an authentic Palissy's sherd (NP2), of the batch prepared for the present study (nominal composition), and of the resulting glaze fired at 1023 °C and quenched

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	PbO
NP2	4.3	24.4	0.3	1.1	0.4	5.4	64.1
Batch	4.3	24.5	0.3	1.1	0.0	5.4	64.4
Glaze	4.7	24.6	0.1	1.4	0.0	7.0	62.2

Glazes were analysed by EDS. In the case of NP2, oxides which concentration was lower than 0.1 wt% were eliminated, and composition normalised

origin. Unfortunately, Palissy did not give any information about the exact nature or the origin of the raw materials used. In particular, the nature of the iron carrier is not clear for current scientists. Thus, it is difficult to replicate his glazes from similar contemporary raw materials. The results exposed in the present study were obtained using a batch made of a mix of pure commercial precursors: Al(NO₃)₃·9H₂O (98%, Sigma-Aldrich), SiO₂ (99%, Prolabo), CH₃CO₂K·3H₂O (99%, Prolabo), CaCO₃ (99%, Prolabo), Fe₂O₃ (99%, Prolabo), PbCO₃ (99.9%, Sigma-Aldrich). They were introduced in calculated proportions to mimic the composition of the glaze selected from Palissy's sherds (Table 1). TiO₂ was eliminated from the composition as an impurity coming from the sand. To prepare the batch, the mix was successively calcined under air at 350 and 500 °C for 2 h and ground by hand. Weight loss was measured by weighting the batch before and after calcination. It showed that the precursors (carbonates, nitrates, acetates) were decomposed to form oxides.

Glazes firing Around 1 g of batch was fired at different temperatures in a platinum crucible, in a tubular furnace, under oxygen flow, following the firing process described in Fig. 3. For each firing temperature T_p (777, 827, 875, 923, 1023 °C)², two samples were prepared: one was quenched from T_p to room temperature out of the furnace, and the other one slowly cooled down in the furnace from T_p to 450 °C at 5 °C/h and then in 5 h to room temperature. The lowest temperature was set by projecting the composition on the SiO₂–PbO binary system [10, 11], and choosing the melting point (around 750 °C). At temperatures above 1000 °C, the liquidus temperature was exceeded (see Sect. 3) and no additional phenomenon was expected. To study the crystallization behaviour of the glaze, both cooling rates were extreme and did not reflect potter's habits nowadays nor in the past, but were selected

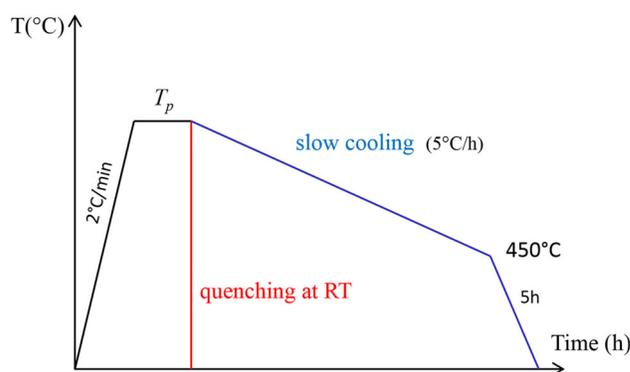


Fig. 3 Firing process used to synthesize replicates glazes: the dwelling at T_p lasts 10 h, the slow cooling lasts between 3 and 5 days depending on T_p

to separate the crystallisation tendency of the melted mixture during the step at T_p and during cooling. For example, it is known that the cooling of a replicated wood-fired medieval kiln (4 m³) could last between one night (open) and two days and two nights (closed) [12]. The duration of a whole firing process depends of course of the maximal temperature of the process and of the size of the kiln.

The maximum weight loss after firing (2.4 wt%) was measured for the sample fired at 1023 °C and slowly cooled (the highest T_p and longest heat treatment). For other samples, weight loss was lower than 1 wt%. This weight loss is due to lead oxide volatilization [13]. Therefore, the final composition of the glaze is expected to be close to the nominal composition as verified by EDS analysis. For example, the composition of an homogeneous glaze (fired at 1023 °C and quenched) is indicated in Table 1.

2.2 Analytical techniques

2.2.1 X-ray diffraction

The XRD patterns of ground glazes were recorded with a Bragg–Brentano (Cu K α 1, $\lambda = 1.5406$ Å) PANalytical X'Pert Pro diffractometer between 10° and 40° (2 θ) with a 0.02°, 1.4 s step. Phase identification was done using the databases of the International Centre for Diffraction Data (ICDD) and the Crystallography Open Database (COD).

2.2.2 SEM–EDS

Both replicated and archaeological glaze samples were encapsulated in resin, sliced and polished with diamond powder from 4 to 0.25 μ m. Micrographs were registered with the help of a JEOL 7800F Scanning Electron Microscope (SEM), in back-scattered electron (BSE) mode.

² These temperatures correspond to the real temperatures of the sample (measured with a thermocouple located close to the crucible in the furnace).

Therefore, the grey levels on the SEM images are related to the local chemical composition: bright zones correspond to lead-rich regions, whereas dark zones correspond to lead-poor regions.

SEM was coupled with two AXS 6/30 Energy-Dispersive Spectrometers (EDS) used to determine the chemical composition. EDS spectra were recorded under an accelerating voltage of 15 kV using a 1.70 nA electron beam current and compared with mineral standards. PAP software was used for correction [14]. Precision was within 1% for major elements, at a confidence level of 95%.

To establish glazes' composition, areas of $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ or more were scanned to prevent alkali cations migration.

3 Results and discussion

The synthesized glazes can be classified into three ranges of firing temperatures T_p , depending on the microstructures observed. For each T_p range, the results corresponding to slowly cooled glazes will be extensively presented, as they are more representative of the crystallisation behaviour of the system. Only specific features of quenched samples will be highlighted if any difference appear.

3.1 Melanotekite range: $T_p \leq 875$ °C

The glazes fired at lowest temperatures ($T_p \leq 827$ °C) are dark brown with green hues and completely opaque, due to numerous bubbles and inclusions of newly formed crystals and undissolved raw materials (Fig. 4). Glaze only becomes translucent with the desired yellow-to-brown colour at slightly higher firing temperature ($T_p = 875$ °C), but the sample still contains numerous crystals which deteriorate the translucency in the case of thick glaze splinters (a few millimetres)³. The diffraction patterns of the ground glazes (Figs. 5, 6, $T_p \leq 875$ °C) clearly show the presence of two iron-rich phases: melanotekite $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ (MI) and hematite Fe_2O_3 (H). In the case of quenched samples, besides these two iron-rich phases, the diffraction patterns also show the quartz (011) peak (Fig. 6), revealing the presence of undissolved quartz grains. The firing process is much shorter in the case of quenched samples (Fig. 3); therefore, it is not surprising to find much more remaining raw materials.

