

QUAND LES FLAMMES PRENNENT DES COULEURS ?

Conférence/Dîner-débat de l'Association Française de Pyrotechnie du 4 Février 2004.

Présentation de l'Auteur

Jean-Louis Dumont, après une thèse d'Etat a été près de 30 ans Ingénieur de Recherche au CNRS dans le domaine de la Chimie ; de 1985 à 1993 il a travaillé comme Consultant pour la Société LACROIX .

C'est sa grand'mère qui a conduit Jean Louis Dumont, le 14 juillet 1935 à l'âge de 4 ans, au feu d'artifice tiré place Victor Hugo à Troyes.....Une plaque commémorative est restée à jamais gravée dans son cerveau, car ce baptême du feu l'a irrémédiablement voué tout au long de son existence au culte de l'art éphémère....

Après une phase active de 6 années marquées par des éruptions fréquentes dues à des matériaux métastables lors de sa thèse sur des dérivés poly-acétyléniques et divers feux à vocation pyrotechniques, le volcan est resté apparemment éteint pendant 20 ans enfoui sous des sédiments lors de ses recherches sur les sols carbonatés au sein du CNRS.

Son réveil brutal en 1985 est caractérisé par des projections de bombes volcaniques à flammèches bleutées à l'occasion du brevet qu'il dépose avec LACROIX sur les flammes bleues.

Jean-Louis Dumont a ensuite travaillé pour LACROIX comme consultant de 1985 à 1993. Retiré désormais à Beny-sur-mer près de CAEN, il écrit son expérience et nous en fait désormais profité.

Que ce modeste exposé soit un gage de remerciements à toutes les personnes de la Société LACROIX- RUGGIERI auprès desquelles j'ai reçu enseignements et encouragements dans l'épanouissement de ma passion pour le feu d'artifice.

MOTIVATIONS

La flamme appelle, dans notre être, sans doute plus de métaphysique que de physique, plus de symbolique alchimique que de symboles chimiques et aussi plus de rêveries que d'expériences scientifiques.

Bien que la symbolique du feu reste gravée au plus profond de notre inconscient, cet important sujet ne saurait être abordé que par d'éminents philosophes, comme l'a été Gaston BACHELARD qui outre ses dons de philosophe, était professeur de Physique et de Chimie et thermicien de surcroît. Il écrivit, soit dit en passant, un ouvrage intitulé « La flamme d'une chandelle ».

Il ne sera évidemment pas développé ici sauf pour en faire ressortir, ça et là, sous forme de citations, quelques brillantes étincelles de cette littérature passionnante.

Apporter des couleurs aux flammes constituerait pour l'homo faber (« homo pyro »), entre autres besoins primitifs, celui de devenir l'égal de Zeus en s'appropriant les flammes terribles du feu céleste pour mieux les recréer à son image en peignant ses propres armoiries (oriflammes) et en emprisonnant le génie de la flamme dans la lampe d'Aladin devenue pièce d'artifice ; celui, non seulement de recréer mais de recréer grâce à « l'artifice agréable » qui « du plus affreux objet fait un objet aimable (BOILEAU- Art Poétique) » ; enfin celui, plus

religieux, de vénérer le feu divinisé, inextinguible parce que sacré (B. SHAW), en le parant des minéraux les plus précieux (ceux des ingrédients de l'alchimiste) devenus les composants pyrotechniques d'aujourd'hui.

DELIMITATION DE L'EXPOSE

Sans transition aucune nous abandonnerons donc, à regret, tout cet aspect ésotérique et poétique pour rentrer dans le (feu) vif du sujet, à savoir, expliquer comment et pourquoi il est possible, et aussi a été possible, dans le passé lointain, d'embellir les flammes en partant du feu naturel pour aboutir aux « belles bleues » d'aujourd'hui en passant par le feu grégeois et la poudre noire.

Ces rêveries des feux d'artifices ne nous empêcherons pas de passer à l'utilitaire des feux de signalisation...

Les flammes colorées incluent et aussi empiètent sur des terrains les plus variés. L'élagage est cependant nécessaire : on se bornera au domaine du visible en oubliant les plages de l'infrarouge et de l'ultraviolet, domaines pourtant très explorés et utilisés aujourd'hui par la pyrotechnie militaire. Les phénomènes de luminescence et de phosphorescence seront à peine abordés bien que très convoités aussi par la pyrotechnie. En bref, nous nous bornerons à expérimenter, de manière très qualitative et très succincte, les deux phénomènes physiques importants, dans le domaine des flammes colorées, que sont l'incandescence et l'émission de flamme.

1. AU COIN DU FEU...

Plaçons-nous près d'un feu de bois pour mieux observer la flamme.

En gros, la flamme est « un mélange » (hétérogène) de gaz (et de particules solides) dont la température élevée est entretenue par la chaleur de réaction chimique de combustion du foyer (J. TERRIEN. 1952).

Que voit-on ?

- D'abord ce rayonnement banal, de couleur jaune-orangée, due à la présence de fines particules de carbone non brûlées par insuffisance d'oxygène dans la flamme. C'est la flamme dite « éclairante ». Si l'apport d'air avait été suffisant pour tout brûler, nous aurions observé une flamme presque invisible, flamme dite « transparente » :

Une cuisinière à gaz ou un bec Bunsen (etc...) « mal réglés » donnent également lieu à cette flamme éclairante dont nous faisons disparaître la lueur en ménageant une arrivée d'air suffisante à la base de la flamme.

Dans ce même feu de bois apparaissent, de temps à autre, des étincelles dont on augmente la quantité en tisonnant le foyer.

Ces étincelles sont généralement des particules de carbone plus grossières utilisées depuis toujours par les artificiers.

- Ensuite, à mieux regarder, on distingue, à la base des flammes, là où l'apport d'air est suffisant, une teinte différente de celle observée au sommet (plus pauvre en oxygène), teinte violacée.

Ce violet pâlichon est dû entre autres à la présence de l'élément potassium dans le bois. Ce sel de potassium, partiellement volatilisé par le foyer, se trouve donc présent dans la flamme.

L'origine de ce dernier « rayonnement » est liée au phénomène dit « d'émission de flamme », phénomène différent de celui d'incandescence vu plus haut et que nous examinerons plus en détail par la suite.

Le pyrotechnicien tirera profit de ces deux phénomènes distincts :

Le premier pour obtenir des flammes éclairantes (signalisation) pas nécessairement colorées ou former des étincelles (effet dit « traçant ») grâce à des poudres métalliques diverses. Selon la nature ou la granulométrie de celles-ci, les étincelles seront plus ou moins brillantes, plus ou moins nombreuses, plus ou moins persistantes.

Le deuxième phénomène apportera à la flamme des couleurs nettement plus franches. Mais incandescence et émission de flamme entreront toujours en compétition, la première venant masquer bien souvent la couleur apportée par la seconde. Un dosage judicieux de composants pyrotechniques permettra d'harmoniser la présence simultanée des étincelles avec la couleur, et aussi d'obtenir des flammes lumineuses qui ne détruisent pas la couleur.

2. LE PHENOMENE D'INCANDESCENCE

2.1 Principe

Tout corps solide chauffé émet un rayonnement dit continu, spectroscopiquement parlant, dont les plages en terme de longueur d'onde, λ , s'étendent de l'infrarouge ($\lambda < 800 \text{ m}\mu$) à l'ultraviolet ($\lambda < 400 \text{ m}\mu$) en passant par le visible (400 à 800 $\text{m}\mu$)

Grossièrement et sauf exception parfois très importante [cas du manchon AUER] tous les corps solides chauffés obéissent à une loi idéale, celle dite du corps noir ou, de façon plus parlante, de radiateur idéal [Voir par exemple DRYSDALE. (1985) pages 57 à 60 et aussi ELLERN (1968) pages 87 à 98].

Cette loi précise que la répartition de l'énergie rayonnée, par tout solide incandescent, s'opère de manière déterminée sur tout l'ensemble du spectre visible ou non visible ; ce mode de répartition dépendant seulement de la température. L'énergie totale rayonnée est proportionnelle à la température absolue T (à la puissance 4) du corps. En plus les tons émis dans le visible varieront du rouge très sombre au blanc à mesure que T croîtra.

Mais en général l'énergie rayonnée correspondant au domaine visible est très faible par rapport à l'ensemble du spectre (inférieur à 13% de la totalité pour T inférieur à 3000°C).

L'impression visuelle sera donc globale dans tout le domaine du visible. Ce ne sera plus le cas en émission de flamme (cf. plus bas) ou, pratiquement, l'énergie rayonnante sera

concentrée dans des fourchettes étroites de longueur d'ondes (rayonnements monochromatiques).

2.2 Couleurs des flammes et étincelles en pyrotechnie

Il est classique de noter ces impressions lumineuses, en fonction de la température, en observant l'aspect du foyer à travers l'orifice d'un four, par exemple. Le tableau suivant résume ces impressions lumineuses.

Plages de températures en °C	Aspect	Exemples classiques
480	Rouge très sombre	-
500 – 650	Rouge sombre	Etincelles de particules de noir de fumée
650-800	Rouge de plus en plus brillant.	Etincelles d'un feu de bois tisonné
800-1000	Rouge saumon	Etincelles d'un feu de bois tisonné
1000-1200	Orange légèrement jaune	Etincelles de charbon de pin dans les feux d'artifices
1300-2500	Blanc brillant	Etincelles de poudre d'aluminium
2500-4000	Blanc éblouissant	Etincelles de magnésium Lampe à filament de tungstène

Les particules grossières incandescentes émises sous forme d'étincelles, ou celles beaucoup plus fines qui rendent la flamme éclairante, présentent donc une «couleur moyenne» liée étroitement à leur température. Mais cette température est difficilement prévisible dans la mesure où elle résulte d'un compromis entre la chaleur de combustion de la source (ex : la combustion pyrotechnique), la perte de chaleur de chaque particule au contact de l'air où elles sont projetées, leur réaction avec l'oxygène de l'air, éventuellement la chaleur de changement d'état (fusion, ébullition), évidemment leur dimension, etc...