To support the XRD results, the samples were observed by SEM and the chemical composition of inclusions has been determined by EDS (Table 2). Melanotekite forms relatively large nicely faceted plate crystals appear light grey on the micrographs, due to their high lead content

(Figs. 7a, c, d, 8b, c). Primary hematite undissolved crystals (appearing in black on the SEM images) are submicron with a poorly faceted ellipsoidal shape (Figs. 7a, c, d, 8b, c). Usually, in these samples, hematite crystals form clusters of a few tens of microns and melanotekite seems concentrated around them, which strongly suggests that, during firing, hematite reacts with the surrounding SiO_2 - and PbO -rich melt to form melanotekite, which is thermodynamically expected for this composition [15]. Melanotekite may indeed crystallise in a large range of compositions. For example, it has been found in *grisailles* from the sixteenth century and later. *Grisailles* are brown-blackish paints used to draw on stained glass windows. Like Palissy's glazes, they are lead aluminosilicate glasses but with a much larger amount of iron oxide (8.8–45.1 wt% Fe_2O_3) [16].

Below $T_p = 827$ °C, other transitional phases are seen in SEM images but are not detected by XRD, due to their low amount in the glazes. Especially, SEM shows nicely rectangular-shaped alumino-silicates which composition is as follows: $\text{K}_{1-x}(\text{Pb}, \text{Ca})_x(\text{Al}, \text{Fe})_{1+x}\text{Si}_{3-x}\text{O}_8$ with ($0 \leq x < 1$) and are, therefore, supposed to be lead-bearing feldspars (a solid solution between potassium-feldspar KAlSi_3O_8 , anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ and lead-feldspar $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). These crystals are here found in two different environments: isolated with a K-feldspar heart (Fig. 8a) or as small clusters radially spread around an unidentified alumina-rich phase (UAP) (Fig. 7b). Both K-feldspar and UAP are presumably products of the decomposition during the calcination of, respectively, K^+ and Al^{3+} precursors; the corresponding EDS analysis is given Table 2.

It is interesting to notice that lead-bearing feldspars are also commonly observed at the interface between lead-rich glazes and alumina-rich clay bodies, especially on Palissy's ceramics (Fig. 2b). In this case, their formation mechanism is supposed to be the following: alumina would diffuse from the clay to the glaze during firing because of concentration gradient and clay digestion by the fused glaze, the glaze near the clay would then become supersaturated in alumina and thus alumina would precipitate forming lead-bearing feldspars [17]. In our case, without clay body, it is probable that the radial clusters (Fig. 7b) form through this kind of mechanism.

3.2 Secondary hematite range: $T_p = 923$ °C

Both slowly cooled and quenched glazes obtained at this firing temperature are yellow-to-brown, but not yet fully transparent. Translucency, here again, depends on the thickness of the shards, because of the amount of crystals. Despite the similarities at the macroscopic scale with the

³ Palissy's glazes are around 100 microns thick.

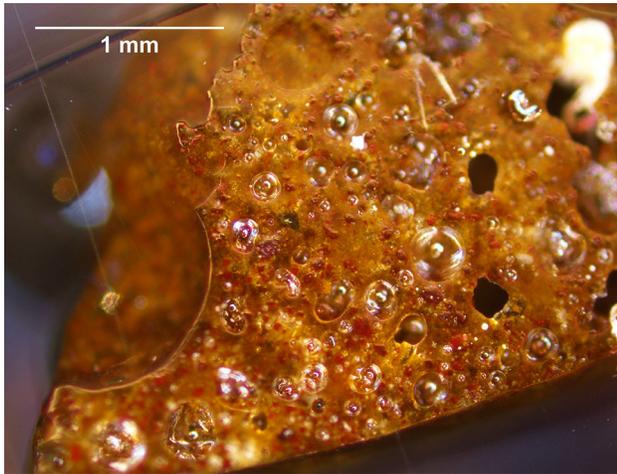


Fig. 4 Optical microscopy image of the replicate glaze sample fired at 827 °C and slowly cooled down, under polarized light: the glaze is heterogeneous, containing numerous crystalline inclusions and bubbles (©C2RMF, photograph by N. Capobianco)

glaze fired at 875 °C, the sample is completely different at the microscopic scale. Indeed, XRD patterns show that melanotekite has disappeared and that only hematite is present (Figs. 5, 6, $T_p = 923$ °C), which is confirmed by SEM-EDS analysis.

At this temperature, secondary hematite crystals are really faceted and much larger than primary hematite crystals (Fig. 7d, e). The evolution of the morphology of hematite crystals (from primary to secondary hematite) and

the disappearance of melanotekite suggest the following scenario. Melanotekite, which was formed by reaction between primary hematite crystals and the SiO_2 – PbO rich melt, is not stable anymore at this temperature and is dissolved in the surrounding melt. Thus, the local iron concentration in the melt is expected to rise until reaching the stability range of hematite [15]. Then, hematite crystals grow through a dissolution–recrystallisation mechanism driven by the reduction of the crystal–melt interface. This crystallisation scenario for secondary hematite formation is strengthened by the larger crystals observed for the slowly cooled glazes compared to the quenched glazes (Figs. 7e, 8d).

3.3 Magnetoplumbite range: $T_p = 1023$ °C

Glazes fired at high temperature are fully transparent in the case of quenched samples, and almost transparent in the case of slowly cooled ones, due to the fact that, for this last cooling rate, the sample is cluttered of micron-sized dark hexagonal platelets. In this case, the XRD pattern only shows the presence of magnetoplumbite ($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$) crystals (Fig. 5, $T_p = 1023$ °C), which has been confirmed by EDS (Table 2). As their (001) plane rarely coincides with the polished surface of the sample encapsulated in resin, they usually appear as dark needles on SEM images; however, some hexagon pieces are visible (Fig. 7f). The presence of magnetoplumbite in our composition is

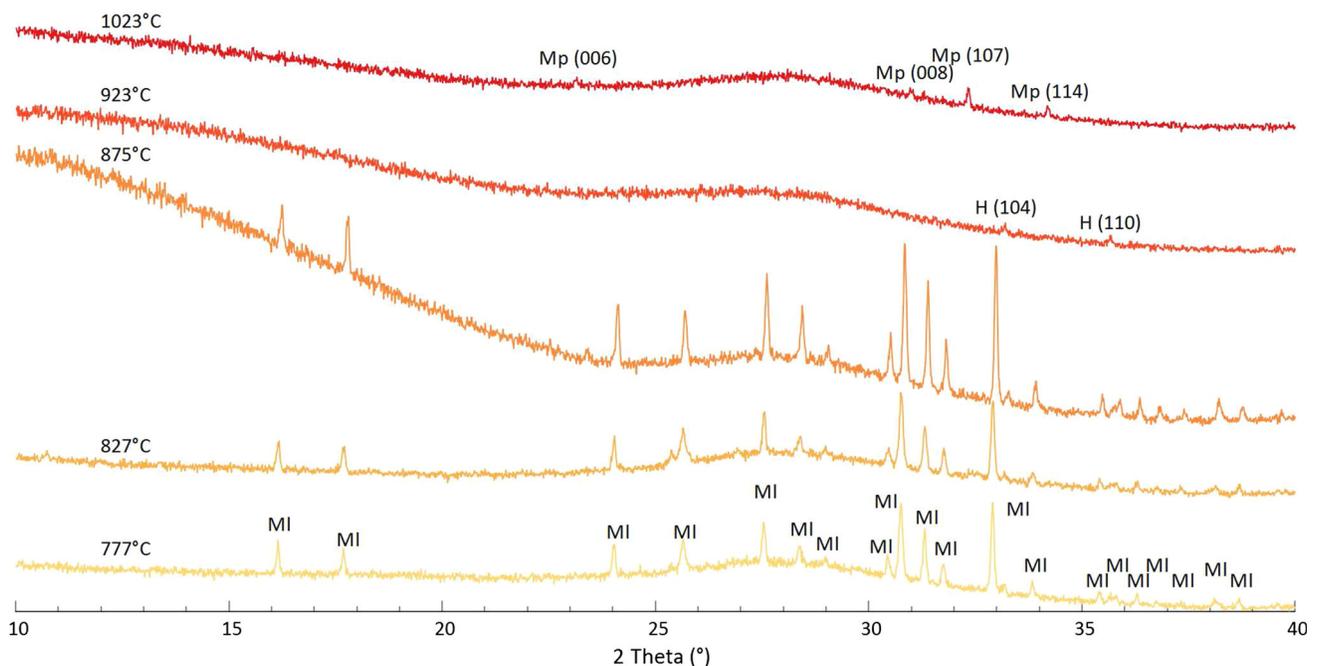


Fig. 5 Evolution of the XRD patterns of slowly cooled glazes with increasing firing temperature T_p from 777 to 1023 °C. The indexation of the XRD lines of hematite and magnetoplumbite are given in

parenthesis in the figure. *MI* melanotekite $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ (Powder Diffraction File (PDF): 04-015-8339), *H* hematite Fe_2O_3 (PDF: 01-089-8104), *Mp* magnetoplumbite $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ (PDF: 00-031-0686)

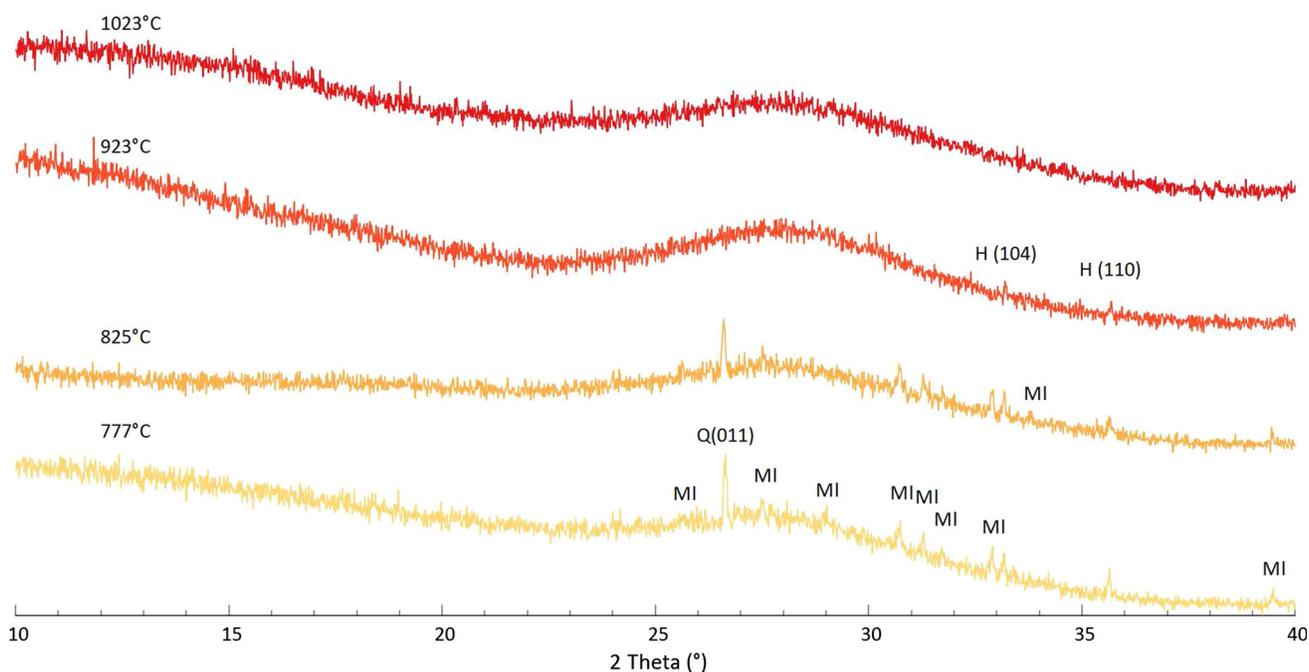


Fig. 6 Evolution of the XRD patterns of quenched glazes with increasing firing temperature T_p from 777 to 1023 °C. The indexing of the XRD lines of hematite and quartz are given in parenthesis in

the figure. *MI* melanotekite $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ (PDF: 04-015-8339); *H* hematite Fe_2O_3 (PDF: 01-089-8104); *Q* quartz SiO_2 (PDF: 01-070-3755)

Table 2 Examples of composition (atomic mol%) of crystalline inclusions analysed in replicate glazes by EDS