Ces paramètres fort nombreux font, qu'en règle générale, l'aspect des étincelles a été, et est toujours, prévu de manière empirique.

Sur un plan historique (examiné plus bas) la couleur des flammes était restée, jusqu'à la fin du 18^{ème} siècle, sous la quasi-dépendance de ce phénomène d'incandescence.

Avant cette date, les couleurs obtenues dans les feux d'artifices étaient grossièrement « couleur feu ». Ceci parce que les températures restaient trop faibles et que le charbon de bois ou les matières organiques telles que des résines naturelles, riches en carbone, masquaient toute velléité de coloration, s'il y en eu, par l'émission de flamme (cf. plus bas). Mis à part les composés d'arsenic et d'antimoine qui donnaient aux flammes un aspect blanchâtre (émission

de flamme), l'artificier jouait sur la composition du mélange (ternaire, salpêtre, soufre, charbon) de la poudre noire : riche en salpêtre (présence de potassium) il obtenait des roses pâles ; riche en charbon de bois, des tons roussâtres à orangés [Les bois dits « durs », les noirs de fumées, des tons rougeâtres ; les bois « légers » ; des tons jaune-orangés].

Parmi les ajouts à la poudre noire, il faut mentionner :

- Le camphre, du fait de sa facile sublimation donnait une flamme éclairante blanchâtre.
- L'ambre jaune (ou succin ou karabé) résine fossile, une flamme jaune (présence de sodium ?)

Quant aux étincelles, elles étaient obtenues avec des charbons de bois de granulométrie et d'espèces variées (cf. ci-dessus), des charbons de terre pour des feux dits rayonnants (sans doute parce que les étincelles étaient de courte durée). Entre autres feux rayonnants, il faut citer le « sable jaune ou poudre d'or » dont on ne sait s'il s'agit de mica (toujours utilisé aujourd'hui en gerbe pour théâtres) ou de sulfure stannique (l'or mussif [ou mussif] dit aussi poudre d'or).

Ces types d'ingrédients anciens ont été abondamment décrits par le chimiste J.CUTBUSH (1825).

Quant aux flammes de combustibles seuls (naphte, alcool etc...) connues depuis l'antiquité, certaines étaient rendues plus magiques encore (recettes antérieures au 13^{ème} siècle) par l'ajout de sels de sodium ou de camphre (ou même le camphre seul) dans l'intention de maintenir l'assistance dans une atmosphère lugubre.

La fin du 19^{ème} (et le début du 20^{ème} siècle) a vu l'apparition de l'aluminium et du magnésium (étincelles blanches à jaunes) en autorisant également des températures de flammes plus élevées donc plus visibles pour l'observateur (feux de signaux).

Depuis environ 1960, les poudres de Titane (utilisé par l'aéronautique) ont fait leur apparition dans l'artifice (auparavant leur coût était trop élevé). D'allumage plus aisé que l'aluminium et moins altérable, il conduit à des étincelles jaune-clair.

2.3 Etincelles plus sophistiquées

Ce sujet extrêmement vaste sort un peu du domaine des flammes colorées puisque s'apparentant davantage à l'étude de la forme des étincelles plus qu'à leur couleur ; il est la « propriété » des feux d'artifice.

Comme une étincelle n'est pas, à proprement parler, un « point lumineux » mais bien une « fleur du feu » (traduction du mot japonais HANABI qui signifie feu d'artifice), qu'il soit permis d'évoquer ici quelques unes de ces fleurs ou plutôt leur variété dans cette pépinière :

Loin d'être un corps pur ou simple, une étincelle (ou plutôt une particule en voie de le devenir) est constituée d'un mélange, souvent complexe, d'une masse fondue qui produit, en se divisant, un effet géométrique particulier, en général retardé dans le temps, lorsque tout ou partie de ce mélange réagit sur lui-même, ou au contact de l'air, en s'épanouissant comme une fleur.

- L'effet dit « SIENKO HANABI » décrit longuement par T. SHIMIZU 1981 (p. 66 à 75) et OGLESBY (1989) est obtenu par des concentrations définies du mélange ternaire de la poudre noire.
La masse fondue avant « éclatement » serait un mélange de sulfure de potassium fondu et de carbone. Cet effet semblerait ancien puisque utilisant la poudre noire connue des Chinois depuis le 10^{ème} siècle de notre ère.
- L'effet, « Fleur de jasmin » rapporté par des jésuites à leur retour de Chine aux 17^{ème} et 18^{ème} siècles [Père d'Incarville (1763)] est obtenu par de la fonte réduite en grains par concassage. Le carbone, inclus dans la fonte en fusion, brûle violemment au contact de l'air en projetant des fines gouttelettes incandescentes. Cet effet est largement utilisé encore aujourd'hui (cierges magiques). Il est observé également dans les convertisseurs « BESSEMER » de la sidérurgie.
- L'aluminium ou le magnésium et, mieux, leur alliage dont les particules sont portées à leur point de fusion (~650°C) peuvent se subdiviser dans l'air, voir même exploser en donnant lieu à des flashes répétés.
- L'effet scintillant (glitter pour les Anglais) connu depuis les années 1820 répond à ce processus, chaque particule de métal étant enrobée de polysulfure de potassium (très oxydable).

Ces oxydations différentielles conduisent à des fleurs de feu dont la forme dépend des concentrations de la composition initiale, de la granulométrie des métaux et des ajouts tels que des oxalates, carbonates, oxydes de fer, sulfure d'antimoine etc.... Une abondante bibliographie sur le sujet est donnée par T. SHIMIZU (PYROTECHNICA XIV 1992).

- Des étincelles scintillantes de couleurs, actuellement sur le marché (gerbes), sont en fait des « micro-stars » à base de strontium et de baryum (cf T.SHIMIZU PYROTECHNICA X).
- L'effet craquant (T. SHIMIZU. PYROTECHNICA XIV 1992) serait d'invention récente. Il résulte de l'oxydation de particules de magnésium par des oxydes de plomb ou de manganèse qui explosent, littéralement, avec retard, en donnant lieu à des craquements répétés.
- L'effet « fireflies » (lucioles) [T. SHIMIZU, Pyrotechnica XII 1988] résulterait d'une réaction « retardée » entre des particules d'aluminium enrobées de sulfate de baryum fondu. Des points lumineux restent comme « suspendus dans l'air ».

3. LE PHENOMENE DIT D'EMISSION DE FLAMMES

3.1 Principe (présentation très simplifiée...)

Pour l'aspect théorique de l'émission de flamme, on pourra consulter utilement l'ouvrage de MAVRODINEANU et al (1954) qui explique méthodiquement ce phénomène et aussi PEARSE (R.W.B.) et GAYDON (A.G.) (1976).

Tout le monde n'est pas sans connaître la teinte jaune intense que prend la flamme d'un chalumeau lorsqu'on projette en son sein du sel de cuisine en poudre, ou mieux, en pulvérisant une solution aqueuse de ce même sel.

Pour que l'expérience réussisse, il faut que la flamme ne soit pas trop éclairante au point de masquer cette émission de jaune, en lui insufflant suffisamment d'oxygène afin quelle devienne transparente. De la même manière, toute composition pyrotechnique pour flamme colorée devra comporter suffisamment d'oxydant pour obtenir cette transparence, ceci avant d'ajouter le colorant de flamme.

Restons dans le cas du chlorure de sodium : si la flamme est suffisamment chaude, celui-ci va d'abord se volatiliser dans la flamme puis se dissocier, du moins très partiellement en atomes de sodium (et aussi de chlore). L'atome de sodium, lui-même est responsable de cette émission de jaune.

Voici très succinctement rappelé le principe d'émission de la flamme par excitation thermique :

Un atome est constitué d'un noyau environné d'électrons. Ce sont les électrons les plus périphériques, donc les moins retenus par l'attraction du noyau, qui vont être les premiers sollicités par tout apport extérieur d'énergie. Cet apport d'énergie, d'origine thermique, a pour effet de faire passer l'électron d'un niveau énergétique, disons A, vers un niveau supérieur, B. L'atome, dans ce dernier état, est dit excité. Mais cette transition de A vers B est de courte durée, si bien que l'électron revient à ce premier niveau, A, en libérant une certaine énergie émise à l'extérieur sous la forme du rayonnement observé. Mais ce saut d'énergie (parmi beaucoup d'autres) n'est pas quelconque dans la mesure où des sauts intermédiaires entre A et B sont interdits.

Le nombre de ces transitions (telles que $A \leftrightarrow B$) permises (dites quantifiées) sont donc, pour un atome donné, en nombre limité.

A chacun de ces sauts, AB, d'énergie W_{AB} , correspond, de manière univoque, l'émission d'un rayonnement de longueur d'onde, λ_{AB} tel que :

$$W_{AB} = h \frac{C}{\lambda_{AB}}$$

où c, est la vitesse de la lumière dans le vide et h la constante universelle de PLANCK.

Dans le domaine visible, une longueur d'onde donnée est associée à une couleur donnée.

Tous les rayonnements possibles, émis par le même atome, ont des intensités lumineuses plus ou moins importantes, quelques unes peuvent être dominantes, comme c'est le cas pour le sodium responsable de deux raies caractéristiques (doublets vers $\lambda = 590 \text{ nm}$) perçues comme une couleur jaune.