	O	Al	Si	K	Ca	Fe	Pb
$\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_9$	59.7 <i>60.0</i>	1.0	12.4 <i>13.3</i>	0.0	0.1	13.1 <i>13.3</i>	13.7 <i>13.3</i>
Fe_2O_3	60.0 <i>60.0</i>	0.1	0.1	0.0	0.0	39.8 <i>40.0</i>	0.0
$\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$	59.4 <i>59.4</i>	0.9	0.1	0.0	0.0	36.5 <i>37.5</i>	3.1 <i>3.1</i>
Dark heart (Fig. 8a)	61.2	7.9	23.2	7.6	0.0	0.1	0.0
KAlSi_3O_8	<i>61.5</i>	<i>7.7</i>	<i>23.1</i>	<i>7.7</i>	–	–	–
Light crown (Fig. 8a)	61.7	11.9	18.5	2.9	0.3	0.4	4.3
UAP (Fig. 7b)	58.9	35.3	0.4	0.0	1.3	0.1	4.0

The numbers in italics are the expected concentrations for the stoichiometric crystal. For a particular phase, the composition of crystalline inclusions did not show significant variations from a sample to another

surprising, because it is thermodynamically expected for Fe-richer compositions: in the $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$ binary system, the lower limit for the presence of magnetoplumbite is 2:1 ($\text{PbO:Fe}_2\text{O}_3$) ratio, whereas replicate glazes' composition projected on the binary system is only around 9:1 [18]. It is interesting to indicate that according to the literature, magnetoplumbite can also appear in thermally treated vitrified hazardous industrial iron- and lead-rich waste or in glazes of American majolica from the sixteenth to the eighteenth centuries containing much more Fe_2O_3

(17–30 wt%) than Palissy's glazes [19–21]. The presence of magnetoplumbite in our replicate glazes could be due to an inhomogeneous distribution of iron in the viscous melt, probably resulting from an inhomogeneous dispersion of iron carrier in the batch.

In the case of quenched samples, diffraction patterns (Fig. 6) and micrographs (Fig. 8e) both show a glaze free of crystals. This suggests that magnetoplumbite crystallizes quite slowly during the cooling of the glaze and not during the dwelling at T_p ; therefore, crystals would not have the time to form during quenching. This indicates that the liquidus temperature of our composition is lower than 1023 °C.

The succession of iron-rich crystalline phases detailed above, as a function of the firing temperature T_p and cooling rate, is summarized in Fig. 9.

3.4 Comparison with Palissy wares

For now, only 15 of Palissy's transparent iron-coloured glazes originating from his workshop have been analysed. In these glazes, melanotekite and magnetoplumbite were never detected (Fig. 10). Besides the lead-feldspars at the glaze–body interface mentioned in Sect. 3.1, most of these glazes are free from crystals (Fig. 10a, b), corresponding to our replicate glazes fired at 1023 °C and quenched (Fig. 8e). Nevertheless, several archaeological samples present secondary (well faceted) hematite crystals

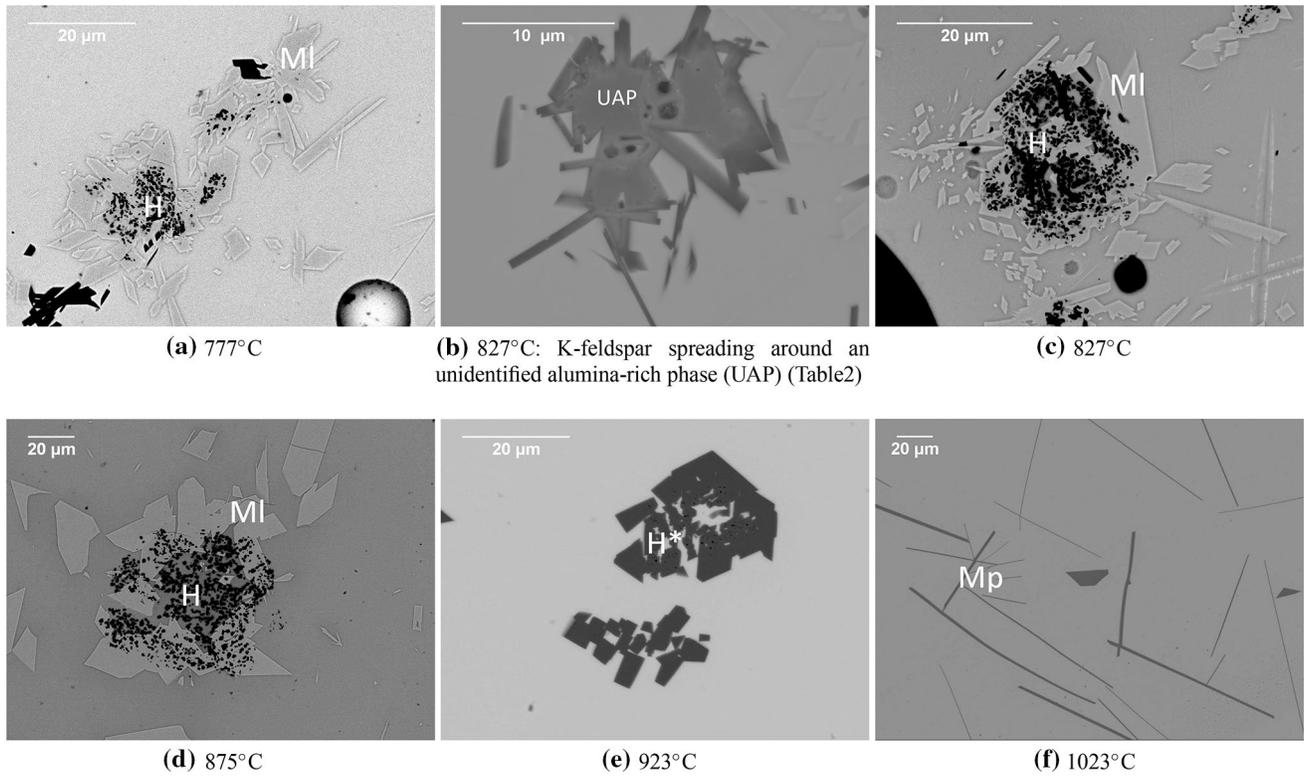


Fig. 7 SEM images (BSE mode) of the slowly cooled glazes showing the evolution of their microstructure with the firing temperature T_p . *Ml* melanotekite ($Pb_2Fe_2Si_2O_9$), *H* hematite (Fe_2O_3), *H** well-faceted hematite, *Mp* magnetoplumbite ($PbFe_{12}O_{19}$)

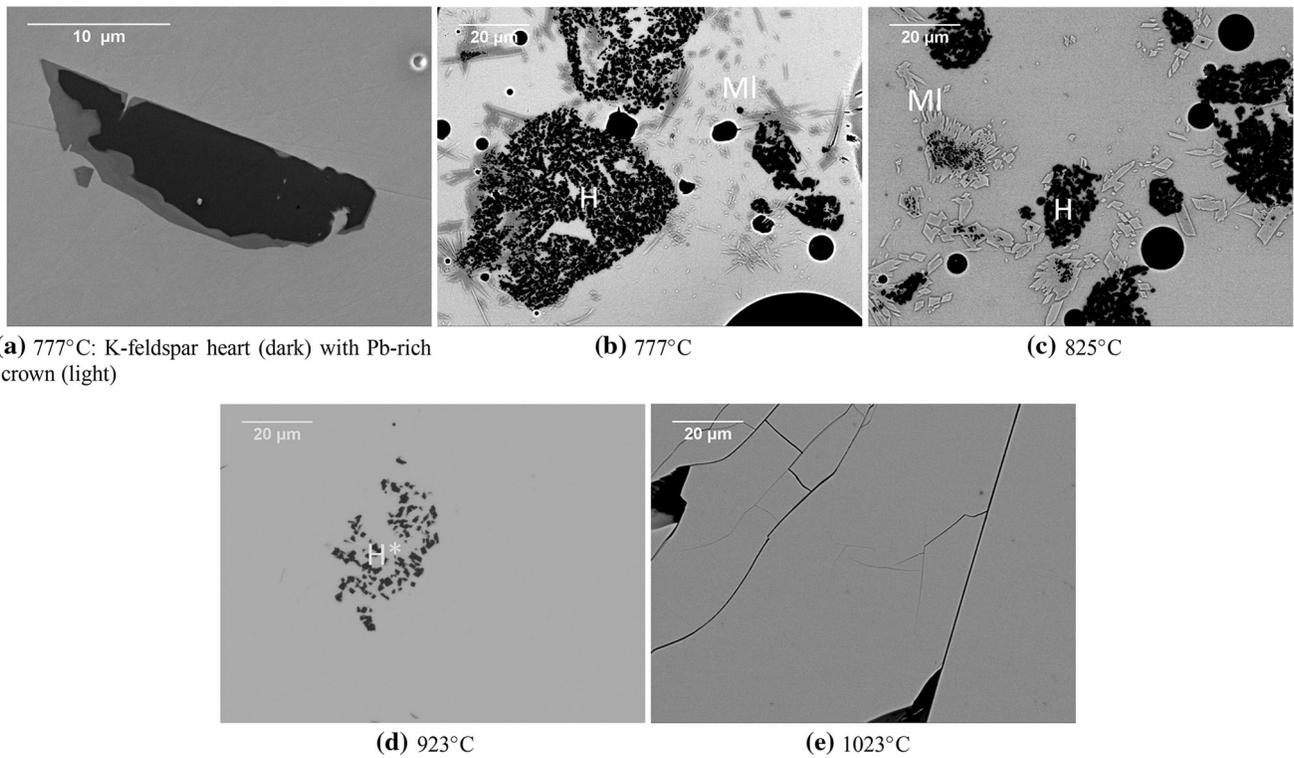


Fig. 8 SEM images (BSE mode) of the quenched glazes showing the evolution of their microstructure with the firing temperature T_p . *Ml* melanotekite ($Pb_2Fe_2Si_2O_9$), *H* hematite (Fe_2O_3), *H** well-faceted hematite

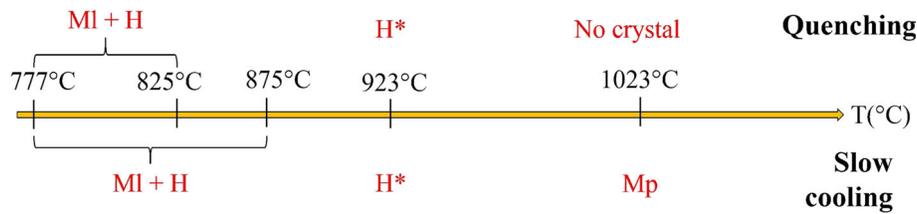


Fig. 9 Succession of iron-rich crystalline phases with the temperature of firing T_p for quenched and slowly cooled samples. *Ml* melanotekite ($\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_9$), *H* hematite (Fe_2O_3), *H** secondary (recrystallised) hematite, *Mp* magnetoplumbite ($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$)