Outre l'émission par excitation thermique des atomes (et molécules) il faut mentionner un deuxième mode d'émission, d'origine non thermique, la Chimiluminescence [voir travaux de DOUDA cité par ELLERN (1968) p.97] qui se superpose au premier mode. Cette émission est due à une réaction chimique se produisant dans la flamme. Elle intéresse tout particulièrement les alcalino-terreux (Ba, Sr, ...) et le cuivre (voir paragraphe 3-4, 2° ci-dessous). Elle a été mise en évidence par une intensité lumineuse anormalement élevée. Ce phénomène ne paraît pas avoir été complètement élucidé.

Grâce au spectroscope, il est possible de repérer, par l'emplacement de leurs longueurs d'ondes, l'ensemble des émissions dues à tel atome ou telle molécule présente dans la flamme :

- Pour les atomes, comme le sodium, le spectrogramme fait apparaître des raies bien séparées (isolées) (spectres atomiques) dont certaines servent à les caractériser.
- Pour les molécules, l'aspect du spectre (spectre dit moléculaire ou de bandes) est plus complexe, les raies étaient groupées par paquets ou bandes. En effet aux énergies précédentes doivent s'ajouter les énergies de rotation et de vibration de la molécule, énergies elles-même quantifiées.

3.2 Les émetteurs classiques

Pour des informations beaucoup plus complètes on pourra, sur le plan pratique, se reporter aux travaux de DOUDA (1964), de SHIMIZU (1981) et de MAYERRIEKS et al (2003).

Outre les spectres atomiques constitués de raies (éléments alcalins) il faut citer les spectres de bandes dus à des espèces chimiques non rencontrées hors de la flamme, comme MOH ou MCl. M étant un métal alcalino terreux (Ba, Sr...) ou le cuivre. Voici très brièvement résumé la liste des atomes ou molécules responsables des émissions colorées :

Eléments molécules	ou	Couleur de la flamme	Intensité des raies ou bandes
Li		Rouge carmin	Intense
Na		Jaune	Intense
K		Rose violacé	Faible à moyen
Sr		Rouge	Très faible
Ba		Vert	Très faible
Cacl		Rouge orangé*	Intense
SrOH et Srcl		Rouge	Intense
BaOH et Bacl		Vert	Intense
Cu OH		Vert	Moyen à faible
Cu cl		Bleu	Intense
Bo ₂		Vert	Intense

* L'œil ne semble pas se satisfaire de cet orange d'appréciation «trop rouge». D'autres mélanges pyrotechniques ont été proposés, comme des mélanges de sels de calcium ou strontium avec des sels de sodium.

On entrevoit, à partir de ce tableau, le rôle bénéfique de dérivés halogénés (chlore) dans les compositions pour couleurs pour former les molécules Mcl (M= Ca, Sr, Ba, Cu). Les dérivés « chlorés » classiques sont soit les oxydants classiques (chlorates, perchlorates) ou des combustibles tels que le P.V.C. Dans le cas des alcalins, la présence de dérivés halogénés sera inefficace, voire nuisible (cf. paragraphe 3-4)

3.3 Rôle de la température

1° Températures et volatilité des émetteurs

Le paramètre, volatilité de métaux émetteurs ou de leurs sels, est capital pour assurer leur concentration suffisante dans la flamme. Ainsi les chlorures sont en général suffisamment volatils. De même certains chélates en particulier les acétylacétonates [brevet J.L DUMONT-LACROIX cité par KOCH (2001)] dont certains sont sublimables.

2° Température d'excitation

Pour des températures trop basses, le seuil d'excitation ne sera pas « franchi ». Il est en effet possible d'évaluer la température-seuil de la flamme en dessous de laquelle pratiquement aucune émission ne se produira. Ainsi pour DOUDA (1964) une flamme à 2800°K ne peut provoquer d'émission nécessitant une excitation préalable supérieure ou égale à 5,5 eV.mol⁻¹.

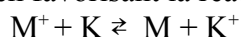
La connaissance de la température de la flamme ainsi que de l'énergie d'excitation d'un « émetteur » (tables spectroscopiques) permettra ce type de prévision.

3° Température et ionisation des atomes

Si la température est trop élevée, l'énergie thermique correspondante sera telle que l'atome perdra un électron (ou plusieurs) en devenant un ion. L'électron étant perdu, l'émission sera supprimée. Cette ionisation se produira d'autant plus volontiers que la masse atomique sera élevée (ou que l'électron sera moins « retenu »).

Dans la série des alcalins, DOUDA (1964) note que dans une flamme portée à 2800°K, 16,1% des atomes de lithium sont ionisés pour 26,4% (sodium) ; pour 82,1% pour le potassium ; 17,2% pour le strontium et 42,8% pour le baryum.

Un moyen pour diminuer cette ionisation gênante est d'introduire dans la flamme justement des atomes de potassium qui, par perte « facile » de son électron (de valence) tamponnera cette ionisation en favorisant la réaction suivante de gauche à droite :



Température et dissociation des molécules émettrices

Si la température est trop forte, des molécules intéressantes telles que MCl pourront se dissocier selon la réaction $MCl \rightarrow M + Cl$. A 2000°K, par exemple, DOUDA (1964) page 7, estime qu'à 2000°K les molécules présentant une énergie de dissociation inférieure ou égale à 3,26 eV. mol⁻¹ n'existeront plus.

Cette température de 2000°K est la limite d'existence de la molécule Cu Cl responsable des beaux bleus.

Température de flamme et luminosité

Un optimum de température est donc à rechercher afin d'obtenir une flamme colorée la plus visible possible ; ceci puisque la concentration en espèces excitées croît avec la température.

Ce paragraphe intéresse tout particulièrement la signalisation :

Ainsi l'introduction de magnésium dans les compositions pyrotechniques permet d'atteindre ce but.

Une composition classique, très utilisée est le mélange de nitrate de sodium et de magnésium. La couleur jaune apportée par le sodium correspond à la sensibilité maxima pour l'œil, et la masse atomique, relativement faible de celui-ci, permet une production d'énergie lumineuse (par unité de masse de composition) relativement élevée (il faut ajouter que la puissance rayonnée augmente très sensiblement avec la finesse des grains de Mg) [voir à ce sujet ELLERN (1968) p.105].

Quelques températures de flammes de compositions classiques

T.SHIMIZU [(1981), Fireworks p.54 à 56] discerne des compositions pour basses températures ayant comme combustible de la gomme laque, avec des compositions pour hautes températures avec comme combustible, du magnésium.

Dans ces deux cas, il donne une idée des températures maxima obtenues avec les oxydants suivants :

Nature de l'oxydant	Basse température (°C)	Haute température (°C)
Salpêtre	1720	2550
Chlorate de potassium	2160	-
Perchlorate d'ammonium	2200	-
Perchlorate de potassium	2250	3580

Quant aux températures de flammes (de diffusion) produites par des combustibles brûlant à l'air, [DRYSDALE (D.) (p. 156 et 76) (1956)] donne la température maximum de 1200°C (celle du méthanol). Cet ensemble de données thermiques tend à montrer que les températures des flammes d'autrefois, limitées au salpêtre comme oxydant, étaient peu favorables à une émission colorée, du moins visible.

Il faudra attendre l'arrivée des chlorates et perchlorates, au début du 19^{ème} siècle (ou fin 18^{ème}) qui, outre leur propriété de donneur de chlore, apporteront des flammes véritablement colorées.

Une expérience simple permet de montrer aisément que l'ajout de chlorure de baryum ou de strontium à de la poudre noire n'apporte pratiquement aucune lumière verte ou rouge, en plus du fait que le « fond » de la flamme est largement « sali » par un excès de carbone non brûlé. Cependant du nitrate de strontium mélangé à de la gomme laque, dans des proportions convenables, fera une flamme (sans fumée) d'un rouge acceptable. (Les anciens, avant la fin du 18^{ème} utilisaient-ils du nitrate de strontium ?)

Toutefois des flammes colorées de faible visibilité étaient néanmoins obtenues en mélangeant du vert de gris, du soufre et de la gomme arabique (flamme verte). Du soufre mélangé de Zn en poudre conduit à une flamme bleu-vert. Les Chinois, qui connaissaient la limaille de Zinc dès 900 et sans doute aussi le vert-de-gris, pouvaient peut-être déjà obtenir ces couleurs. [voir NEEDHAM et AL (1986) p.145].

3.4 Réactions chimiques concurrentes (bénéfiques ou parasites)

1° Réactions spécifiques aux alcalins (Na et Li)

En pratique, seuls les atomes sont responsables de l'émission colorée mais les molécules telles que MOH, Mcl (M= Li, Na, K) ne le sont pas, pas plus que les oxydes M₂O ainsi que les ions M⁺.

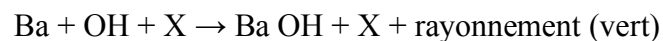
Si NaOH (ou Nacl) n'existe pratiquement pas dans les flammes pyrotechniques, LiOH ou LiCl peuvent se former aisément (en présence de OH ou cl). Donc la présence de composés chlorés ou organiques dans des compositions renfermant un dérivé de lithium ne conduira pas à la flamme rouge attendue [KOCH (2001)]. Cette raison, en plus de l'hygrométrie des sels de lithium, fait limiter beaucoup son usage en pyrotechnie. Cependant de très belles flammes rouges peuvent être obtenues par combustion de solutions méthanoliques de tout sel de lithium (solubles). La présence de matière organique, manifeste ici, ne paraît pas gêner l'émission. Ce mystère resterait à élucider.

2° Réactions spécifiques aux alcalino-terreux et au cuivre

Comme on l'a vu, la présence de OH et Cl dans la flamme (si possible en excès) est bénéfique en ce qui concerne Ba et Sr. [Pour le cuivre CuOH émet dans les verts, mais CuCl émet du bleu.].

Par contre, comme vu au paragraphe 3.3,4° une température trop élevée est gênante surtout pour le cuivre.

Au phénomène d'émission de ces émetteurs, se superpose, comme indiqué plus haut, celui de chimiluminescence. La réaction chimique conduisant à ce phénomène est [DOUDA (1964)].



où X étant un 3^{ème} corps tel que H₂O, H₂, N₂

3° Substances en général gênant l'émission

- Dans les mélanges pyrotechniques présentant des émetteurs différents, il peut y avoir superposition d'émissions. C'est le cas de traces de sodium dans les produits impurs. Le sodium gêne en général beaucoup plus que le potassium qui tend, lui, à pâlir beaucoup les tons.
- Dans la flamme, la formation de corps non volatils, produits aux dépens d'émetteurs, est très gênante. Ces produits réfractaires tels que des oxydes, silicates, aluminates, chromates, phosphates, font prohiber, dans la composition, le silicium, l'aluminium (trop fin), des phosphates, des chromates etc.. Rappelons que SrO et BaO conduisent, tout en étant peu volatils à des bandes spectrales peu intéressantes.

Pour pallier ces inconvénients, il est d'usage d'ajouter aux compositions un « réducteur de flammes » afin de limiter la formation d'oxydes gênants. Celui-ci, souvent moins bon combustible que le réducteur principal, devra être choisi parmi des molécules à faible condensation en carbone (par exemple des enchaînements d'au plus 3 carbones dans une chaîne, séparés par un hétéro-atome comme l'azote, l'oxygène, le soufre). L'hexaméthylène tétramine, qui se sublime, aisément, est intéressant [BERNARDY.C (1974-1975)].

Pour limiter la formation de « réfractaires », on ajoute parfois (analyses par émissions de flammes) un dérivé du lanthane (attention, émission de vert !) qui réagit sur la plupart d'entre elles pour libérer l'émetteur.

3.5 Autres émetteurs moins classiques

JENNINGS WHITE (1990) fait une revue de certains des émetteurs suivants qui sont du reste trop coûteux ou trop toxiques, voire même inopérants dans les compositions pyrotechniques classiques :

Emission dans les bleus :

Le sélénium (ultra toxique) émet du bleu.

Le zinc métallique (ou peut-être ses sels) conduit à une flamme bleu-vert seulement.

L'indium, bien que présentant dans son spectre des raies correspondant à un bleu intense, semble inopérant.

Emission dans les verts :

Le bore et certains dérivés conduisent à un vert bleuté [DOUDA (1964)]

Le thallium et ses sels conduisent à un vert très pur. Il est cependant très toxique.

Le jaune citron :

est apporté par le Molybdène qui est toxique

B.T. STURMANN (1999) cité par MEYERRIECKS (2003) fait état de l'usage des Terres-Rares (chères également) etc...

Des tons intermédiaires, tels que les orange, jaune citron, pourpre, peuvent être obtenus, avec souvent grande difficulté, par mélange de sels en jouant sur le mélange additif des couleurs (voir plus bas).

4. BREF HISTORIQUE DES FLAMMES COLOREES

[BROCK (1949) ; WANGLING (1947) ; NEEDHAM (198-) ; PARTINGTON (1960)] sont des historiens qui ont inspiré ce texte]

4.1 Vers 1825, le chlorate comme pierre philosophale des couleurs. Pourquoi ?

Avant cette date qu'on pourrait appeler butoir, on savait (voir ci-dessus) teinter des flammes. En laissant de côté les étincelles, couleur-feu, on obtenait :

- ✘ Du jaune : avec des sels de sodium
- ✘ Des tons violets à roses : avec du salpêtre, du soufre, un minimum de carbone pour ne pas jaunir la flamme (c'est l'élément, K, du salpêtre qui apporte cette couleur)
- ✘ Des tons roses violacés avec les mêmes ingrédients et certains végétaux (graines de jujubes), (les dites graines seraient elles riches en potassium ?
- ✘ Du blanc livide « comme la mort » puisqu'il s'agit du réalgar (sulfure d'arsenic). Le sulfure d'antimoine viendra plus tard. Le camphre rendait aussi une flamme blanchâtre parce que plus « éclairante ».

- ✖ Des tons bleu-vert pouvaient sans doute être obtenus avec de la limaille de zinc mélangée à du soufre seul ou avec du salpêtre (les Chinois connaissaient le métal dès le début de notre ère. L'ont-il utilisé à cette fin ?)
- ✖ Des tons bleus étaient déjà rendus possibles (eh oui !) au XIII^{ème} siècle chez les Arabes, puisqu'il était possible d'aviver la couleur due au vert-de-gris (carbonate de cuivre) avec du sel ammoniac (chlorure d'ammonium) ou du sublimé corrosif (chlorure mercurique). Les bleus proposés au début du 20^{ème} siècle comportaient bien ces types de mélanges.

Mais lesdits bleus, sans doute peu lumineux, étaient loin d'égaliser nos belles bleues d'aujourd'hui.

- ✖ Des tons verts étaient obtenus par un mélange de vert-de-gris, de soufre et d'eau-de-vie gommée, enduit sur des mèches de cotons afin d'obtenir des figurines de feu verdâtres.

Conclusion :

Avant 1825, peu de couleurs brillantes et sûrement pas des rouges et verts (et bleus ?) éclatants.

Raison de ces échecs :

- 1) La vivacité de combustion des compositions à base de salpêtre était insuffisante pour donner lieu à une flamme très émettrice.
- 2) Absence des émetteurs intéressants : les sels de baryum et de strontium.

L'arrivée conjointe de ces derniers sels, ainsi que du chlorate, va combler ces vides : Le chlorate renferme le chlore nécessaire à l'obtention des bleu (CuCl), vert (BaCl), rouge (SrCl) et, à la différence du salpêtre, il réagit aisément sur le soufre et sur la plupart des réducteurs, pour donner une combustion vive donc une visibilité très accrue. L'arrivée « fracassante » du chlorate allait produire ses effets « colorés » longtemps après.

4.2 Pourquoi avoir attendu plus de 30 ans pour exploiter les chlorates dans le domaine des flammes colorées ?

C'est en voulant remplacer le salpêtre de la poudre noire par le sel de BERTHOLLET appelé à l'époque peroxymuriate de potasse et, aujourd'hui chlorate de potassium, que l'accident d'Essones eut lieu (1787) [lire l'article sur LAVOISIER et la poudre noire, de R. AMIABLE]. LAVOISIER y perdait deux de ses collaborateurs.

Il fallut attendre 1825 pour qu'émergent quelques timides compositions, « pour le théâtre », disait-on à l'époque, pour sans doute ne pas encourager le lecteur gourmand à travailler sur de trop grandes quantités ! RUGGIERI (cf.) en 1821 ne parle pas des chlorates bien que sa 2^{ème} édition annonce des couleurs...nouvelles. En 1825 il faut attendre Anglais et Américains, sans doute plus téméraires, pour poursuivre. On voit fleurir ainsi le chlorate de baryum (le « nec plus ultra » des verts, toujours utilisé et toujours aussi dangereux), le chlorate de cuivre, la « perle » des bleus, haute en couleur et...en éclats puisque son mélange (dans un mortier) avec du soufre explose après un délai de cinq minutes [Sic, en anglais, Mc-LAIN 1980]. Quel humour du feu ! Le perchlorate de potassium est cité aussi en 1825, comme étant plus manipulable, ce qui est toujours vrai.

On sait que les mélanges, soufre et chlorate, sont dangereux. Relater les accidents de fabrication serait banal. Pourtant le soufre est resté le partenaire de choix du chlorate pour les raisons évoquées plus haut. Il a été détrôné, mais si peu, par des gommes naturelles et, plus simplement du sucre qui rendaient les opérations plus raisonnables.

4.3 Petite chronologie des flammes colorées

Si, comme on l'admet un peu souvent, l'histoire des feux d'artifice est liée étroitement à celle de la poudre noire (vers 900 ans après J.C en Chine), l'aventure des flammes colorées paraît se perdre dans la nuit des temps. Elles n'auront sans doute pas assez de lumière pour qu'on en trouve l'origine... ni même les couleurs, tant s'en faut.

Sans chercher en aucun cas à retracer l'épopée de la poudre noire et des feux grégeois, il est permis d'exhumer quelques points de repères pour tenter de montrer un certain progrès.

1^{ère} période : Protohistoire des flammes (à peine) colorées.

Années après J.C	Evolutions
65-317	Apparition du salpêtre chez l'alchimiste chinois, KO-HUNG qui le mélange avec du soufre puis le chauffe en présence de vinaigre... Il ne dit pas ce qui lui arriva.
500	Du sel de roche (Natron) était ajouté à de l'asphalte pour jaunir la flamme.
505-616	Un poème chinois fait mention de « fleurs de pêcheurs en feu issues de branches...Le lac reflète les lumières flottantes » Il semble qu'il s'agisse de treillis métalliques supportant des mèches imbibées de compositions pour flammes colorées (cf. paragraphe 4.1).
1044	Un ouvrage chinois ; WU CHING TSUNG YAO mentionne le soufre, le salpêtre, le réalgar...(le réalgar, sulfure d'arsenic, donne une flamme blanche).
1103	Un « divertissement » chinois décrit, outre des pétards, des figures fantomatiques de diverses couleurs.
Vers le 13 ^{ème} siècle	Les Arabes semblent avoir tiré profit des travaux chinois. Un manuscrit écrit par ALHASSANALRAMMAH décrit : * « des lampes magiques qui font apparaître les hommes noirs ou couverts de sang »... * « des lunes » (sortes de feux de Bengale blanc ?) Il ordonnait les compositions pour « guirlandes de feuilles d'or » : poudre noire avec limailles « d'aiguilles ou de bronze ». Pour « langue jaune » : poudre noire + salpêtre + soufre + sel « d'Andarani » (sans doute un sel de sodium comme le « natron ») On y rencontrait les mêmes ingrédients que chez les chinois, entre autres le réalgar, le vert-de-gris, le sel ammoniac, le sublimé du mercure (voir remarque importante du paragraphe 4.1).