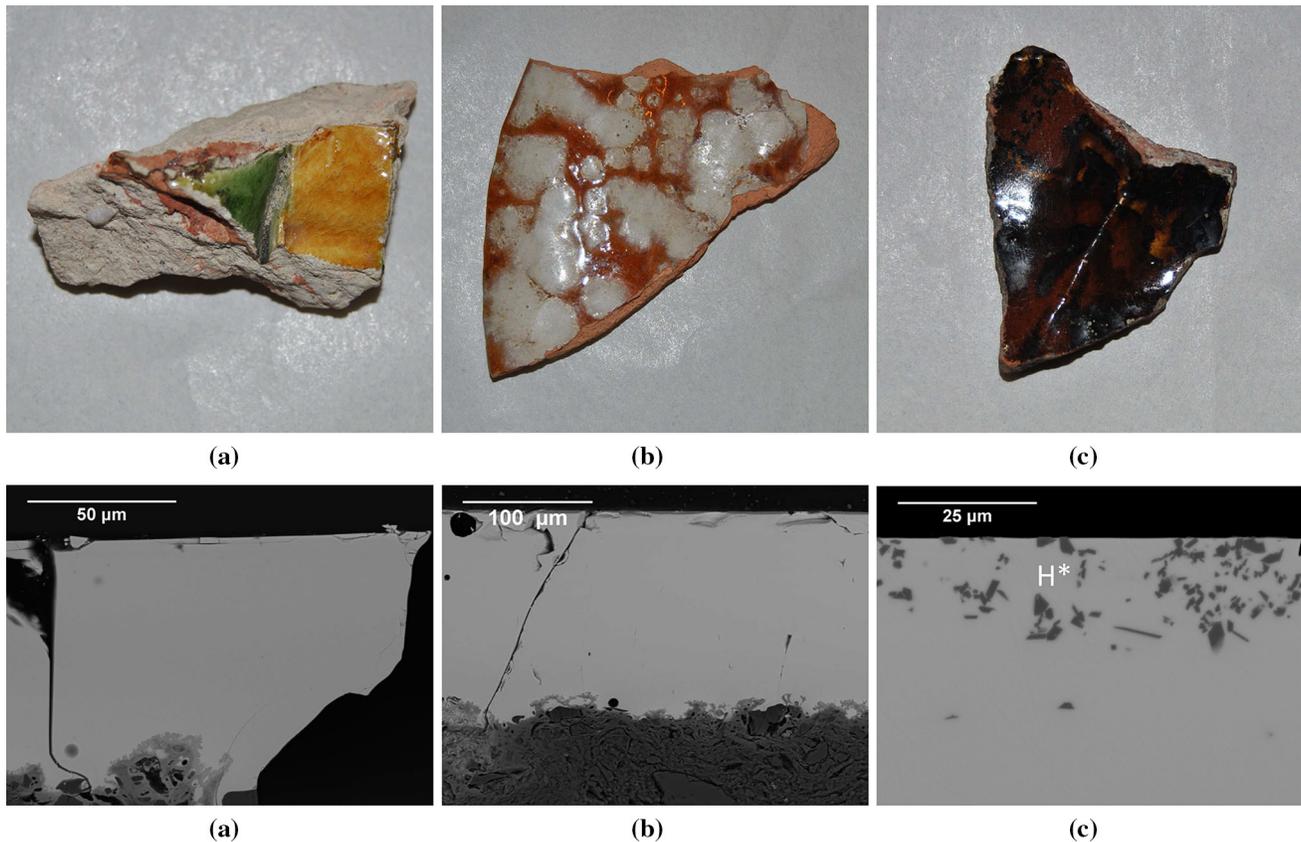


Fig. 10 Photograph of three archaeological shards from Palissy's workshop (a, b, c) and corresponding SEM images (BSE mode) of iron-coloured glaze samples. a and b are fully transparent, and

c shows secondary hematite crystals (H^*) at the top of the glaze (© C2RMF, photograph by G. Roisine)

(Fig. 10c), similar to those observed in replicate glazes fired at 923 °C (Figs. 7e, 8d).

This is suggesting that Palissy's glazes were fired at high temperature, around 1000 °C. We may propose that once this temperature would have been reached, Palissy would have stopped bringing fuel (wood) to the fire and let the kiln open to decrease the temperature. This is indeed a common practice for potters nowadays and in the past [12]. This process would have led to a rather fast cooling rate in the temperature range where the crystallisation of magnetoplumbite may occur. The cooling rate, in the conditions described above, of the archaeological reconstitution of a medieval kiln has been

measured to be 17 °C/min, leading to a decrease from 1000 to 700 °C in less than 20 min [12]. Below 700 °C, it is assumed that significant crystallisation cannot occur anymore because of the viscosity increase of the melt. In Palissy's kiln, the temperature would not be highly monitored and homogeneous and, therefore, some samples would have probably been underfired, leading to the formation of secondary hematite as in replicate glazes (comparison between the glazes fired at 1023 °C (Figs. 7f, 8e) and 923 °C (Figs. 7e, 8d)). To define precise ranges of temperatures, more replicate glazes should be fired at intermediate temperatures, and the crystallisation behaviour of a glass frit should be studied.

4 Conclusions

Replicate glazes from Palissy's wares were fired at different temperatures (777–1023 °C), cooled either slowly (5 °C/h) or quenched at room temperature, and characterised in terms of nature and microstructure of crystallisations. We have shown that three iron-rich phases may crystallise when firing temperature T_p is increased, and that at low temperature ($T_p \leq 827$ °C) transitional lead-bearing feldspar crystals are present, despite the absence of clay body.

Regardless of the cooling rate, at low temperature ($T_p \leq 875$ °C), primary hematite (Fe_2O_3) from the raw materials progressively reacts with the lead silicate melt to form melanotekite ($\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_9$). Then, between 875 and 1023 °C melanotekite dissolves in the melt whereas secondary hematite recrystallises. At 1023 °C, the temperature exceeds the liquidus of the system and all hematite crystals dissolve in the melt. It is only during slow cooling that relatively large magnetoplumbite ($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$) crystals form. Indeed, for the quenched glazes, magnetoplumbite crystallisation was not observed and, therefore, a homogeneous glaze is obtained. All these crystallisation results are summarized in Fig. 9.

Finally by comparing these results on replicate glazes to the first observations we made on archaeological material from Palissy's workshop, it can be proposed that Palissy's glazes would have been fired around 1000 °C and fast cooled, at least during the first 300 °C from the firing temperature T_p . But this conclusion about Palissy's work has to be qualified, because of the small number of archaeological samples investigated up to this date. Furthermore, it is likely that the particle size, the dispersion in the batch and the nature of the iron source play an important role in the resulting glaze, and particularly on the occurrence of iron-rich crystals. For instance, these parameters probably influence the distribution, the size and the fraction of crystalline phases in the glaze. In replicate glazes, crystallisation may indeed originate from a local excessive iron concentration due to an heterogeneous dispersion of hematite in the batch (presence of agglomerates). These parameters are currently under study and will be discussed in a forthcoming paper. Moreover, the presence, in the case of archaeological sherds, of a ceramic

body that reacts with the glaze forming crystalline phases (feldspars) close to the ceramic–glaze interface will be considered in other papers.

Acknowledgements This work has been supported by the Region Ile-de-France, DIM Oxymore Network, that is gratefully acknowledged. The archaeological samples were kindly made available by the conservation department of the National Museum of the Renaissance (Ecouen, France).