2^{ème} période : Européanisation des recettes

Jusqu'en 1800 environ, grâce à des jésuites de Chine et aussi, grâce à des traducteurs de travaux arabes.

400-1800	En pratique les feux ne semblent pas être plus colorés qu'avant.
1480	Arrivée de l'antimoine en Allemagne (flamme bleu-blanc). Bien que les Chinois aient eu du minerai d'antimoine « sous leurs pieds » ils ne l'utilisaient pas dans l'artifice.
Vers 1500à 1750	Nombreux traités de pyrotechnie en Europe (Russie comprise).
1706	Ainsi, le fameux «traité» des feux d'artifice de FREZIER doit être mentionné.
1749-1766	Le Français P.J. MACQUER colore des flammes (à l'alcool ?) avec du chlorure cuivrique, du sodium et du potassium.
1756	Le célèbre russe LOMONOSSOV (1711-1755) mentionne des étoiles d'artifice vertes (il serait intéressant de savoir avec quoi !).
1755-1809	Le Français de FOURCROY recommande les chlorure et nitrate de strontium pour colorer les flammes. L'Anglais NICHOLSON aussi.

3^{ème} période : Les flammes prennent pleinement des couleurs (1800 à nos jours)

1752	Naissance de la spectroscopie de flamme par l'Anglais Thomas MELVILL.
1786-1787	Découverte du chlorate de potassium par BERTHOLLET.
1793	Le carbonate de strontium (ou strontianite) est découvert par l'écossais KLAPROTH.
1808	Berzelius découvre la baryte.
1825	L'Américain J. CUTBUSH propose le chlorate de potassium dans des compositions colorées (rouge) pour le théâtre. Il cite les chlorates de cuivre et de baryum ; Il mentionne l'acide borique, cher à l'époque (pour flammes vertes). Il mentionne aussi le perchlorate de potassium.
1830	Arrivée de $KClO_3$ en Russie.
1836	Le Français CHERTIER propose des recettes pratiques de flammes colorées à base de chlorates divers. L'Allemand MAYER propose aussi des flammes à l'alcool colorées.
1859	Le Français TESSIER est un des premiers à utiliser (pour le théâtre ...) des <u>picrates</u> .
1860	Le magnésium est commercialisé en Europe.
1865	La réaction de combustion de l'aluminium est étudiée.
1869	Utilisation de la gomme laque pour remplacer le soufre des compositions chloratées.
1894	Introduction de l'aluminium dans les feux d'artifices anglais (en 1888, Al était un spécimen rare).

XXème siècle :

- Du nouveau : pour assagir les compositions (avant 1950) en remplaçant le chlorate de potassium par le perchlorate de potassium et aussi celui d'ammonium (absence de potassium gênant la couleur de flamme)
- Comme donneurs de chlore : les polymères chlorés tels que le PVC, le chloroprène remplacent avantageusement le calomel (chlorure mercureux) cher et toxique.
- Des liantes polymères efficaces permettent d'obtenir à grande cadence des étoiles d'artifice moulées.
- Recherche sur de nouveaux effets étincelants à partir d'alliages non encore utilisés dans l'artifice

Et bien sur des recherches sur :

- ✗ La sécurité
- ✗ La reproductibilité des effets
- ✗ La conservation des produits
- ✗ La compatibilité des constituants des mélanges
- ✗ etc....
- Des molécules organiques à « caractères endothermiques » font aujourd'hui leurs apparitions, mais restent encore cantonnées au laboratoire (voir paragraphe 5.1).

5. ET NOTRE RECEPTEUR L'OEIL !?

Il n'y a bien sûr pas que les appareils de physique pour apprécier la couleur d'une flamme par l'intermédiaire du spectre complexe qu'elle émet... C'est pourtant le cas des feux de signalisation dont l'étendue du spectre visible est analysée par un spectrophotomètre pour évaluer la « pureté » de la couleur.

En matière de signalisation on fait évidemment confiance à un « œil moyen » en choisissant des couleurs que celui-ci peut distinguer, c'est-à-dire du vert du rouge et du jaune. Cependant, en matière de feux d'artifice, il est agréable de nuancer les couleurs, soit en les mélangeant pour obtenir un ton intermédiaire, soit même en les accompagnant de fumées (colorées ou non) judicieusement choisies ainsi que d'étincelles etc....

Question fondamentale : Comment l'œil perçoit-il ce qu'il appelle couleur ?

Évaluer quantitativement la sensation colorée d'un rayonnement n'est pas chose aisée (et a une longue histoire) dans la mesure où il faut définir un « œil moyen » et trouver une méthode de comparaison entre un rayonnement défini physiquement par certains paramètres et le rayonnement qu'on veut analyser visuellement. Sans développer une théorie de la vision des couleurs, empressons-nous d'indiquer un des ouvrages de (P. KOWALISKI 1990) ou plus simplement ce guide précieux de la collection « Que sais-je » Marcel BOLL (1956).

Le physicien coloriste définit un rayonnement visible,

- 1) par sa couleur, elle-même définie par sa longueur d'onde dominante ainsi que sa pureté [mesurée par un spectrophotomètre enregistreur qui tient compte de la sensibilité visuelle aux couleurs]
- 2) par son flux lumineux [grandeur évaluée au lux mètre].

La couleur à évaluer est déterminée par trois coefficients chromatiques, x, y, z qui indiquent les proportions dans lesquelles il faut mélanger trois couleurs dites « primaires » [rouge pour x , vert pour y , et bleu pour z] pour obtenir une couleur équivalente, c'est-à-dire, ayant même aspect global. Comme par définition $x+y+z=1$, la connaissance de deux de ces variables, par exemples x et y , suffit à définir une couleur. On peut par conséquent repérer celle-ci dans un plan par système de coordonnées rectangulaires classiques, ox, oy . L'ensemble du diagramme représentatif des couleurs constitue le « triangle des couleurs ». Nous ne nous occuperons pas de savoir comment il est construit mais de donner un bref aperçu de son utilisation.

5.1 Pureté des couleurs

A l'aide de ce diagramme on peut déterminer la « qualité » d'une couleur ou pureté qui est une propriété fondamentale dans le domaine de la signalisation. Instinctivement, moins un rayonnement mono-chromatique est délavé de blanc, plus il est pur et mieux il se distinguera des autres. Par exemple (SHIDLOVSKY-1962- page 192 et suivantes) « Si on dit que la longueur d'onde dominante d'un rayonnement est de 520 $m\mu$ et sa pureté de 40%, il faut comprendre que la sensation colorée ressentie par l'œil sera identique à celle ressentie par un flux lumineux, composé de 40% de rayonnement monochromatique, de longueur d'onde de 520 $m\mu$, et de 60% d'une source de lumière blanche ». (Le blanc est défini par $x=y=z=0,333\dots$).

Voici quelques puretés approximatives obtenues avec des compositions « idéalisées » (a), comparées à des compositions usuelles (b). Les estimations de pureté de couleur ont été effectuées à partir du très important article de CHAVEZ et al (1999) :

Série	λ . Dominante ($m\mu$)	Couleur correspondante à λ . Dominante	Pureté approximative %
(a)	620	Rouge	> 95
(b)	615	Rouge orange	> 95
(a)	470	Bleu	87
(b)	470	Bleu	55
(a)	535	Vert à vert jaune	94
(b)	560	Vert jaune	67
(b)	-	Pourpre rouge	58

Les compositions de type (a) sont constituées en pour cent pondéral, de 40 à 50% d'un composé très riche en azote, tel qu'un dérivé du tétrazole (82.3% d'azote), de 2 à 7% du sel de strontium ou baryum ou cuivre du dérivé précédent (qui est un acide) et de 40 à 50% de perchlorate d'ammonium. Le pourpre correspond à un mélange des sels de cuivre et de strontium. (On voit que, dans les conditions même idéalisées, la couleur n'est pas très pure).

Note concernant des colorants de flamme moins classiques

Des compositions homologues à la série (a) (idéalisées) ont été testées par ces même auteurs en remplaçant les colorants cités par de l'acide borique et du carbonate de lithium. Les couleurs obtenues ont été, respectivement, un vert-jaune à seulement 54% de pureté, et un orange-potiron à 85% de pureté (avis aux célébrants d'Halloween !!!). Ceci tend à montrer, d'une part, le faible intérêt de composés du bore pour le vert et, d'autre part, la non-obtention du rouge-carmin attendu lorsqu'un dérivé du lithium est mélangé à un donneur de chlore (ici le perchlorate d'ammonium) comme il l'a été signalé au paragraphe 3-4, 1°.

Conclusion

En anticipant un peu sur le paragraphe suivant concernant le choix du combustible, on peut dire que la pureté de couleur est grandement favorisée par l'emploi du type de molécules ci-dessus, riches en azote, qui joignent les qualités importantes suivantes :

Celle d'être endothermique (donc de fournir de la chaleur par sa décomposition), celle de donner lieu, sans colorant de flamme, à une flamme « transparente », celle de ne pas être fumigène donc de ne pas émettre de fumées nuisibles à la visibilité, celle enfin d'être un bon réducteur de flamme dans la mesure où le taux de gaz inerte (ici l'azote) est suffisamment élevé pour éviter la ré-oxydation des émetteurs par l'oxygène de l'air.

5.2 Sensibilité de l'œil aux couleurs

Selon la longueur d'onde du rayonnement qu'il reçoit, l'œil la perçoit plus ou moins bien. Il faudra, toutes choses égales, apporter une énergie lumineuse au moins cent fois plus importante à un feu bleu ($\lambda = 400 \text{ nm}$) qu'à un feu jaune-vert (550 nm) (pour lequel l'œil est le plus sensible) pour que leurs luminosités soient perçues comme équivalentes. Ainsi les dérivés du sodium, qui émettent dans le jaune, sont les plus utilisés en signalisation (exemple : les mélanges de nitrate de sodium et de magnésium en poudre).

Quant aux bleus, ils restent, encore maintenant, réservés aux feux d'artifice. Les feux de signalisation bleus ne semblent pas encore nés, pourquoi ?

Pour avoir un bleu, toutes choses égales aussi visible qu'un jaune, il faudrait, comme on l'a vu, augmenter considérablement la température de la flamme. Or le seul émetteur de bleu utilisé aujourd'hui est la molécule, CuCl , qui est déjà dissociée dès 2000°C .

En outre, le phénomène de diffusion de la lumière constitue un autre obstacle important : le rayonnement sera, toutes choses égales, mieux « arrêté », par le brouillard ou la fumée produit par la combustion, que les longueurs d'onde, λ , qui le composent, seront faibles (loi en λ^4). On peut ainsi estimer que, dans les mêmes conditions, un feu bleu sera environ seize fois plus « arrêté » qu'un feu rouge.

5.3 Le mélange additif des couleurs

Pour le pyrotechnicien, le mélange de compositions, pour feux de couleur, peut être soit bénéfique pour obtenir une couleur composite telle qu'un jaune citron (jaune + vert), un orange (jaune + rouge) un pourpre (rouge + bleu), soit gênant quand, par exemple, le rose violet du potassium (apporté par exemple par du perchlorate de potassium) vient se « superposer » au vert des dérivés du baryum présent pour blanchir intempestivement la flamme verte.

Mais, hélas, la « Fée Carabosse » de la physique fait que les couleurs composites souhaitées pour l'artifice restent peu couronnées du succès qu'il convoite : la colorimétrie nous apprend, en effet, que le mélange additif de deux couleurs spectacles (pures) conduit bien à la couleur attendue mais ...délavée de blanc. Alors quand les couleurs à mélanger ne sont pas pures, c'est bien pire encore !

Ainsi en est-il des sempiternels « violets » que tente l'artificier en mélangeant une composition pour bleu avec une composition pour rouge. « Désespoir du peintre », il n'obtient que des tons ou trop bleus ou trop rouges en passant par unblanc sale....

5.4 Autres effets visuels exploitables

Sans entrer dans les détails de ceux-ci, ni même sans être explicatif, il est permis de citer quelques phénomènes importants :

Selon le « fond » environnant la flamme colorée, tel qu'un milieu sombre ou lumineux ou coloré ou comme aussi de fumées (blanches ou colorées) la couleur de la flamme sera différemment perçue par l'œil ; sans compter l'harmonie qui peut s'établir entre la couleur réfléchi par un site et les flammes d'embrasement qui le mettent en valeur.

- Le tir simultané, voire consécutif, de deux couleurs complémentaires (nommées ainsi parce que leur mélange additif donne du « blanc ») approfondira chacune des sources. Ainsi lors d'un feu d'artifice, il sera utile de faire paraître des « étoiles » bleues, encore plus bleues, en « saturant » au préalable l'œil par des « étoiles » jaunes etc...

- Des couleurs, aussi délicates que des pourpres, seront mieux perçues si elles sont présentées sur un fond d'étincelles blanc éblouissant.

- Les tests préalables d'appréciation de feux colorés doivent toujours s'opérer dans les conditions réelles d'observation. Pour un feu d'artifice ou pour signalisation nocturne, ce devra donc être une chambre noire. Un feu coloré ne s'appréciera pas de la même façon le jour et la nuit.

- La vitesse de déplacement de taches colorées, telles que les étoiles d'artifice, peuvent également jouer [SHIMIZU- Fireworks (1981) page 13 et suivantes].

- Le domaine de l'harmonisation des couleurs paraît connaître une nouvelle vogue dans les feux d'artifice [même référence]. Citons à ce propos un des pionniers du groupe [M. WEBSKY (1878)].

Il serait dommage d'oublier les correspondances colorées chères à Baudelaire quand « les parfums, les couleurs et les sons se répondent » ... On connaît déjà les spectacles « son et lumière » ou les feux d'artifice dits « pyro-mélodiques ». On sait également que les goûts et les parfums sont étroitement conditionnés par la couleur de l'éclairage. En étant plus futuriste, on pourrait imaginer des menus où le restaurateur afficherait « symphonie pour sorbets flambés aux bengales à la bergamote »...

Ce même restaurateur, à moins de s'appeler VATEL, restera sans doute perplexe quand il arrivera...aux fromages...

6 QUELQUES PRECEPTES UTILES POUR REUSSIR LES FLAMMES COLOREES

6.1 Compositions générales des mélanges

De manière la plus générale, les compositions renferment un oxydant, un combustible, en option un réducteur de flamme, un « colorant » de flamme, un donneur de chlore (cas des alcalino-terreux et du cuivre), un liant éventuel (pour compositions compactes telles que les étoiles d'artifice). Chaque constituant peut souvent jouer un ou plusieurs de ces rôles. Ainsi le chlorate de baryum réunit celui d'oxydant, de donneur de chlore et de colorant de flamme.

6.2 Liste de constituants classiques

(Se reporter utilement par exemple à LANCASTER (R) (1992) et SHIMIZUT (T), Fireworks (1981).

Après élimination de produits peu utilisables industriellement parce que toxiques (ex. : les sels de Thallium) hygroscopiques (composé du lithium) coûteux (composés de l'indium et de terres rares) (cf paragraphe 3-5), le choix des produits restants est relativement mince. Voici ceux couramment utilisés :

1° les oxydants

① Nitrates alcalins et alcalino-terreux (sodium, potassium, strontium, baryum). Celui de sodium, bien qu'hygroscopique, est indispensable pour obtenir, en présence de magnésium, des feux de signalisation jaunes (un traitement spécial d'enrobage est alors nécessaire).

② Chlorates alcalins et alcalino-terreux (potassium, baryum). Les chlorates tendent à disparaître peu à peu au profit des perchlorates du fait de leurs dangers (sensibilité mécanique surtout en présence de soufre). Celui de baryum reste encore irremplaçable à cause de la pureté de ses verts. Ceux de strontium et surtout de sodium sont trop hygroscopiques. Celui d'ammonium est très instable. A ce propos, il est important de ne jamais mélanger un sel d'ammonium avec un chlorate.

© Les perchlorates de potassium et d'ammonium. Ceux d'alcalino-terreux, de sodium et de lithium sont trop hygroscopiques.

Le perchlorate de potassium est très utilisé bien que la présence de potassium ternisse les couleurs. Le perchlorate d'ammonium, bien que plus hygroscopique et ayant une réaction acide en présence d'eau, reste un oxydant de choix parce que bon donneur de chlore (se décompose en HCl) et parce que la « partie » ammonium, contrairement à celle de potassium, ne donne pas lieu à une émission gênante.

Note sur la production de fumées : Celles-ci sont produites en général lors de la condensation, après combustion, des oxydes et (ou) chlorures métalliques. L'acide chlorhydrique, obtenu par décomposition du perchlorate d'ammonium, se combine à l'eau atmosphérique pour donner des fumées. La suppression des fumées, gênantes pour les feux d'intérieur et de signalisation, est un problème difficile à résoudre dans la mesure où il faut minimiser le taux de sels minéraux responsables de celles-ci. On y parvient cependant en substituant partiellement les oxydants par les « poudres sans fumées » telles que la nitrocellulose ou des produits endothermiques comme ceux évoqués au paragraphe 5, (voir aussi les brevets de C. BERNARDY – 1974 et 1975).

④ Les sulfates alcalino-terreux (les alcalins sont trop hygroscopiques, ne fonctionnent comme oxydants que vis-à-vis de réducteurs métalliques comme le magnésium. Ils sont opérants dans les cas suivants :

La toxicité des sels de baryum est étroitement liée à leur solubilité dans l'eau. Le sulfate de baryum, insoluble, est à ce titre avantageux (Pyrotechnica VII).

2° Les combustibles et assimilés

a) Les métaux divisés tels que l'aluminium, le magnésium ou leurs alliages, le bore, conduisent à des effets thermiques importants surtout dans la signalisation. Le beryllium, dont la température de combustion est la plus intéressante, n'est pas utilisé parce que très toxique.