References

1. M.S. Walton, M.S. Tite, *Archaeometry* **52**(5), 733 (2010)
2. M.S. Tite, I. Freestone, R. Mason, J. Molera, M. Vendrell-Saz, N. Wood, *Archaeometry* **40**(2), 241 (1998)
3. B. Palissy, *Discours Admirables* (M. le Jeune, Paris, 1580)
4. A. Bouquillon, F. Barbe, P. Lehuédé, J. Castaing, T. Crépin-Leblond, *The Renaissance Workshop: The Materials and Techniques of Renaissance Art* (Archetype Publications, London, 2013)
5. A. Bouquillon, J. Castaing, F. Barbe, S. Paine, B. Christman, T. Crépin-Leblond, A. Heuer, *Archaeometry* **59**(1), 69 (2017)
6. B. Palissy, *Recepte Véritable* (B. Beron, La Rochelle, 1563)
7. B. Dufay, Y. de Kisch, P.J. Trombetta, D. Poulain, Y. Roumé-goux, *Rev. Art* **78**(1), 33 (1987)
8. S. Chen, B. Zhao, P. Hayes, E. Jak, *Metall. Mater. Trans. B* **32**(6), 997 (2001)
9. R.F. Geller, E.N. Bunting, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **31**, 255 (1943)
10. R.M. Smart, F.P. Glasser, *J. Am. Ceram. Soc.* **57**(9), 378 (1974)
11. R.F. Geller, A.S. Creamer, E.N. Bunting, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **13**, 237 (1934)
12. V. Durey, in *Journées d'études du réseau ICERAMM* (2013)
13. R.L. Hallse, R.L. Cook, *J. Am. Ceram. Soc.* **41**(9), 331 (1958)
14. J. Pouchou, F. Pichoir, *Electron Probe Quantitation* (Plenum Press New York, 1991)
15. F.P. Glasser, *Am. Mineral.* **52**, 1085 (1967)
16. T. Pradell, G. Molina, S. Murcia, R. Ibáñez, C. Liu, J. Molera, A.J. Shortland, *Int. J. Appl. Glass Sci.* **7**(1), 41 (2016)
17. J. Molera, T. Pradell, N. Salvadó, M. Vendrell-Saz, *J. Am. Ceram. Soc.* **84**(5), 1120 (2001)
18. A.J. Mountvala, S.F. Ravitz, *J. Am. Ceram. Soc.* **45**(6), 285 (1962)
19. P. Kavouras, G. Kaimakamis, T. Ioannidis, T. Kehagias, P. Komninou, S. Kokkou, E. Pavlidou, I. Antonopoulos, M. Sofoniou, A. Zouboulis, C. Hadjiantoniou, G. Nouet, A. Prakouras, T. Karakostas, *Waste Manage.* **23**(4), 361 (2003)
20. T. Kehagias, P. Komninou, P. Kavouras, K. Chrissafis, G. Nouet, T. Karakostas, *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**(7), 1141 (2006)
21. J.G. Iñáñez, M. Madrid-Fernández, J. Molera, R.J. Speakman, T. Pradell, *J. Archaeol. Sci.* **40**(2), 1408 (2013)

Annexe E

Microscopie à platine chauffante

La microscopie à platine chauffante (ou HSM de l'anglais "*hot stage microscopy*") est une technique qui permet de remonter rapidement, et avec peu de matière (~ 100 mg), aux courbes viscosité - température d'un matériau à partir de 6 points caractéristiques.

Le matériau dont on veut déterminer la courbe viscosité-température est finement broyé, puis la poudre obtenue est compactée sous forme d'un cylindre (hauteur et diamètre de 3 mm environ). Le cylindre est disposé sur un support en alumine réfractaire que l'on dispose dans le four. Lors de la chauffe ($10^\circ\text{C min}^{-1}$) le cylindre va se déformer en passant par des stades caractéristiques auxquels sont associés des viscosités (Fig. E.1). Une caméra prend régulièrement des photos du cylindre à l'intérieur du four et par traitement informatique de l'image, le logiciel mesure les angles de contact avec le support, les angles définis par les coins supérieurs de l'échantillon, la surface totale de l'échantillon et le facteur de forme. Ce dernier est défini par la différence entre la circonférence de l'échantillon et la circonférence d'un demi-disque parfait de même surface que l'échantillon. Il détermine ensuite à quelles températures les différents stades caractéristiques de la déformation sont atteints :

- **déformation** : le rapport de forme a changé de 1,5% par rapport à la première image, et l'angle de référence (un des coins supérieurs du cylindre) a augmenté de 10%.
- **sphère** : les coins supérieurs sont complètement ronds (angles supérieurs ou égaux à 150°) et la largeur et la longueur des l'échantillon sont égales.
- **hémisphère** : le facteur d'échelle est supérieur ou égal à 0.98 et la hauteur est inférieure ou égale à la base.
- **fusion** : la hauteur de l'échantillon fait 1/3 de la hauteur de l'hémisphère.

À ces quatre stades caractéristiques, on peut en ajouter deux que l'on extrait relativement facilement des données fournies par l'expérience :

- Le début de frittage : densification de 10% (avant déformation).
- La fin de frittage : densification de 90% (avant déformation).

La densité relative de l'échantillon en fonction de la température s'obtient en traçant le rapport de la hauteur relative par le carré de l'aire relative.

Pascual et son équipe ont étudié, grâce à cette technique, quatre systèmes vitreux (verre E, Pyrex, verre float, SiBNa403, SiBLiK403) 55–83% SiO_2 , 15–1,5% Al_2O_3 , 24–0,5% B_2O_3 et 24–5% oxydes alcalins en moles, leur donnant une relation **forme - température** pour chaque verre. Pour ces mêmes verres, des mesures de viscosité ont été réalisées les méthodes de Couette et d'élongation de fibre, établissant ainsi une relation **viscosité - température**. En comparant les résultats obtenus par HSM aux résultats obtenus par mesure directe de viscosité, ils ont donc pu établir pour tous ces verres silicates une relation **forme - viscosité**, indépendante de la composition. Ainsi, même si aucun silicate de plomb n'a été étudié jusqu'ici à notre connaissance, cette méthode, relativement facile à mettre en œuvre, semble tout à fait approprié à notre étude.

L'exactitude des résultats obtenus par HSM dans la zone des basses températures, caractérisées par le frittage de l'échantillon, est a priori dépendante de la granulométrie du matériau et de la vitesse

de chauffe. Par exemple, une chauffe rapide entraîne une surestimation de la température pour un stade de déformation donné, ce qui entraîne une sous-estimation de la viscosité. Cependant, Pascual et son équipe ont étudié différentes vitesses de chauffe et différentes granulométries, et ont utilisées différents modèles (Frenkel et Mackenzie-Shuttleworth) de la théorie du frittage afin de corriger ces erreurs et de s'affranchir de ces phénomènes. On peut donc considérer que **leur relation forme - viscosité, en plus d'être indépendante de la composition est également indépendante de la granulométrie et de la vitesse de chauffe**. Il faut néanmoins garder à l'esprit que ces phénomènes parmi d'autres (cristallisation de surface, densité initiale du cylindre ...) peuvent être source d'erreurs sur les températures associées aux viscosités caractéristiques des différents stades de la déformation du cylindre. Nous pouvons encore noter que ce type de mesure est d'autant plus précise que le verre est long, ce qui en fait une technique a priori bien adaptée à l'étude des verres au plomb.