L'aluminium (comme le silicium) est en général peu conseillé puisque gênant l'émission (formation de réfractaires avec les émetteurs - cf paragraphe 3-4, 3°); le bore est malheureusement très coûteux ; en outre, en tant qu'émetteur de vert, du reste peu pur, son usage appartient davantage au domaine des allumeurs pyrotechniques. Subsiste le magnésium dont les poudres doivent être efficacement protégées de la corrosion [voir SHIMIZU- Fireworks (1981)]. L'alliage, Mg-Al, moins sensible à la corrosion, est souvent utilisé.

b) Les résines naturelles, quand elles sont peu coûteuses, sont très utilisées dans les feux d'artifice. Citons la gomme accroïde (ou gomme rouge) qui s'est substituée progressivement à la gomme laque plus chère. Elles joignent les propriétés intéressantes de ne pas jaunir trop la flamme et d'être de bons combustibles (combustions « vives ») avec les chlorates et perchlorates. En outre, dans le cas où la flamme n'a pas besoin d'être très lumineuse, elles diminuent, voire suppriment les émissions de fumées. Ainsi les mélanges de nitrate de strontium et de gomme laque conduisent à des flammes, pour théâtre, de couleur vermillon. L'absence de fumée est due à la faible température de combustion de ces mélanges qui évite la production d'oxydes dans la flamme. L'absence de donneurs de chlore fait que la couleur reste quelconque, celle-ci étant due aux bandes spectrales de SrO émettant dans les teintes rouge-orange.

- c) Le soufre, en présence d'oxydants, conduit à une flamme quasi transparente, de plus le SO_2 formé est un bon réducteur de flamme en empêchant la formation d'oxydes de métaux émetteurs (voir plus bas). Malheureusement son usage demeure limité puisque les mélanges de chlorates, et même de perchlorates, avec le soufre sont considérés comme peu orthodoxes.
- d) Des dérivés organiques de métaux émetteurs sont intéressants puisque regroupant les propriétés de combustible, de réducteurs de flamme (voir plus bas) et de colorant de flamme. Comme exemples, citons les chélates métalliques (ex. : acétylacétonates) des stéarates, des résinates, des oxalates etc...). Ainsi en va-t-il de mélanges binaires de ces derniers avec le perchlorate d'ammonium. L'acétoarsénite de cuivre conduit à des bleus.
- e) Des donneurs de chlore (utiles pour le strontium, le baryum et le cuivre) sont à classer maintenant parmi les combustibles. Le PVC est meilleur combustible que les chloroprènes (PARLON) et l'héxachlorobenzène. Le calomel (chlorure mercureux) qui joint les propriétés de volatilité et de bon donneur de chlore n'est pas un combustible. Il est aujourd'hui presque abandonné sauf peut-être pour des « violets ». Ajoutons que dans les compositions renfermant le métal, magnésium (ou aluminium), l'oxyde de magnésium, produit de combustion gênant du fait de l'incandescence de ses particules, est transformé partiellement, grâce à la présence de l'acide chlorhydrique provenant de dérivés chlorés organiques, en chlorure de magnésium (non gênant). De plus, cette réaction est exothermique.
- f) Des liants organiques utilisés très souvent pour obtenir des masses dures comme les étoiles d'artifice sont presque toujours des dérivés organiques qui sont des adhésifs comme des polymères synthétiques ou naturels. Ce sont par conséquent des combustibles.
- g) Quant aux réducteurs de flamme, il serait temps de les identifier et de définir à nouveau leur rôle important déjà évoqué au paragraphe, 3-4, 3°. Le terme, réducteur de flamme, est utilisé dans l'analyse chimique par émission de flamme pour désigner un composé en général organique, tel qu'une cétone, qui, en étant volatilisé dans la flamme, empêche la formation d'oxydes d'éléments émetteurs ou les réduit.
- Une flamme réductrice, produite nécessairement par une composition pyrotechnique déficitaire en oxydant (donc excédentaire en combustible) dite à bilan négatif en oxygène, est donc rendue indispensable. Cependant, les combustibles organiques utilisés couramment (sauf le soufre) comme la gomme accroïde, la colophane ou d'autres résines végétales ou synthétiques, s'ils sont de bons combustibles au sens de leur réactivité avec l'oxydant, jaunissent trop la flamme (présence de particules carbonées). Il est donc judicieux d'adjoindre au combustible principal des composés ne présentant pas ce défaut. Ils peuvent être utilisés soit tels quels (ex. : urotropine, des tétrazoles du paragraphe, 5-1, etc...) soit, mieux, combinés au métal émetteur (acétylacétonate, oxalate, stéarate, oxalate etc...). Il est de plus souhaitable que ces réducteurs de flamme ne ralentissent pas trop la combustion (si ce sont des composés « inertes » comme les oxalates) ; c'est pourquoi leur caractère endothermique est souhaité à condition de ne pas être dangereux à manipuler.

3° Les colorants de flamme

Si l'élément responsable de l'émission ne figure pas dans l'oxydant ou le combustible, on utilisera des carbonates, des oxalates... Quant aux chlorures qui sont en général hygroscopiques, on préférera qu'ils se forment, « in situ », en présence de donneurs de chlore. Mais en général, l'ajout de tels constituants inertes, parce qu'ils ne participent pas à la combustion, doit rester limité en concentration (10% au plus). Ceux du cuivre par contre qui jouent le rôle de catalyseurs de combustion peuvent être beaucoup augmentés (voir 2°g ci-dessus). En outre on doit faire en sorte que les atomes ou molécules émetteurs soient suffisamment concentrés dans la flamme, soit en jouant sur leur volatilité (2°d) soit en introduisant en suffisance le donneur de chlore. Rappelons que les chlorures alcalino-terreux ou de cuivre sont assez volatils.

6.3 Elaboration des compositions

Nota : oublier les « flammes à l'alcool » colorées serait une erreur puisque l'oxydant qu'elles utilisent est l'oxygène de l'air. On les obtient en mélangeant un corps combustible à flamme transparente, comme le méthanol, avec un colorant de flamme tel qu'un chlorure. Peu lumineuses, elles intéressent les feux pour jardins, voire pour l'intérieur (si toutefois les émanations ne sont pas toxiques). Ces gadgets occupent néanmoins une place importante tout au moins dans ... la littérature des flammes colorées qui ne compte pas moins de cent brevets depuis le début du siècle. Très peu de ceux-ci semblent avoir débouché sur une fabrication.

On peut néanmoins se faire une idée de ces brevets en lisant (M. PINTA et al -1988). Mis à part ces systèmes d'un type particulier, revenons aux compositions pyrotechniques pour flammes colorées qui sont constituées presque toujours d'un oxydant et d'un combustible à l'état solide tous les deux.

Les compositions dépendront en premier chef des divers types d'application auxquels ils sont destinés, soit des « feux fixes » (torches de signalisation, flammes d'embrasement pour le spectacle) soit des feux mobiles, (étoiles d'artifices ou traceurs).

Par exemple, en citant deux cas extrêmes, un feu de bengale ne nécessitera ni d'un maximum de luminosité ni même d'une pureté maximale de couleur. On fera même en sorte que sa durée soit la plus élevée possible (vitesse de combustion inférieure à 2 mm par seconde). Alors que les qualités requises pour un feu de signalisation se déplaçant à grande vitesse seront plus strictes (vitesse de combustion supérieure à 5 mm par seconde) puisqu'il faudra en outre qu'elles « supportent le souffle de l'air » ayant tendance à les éteindre (plus une composition est « vive » moins elle a tendance à s'éteindre).

Détailler tous les cas de figure serait trop long (voir SHIMIZU Fireworks 1981). On retiendra cependant deux qualités du couple oxydant réducteur que sont la réactivité et la thermicité.

① Réactivité. Le couple doit être choisi tel que la combustion puisse se propager aisément dans la masse du mélange, même dans les conditions les plus dures telles qu'elles ont été envisagées ci-dessus.

De nombreux couples ne sont pas « adaptés ». Ainsi les sulfates ne réagissent qu'en présence de métaux divisés comme le magnésium ; certains dérivés organiques sont inopérants avec le perchlorate de potassium, etc... Bien que des théories sur la réactivité commencent à être bien étudiées actuellement [voir par exemple MC LAIN (1980)], les méthodes empiriques d'essais préalables constituent un bon guide. En général, tous les oxydants cités ci-dessus « réagissent » bien sur les métaux divisés comme le magnésium. Les combustibles organiques de choix utilisés dans les feux d'artifice sont les résines naturelles citées plus haut. SHIMIZU (1980) mentionne une certaine « résine de racine de pin » conseillée dans les étoiles d'artifice. La présence au front de combustion de « points chauds » tels que des particules incandescentes de carbone permettent peut être d'expliquer, en partie, le rôle bénéfique de ces combustibles, en particulier pour les feux ayant à supporter un souffle d'air important.

Thermicité. Les températures de flamme du mélange global doivent être suffisantes non seulement pour assurer la propagation de la combustion mais aussi pour assurer volatilité et excitation d'un nombre suffisant d'émetteurs, comme il l'a été discuté au paragraphe 3-3 (6°). Il est bien sûr utile de les prévoir par des méthodes thermochimiques classiques [SHIDLOVSKY (1962)] et (ou) de les mesurer par des méthodes spectroscopiques [SHIMIZU (1981)].

Les températures de flammes élevées, qui intéressent beaucoup le domaine de la signalisation, sont, malheureusement limitées non seulement par des phénomènes physiques mais aussi chimiques. Ainsi les compositions éclairantes à flammes colorées font intervenir presque toujours du magnésium et un combustible organique utilisé comme liant ou donneur de chlore. Le carbone en excès et l'oxyde de magnésium formé peuvent réagir entre eux pour donner lieu à une réaction endothermique (pour donner de l'oxyde de carbone et du magnésium) voir MC LAIN (1980) page 84 à 87.

Aussi faut-il chercher à minimiser le taux de combustible carboné dans ce type de compositions.

2° Rappel de quelques données supplémentaires

On commence par choisir le couple oxydo-réducteur adéquat en déterminant les concentrations telles que la flamme soit la plus « transparente » possible, mais néanmoins réductrice pour minimiser les interférences vues plus haut. On travaillera donc de préférence sur une réaction de combustion à bilan négatif en oxygène.

Ainsi pour un combustible renfermant du carbone dans la molécule, on choisira les proportions, entre l'oxydant et le combustible, telles que les produits de la réaction soient constitués d'oxyde de carbone plutôt que de gaz carbonique. On pourra ajouter également un réducteur de flamme ayant les propriétés d'être endothermique et peu riche, en carbone, selon les paragraphes (6-1 2° (f) et 5-1).

3° Utiliser dans les mélanges un minimum de constituants pour des raisons de commodité et surtout pour minimiser les coûts de production.

Grouper l'ensemble des propriétés précédentes en seulement deux constituants, voire même un seul, est l'idéal comme il l'a été vu (pour deux constituants) au paragraphe, 5-1.

En ce qui concerne « un seul constituant », deux brevets datant de 1935 et 1966, qui n'ont apparemment pas encore reçu d'application, méritent attention, ils sont cités par ELLERN (1968) page 124.

Il s'agit de complexes chimiques de perchlorates d'alcalino-terreux et de dérivés azotés courants comme l'ammoniac ou l'éthylène-diamine ou la glycine. Fait remarquable, ces sels ne sont pas hygroscopiques.

Dès 1859, TESSIER avait proposé des picrates alcalins ou alcalino-terreux. Ce sont hélas des explosifs trop sensibles pour être manipulés.

CONCLUSION

Les trente dernières années ont vu un regain d'intérêt pour les flammes colorées comme en témoignent les articles scientifiques de plus en plus nombreux sur le sujet. Les chinois et les japonais qui renouent avec leur art ancien des feux d'artifice, ainsi que les américains, en semblent à l'heure actuelle très friands.

Pour se montrer moins pessimiste que LA BRUYERE, tout est encore loin d'être dit et l'on ne viendra jamais trop tard pour peindre encore plus harmonieusement le ciel.

Le champ des innovations ne pourra que s'agrandir avec les découvertes et les techniques à venir. Tout en restant dans le vague, qu'il soit permis d'oser jeter sur le papier quelques idées sommaires de sujets nouveaux :

Sur la signalisation :

- Mises au point de compositions pyrotechniques bien standardisées couplées à des appareils récepteurs peu encombrants afin d'émettre et recevoir des messages « codés ».
- Déclenchements de lasers par des flammes pyrotechniques (?).
- Recherches d'émetteurs plus « lumineux » dans le domaine des bleus par exemple.

Dans le domaine de l'analyse chimique par spectrophotométrie :

- Le remplacement de la flamme des brûleurs encombrants (comme celui des bouteilles de gaz comprimés) par celle d'une composition pyrotechnique standardisée.
- Elaboration de tables de spectres d'émission adaptées à diverses compositions pyrotechniques de base.

Dans le domaine des feux d'artifice : étincelles et flashes colorés etc, etc ...

Un réflexe surtout actuel consiste à bannir à jamais tel produit, voire telle recherche pour des raisons aussi différentes que la sécurité et la « mode », c'est un tort !

Des techniques nouvelles permettent souvent de réactualiser des produits classés comme dangereux, périssables ...en les stabilisant par des transformations chimiques adaptées. Ainsi des émetteurs potentiels considérés actuellement comme inefficaces (tel le lithium) pourraient être utilement mis en circuit par une meilleure compréhension des mécanismes d'interférences dans l'émission de flamme.

Des produits chimiques trop coûteux deviendront plus accessibles grâce à des utilisations industrielles nouvelles. Pensons aux «Terres rares» dont les prix tendent à baisser du fait de leur utilisation en télévision.

Le titane est ainsi devenu très abordable en pyrotechnie grâce aux progrès de l'aéronautique. Des azotures organiques, sous forme de polymères, tendent aujourd'hui à être domestiqués grâce aux progrès dans le secteur de la propulsion.

Mieux adapter les connaissances, c'est aussi mieux les comprendre et aussi mieux les faire progresser.

Un sujet, apparemment aussi « pointu » que les flammes colorées, se situe en réalité au carrefour de « disciplines » les plus variées, non seulement celles des sciences comme la combustion, la thermochimie, la spectroscopie, la chimie de synthèse, la vision des couleurs, etc...., mais encore celles des arts (des feux d'artifices) art de l'éphémère et de l'harmonie des tons « ... quand l'indécis au précis se joint... » [VERLAINE, art poétique].

BIBLIOGRAPHIE

Note : Pour des informations générales sur l'histoire de la pyrotechnie, on consultera utilement l'association, A₃ P, dont le président est René AMIABLE [Siège social : 38, rue Keller-75011 PARIS]

A ce titre, voir aussi les nombreux ouvrages de Patrice BRET dont « l'Etat, l'Armée, la Science, l'invention de la Recherche publique en France (1763-1830) » Presses Universitaires de Rennes 2002.

Une liste commentée d'ouvrages anciens (du 16^{ème} au 20^{ème} siècle) sur la pyrotechnie en Europe est donnée dans « A bibliography of fireworks books » by C. PHILIP published by C. Philip (1985). L'ouvrage renseigne sur la localisation des livres.

BACHELARD (Gaston) La psychanalyse du feu (écrit en 1937) Edition Gallimard 1949

BERNARDY (C.) Brevets français n° 74 00883 (1974)
n° 75 20976 (1975)

BOLL (M.) et BOURGNON (J.) Le Secret des couleurs
Collection « Que sais-je » n°220
Presses Universitaires de France T956

BROCK (A.S^TH.) A history of fireworks – Georges G. HARRAP (1949)

CHAVEZ (D.E) et al.- High nitrogen fuels for low-smoke pyrotechnics
Journal of Pyrotechnics, Issue 10, Winter (1999)

CHERTIER (F.M.) Essais sur les compositions qui donnent les plus belles
couleurs dans les feux d'artifice
Delaunay Paris (1836)

CHIDLOVSKY (A.A) Eléments de pyrotechnie (Trad. De Morvau)
Paris ; Imp Nat (1962)

CUTBUSH (J.) A System of pyrotechny
Published by Clara Cutbush – Philadelphia (1825)

DOUDA (B.E) Theory of Colored flame production
US. Naval Ammunition Dep^t Crane Indiana
RDTN N°71 20 march (1964)

DRYSDALE (D.) An introduction to flame dynamics
(John Wiley and sons 1985)

DUMONT (J.L) E.P 0252803 B1 (1987)
ETIENNE LACROIX Tous Artifices SA (France)

- ELLERN (H.) Military and civilian pyrotechnics
Chemical Publishing Compagny N.Y (1968)
- FREZIER (A.F) Traité des feux d'artifice pour le spectacle par le
Sieur Paris (1706)
2° Edition Paris (1747)
- INCARVILLE (d') (R.R) Histoire de l'Académie t 4 (1763)
- JENNINGSWHITE Some Esoteric Fireworks Materials
Pyrotechnica X III (1990)
- KOCH (E.C.) Evaluation or lithium compounds as color agents
For pyrotechnic flames.
Journal of Pyrotechnics, Issue 13, Summer (2001)
- KOWALISKI (P.) Vision et mesure de la couleur
2^{ème} édition Masson (1990)
- LANCASTER (R) Fireworks, Principles and Practice
Chemical Publishing N.Y. (1992)
- MAVRODINEANU (R.) et BOITEUX (H.)
L'analyse spectrale quantitative par la flamme
MASSON (1954)
- MC LAIN (J.H) Pyrotechnics from the view point of solid state chemistry
The Franklin Institute Press – Philadelphia (1980)
- MELVILL (T.) Observations, on light and colours, Essays and observations,
Physical and Literary, Edinburgh, 2,12-90 (1756)
Cité par DEAN (J.A.) et al Flame emission and atomic absorbtion
Spectrometry – M. DEKKER-New York (1969)
- MEYERRIEKS and K.L. KOSANKE
Color values and Spectra of the principal emitters in colored flames
Journal of pyrotechnics, Issue 18, Winter (2003)
- NEEDHAM (J.) et al Science and civilisation in CHINA
Vol. 5 – Part 7- Cambridge University Press (1986)
- OGLESBY (L.S) Glitter chemistry and techniques
Edité par American Fireworks News (1989)
- PARTINGTON (J.R.) A history of greek-fire and gunpowder
W. HEPFER and sons (1960)

PEARSE (R.W.B.) and GAYDON (A.G.) The identification of molecular Spectra (4th edition)
HALSTED Press New-York (1976)

PINTA (M.) et al Brevet français 2, 640, 027 (1988)

PYROTECHNIA Revue éditée depuis 1977
2302 Tower Drive Austin (Texas) USA
Editeur : R.G. CARDWELL
Voir les n° VII, X, XII et XIV

RUGGIERI (C.F) Elements de Pyrotechnie... (*)
Bachelier : Paris (1821)

SHIMIZU (T.) Fireworks, the art, science and technique
Takeo Shimizu (1981)

TERRIEN (J.) La Spectroscopie
Collection "Que sais-je ?" n° 511 P.U.F 1952

TESSIER (P.) Chimie pyrotechnique ou traité pratique des feux colorés
J. Dumaine, Lacroix et Baudry Paris (1859)

WANG LING on the invention and use of gunpowder and fire arms in China
Isis (1947) XXXVII, 160-178

WEBSKY'S (M.) lüstfeüerwerkkunst – Ferdinand Hirt ù.sohn.Leipzig (1878)

(*) Je tiens à remercier Monsieur ENCOYAND de la Société LACROIX-RUGGIERI qui m'a permis de trouver un document important dans la partie historique de cet exposé.

Fait à Caen,
Le 11 janvier 2004

JL. DUMONT