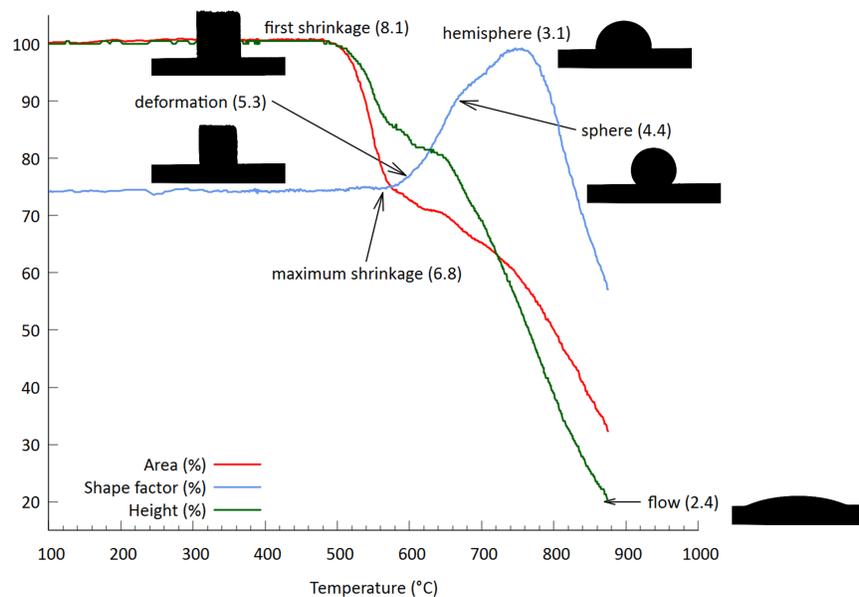


FIGURE E.1 – Évolution du facteur de forme et de l'aire relative en fonction de la température pour un verre $0,4\text{PbO} \cdot 0,6\text{SiO}_2$. Les stades caractéristiques de la déformation sont indiqués avec, pour chacun, le logarithme de la viscosité (PI) associée entre parenthèses.

Les deux échantillons les plus riches en alumine, $\text{Pb}_{40}\text{Si}_{60}\text{Al}_{20}$ et $\text{Pb}_{40}\text{Si}_{60}\text{Al}_{25}$, ne passe en quelques degrés de la déformation à la fusion à haute température, sans passer par ni par la sphère ni par l'hémisphère (Fig. E.2). Ce comportement est typique d'un composé cristallin, et est dû, ici, à une très forte cristallisation de corindon.

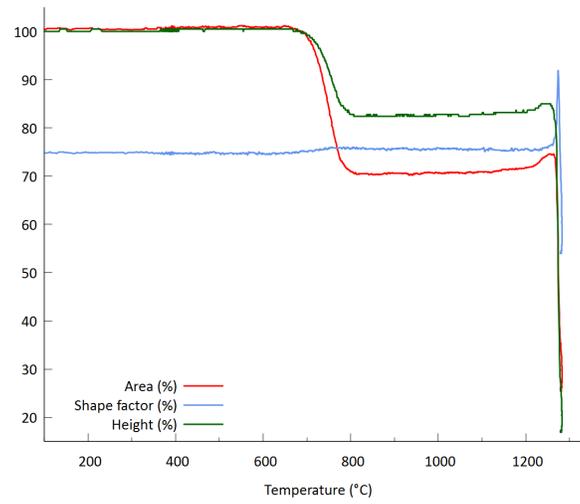


FIGURE E.2 – Évolution des paramètres géométriques mesurés par HSM en fonction de la température

RÉSUMÉ

Les céramiques glaçurées de Bernard Palissy, célèbre céramiste de la Renaissance française, constituent une véritable prouesse technique, qui suscite encore aujourd'hui l'admiration mais aussi beaucoup d'interrogations. L'objet de ce travail est de percer les mystères de fabrication de ses glaçures, en combinant l'analyse de tessons archéologiques, mis au jour dans son atelier parisien, et d'échantillons répliques, réalisés en laboratoire par traitement thermique, dont les conditions d'élaboration sont donc précisément connus. Trois axes d'étude ont été particulièrement développés.

L'étude de la cristallisation de verres répliques colorées au fer a mis en évidence une succession de phases cristallines riches en fer en fonction de la température. En utilisant l'hématite comme marqueur, un intervalle de température restreint de 50 °C autour de 925 °C a été défini pour les cuissons de Palissy.

La caractérisation de l'interaction entre pâte et glaçure au cours de la cuisson a permis d'établir la nature du dépôt glaçant utilisé par Palissy avant cuisson, et de préciser la conduite de cette dernière (palier de température d'une durée inférieure à une heure).

Enfin, l'étude multi-spectroscopique des verres du système $\text{PbO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, employé par Palissy pour réaliser ses glaçures, a révélé le rôle de l'aluminium dans l'obtention de verres structurellement très homogènes, expliquant leur bon comportement à la vitrification.

MOTS CLÉS

Bernard Palissy, glaçure plombifère, cristallisation, structure, silicate de plomb, aluminium.

ABSTRACT

The glazed ceramics of Bernard Palissy, a famous ceramist of the French Renaissance, are a technical feat, which still arouse admiration today but also many interrogations. The goal of this work is to uncover the secrets of fabrication of his glazes, by analysing both archaeological shards excavated in his Parisian workshop and replicated samples, prepared by heat treatment in laboratory, for which the manufacturing conditions are thus precisely known. This study focused on three main parts.

The study of the crystallisation of iron-coloured replicated glasses brought to light a succession of iron-rich crystalline phases as a function of temperature. Using hematite as an indicator, a close range of temperature for Palissy's firing process of about 50 °C around 925 °C was defined.

The characterisation of the body-glaze interaction during firing allowed us to establish the nature of the glazing material used by Palissy to produce his glazes and to precise the firing process (dwelling time of less than an hour).

At last, the multi-spectroscopic study of the glassy $\text{PbO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system revealed the role of aluminium in obtaining a structurally homogeneous glass, which explains the great behaviour of those glasses toward vitrification.

KEYWORDS

Bernard Palissy, lead glaze, crystallisation, structure, lead silicate, aluminium.