

Diffusion à l'interface pâte céramique-glaçure au plomb Application à l'analyse non-destructive des céramiques de Saint-Porchaire (XVIème siècle)

A. Dumazet^{1,2}, H. Xu^{1,2}, A. Bouquillon^{1,2}, D. Caurant¹, O. Majérus¹

¹ Institut de Recherche de Chimie Paris, CNRS (UMR 8247)– Chimie-ParisTech, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

² Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, 14 quai François Mitterrand, 75001 Paris, France

Les céramiques de Saint-Porchaire



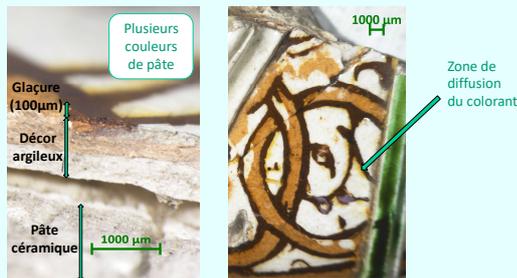
Les céramiques de Saint-Porchaire sont des objets d'apparat, sûrement produits en France au cours du XVI^{ème} siècle. Ce sont des céramiques à pâte blanche, qui ont la particularité d'être décorées par incrustations d'argiles colorées formant des motifs entrelacés d'une grande finesse. Le tout est complété par différents éléments moulés (masques, guirlandes, animaux) apposés sur la surface, puis recouvert d'une glaçure transparente plombifère, colorée en certains endroits.

Leur rareté (une soixantaine de pièces dans le monde) et leur fragilité ne permettent pas d'effectuer des prélèvements pour étudier la microstructure et la composition des différentes couches constituant les objets (pâte, décor, glaçure) ; les protocoles d'analyse doivent donc être autant que possible **non destructifs**.

De gauche à droite : Salière (OA1310) et coupe (MRR105), Musée du Louvre ; aiguière (EC83), Musée National de la Renaissance (Ecouen) © C2RMF \ Alexis Komenda

Les décors incrustés - Problématique

- Utilisation d'argiles naturellement colorées ou ajout de colorants à la pâte blanche ?
- Facteurs jouant sur la teinte : nature et quantité d'oxyde colorant ? Formes minérales ? Granulométrie ? Influence de l'atmosphère redox à la cuisson ?



Les décors incrustés se trouvent sous une glaçure hautement plombifère (50-60%_{mas} PbO) d'environ 100µm d'épaisseur. Sur les objets intacts, l'analyse directe des pâtes colorées avec des méthodes non-destructives (analyse par faisceau d'ions, fluorescence X) n'est pas possible.

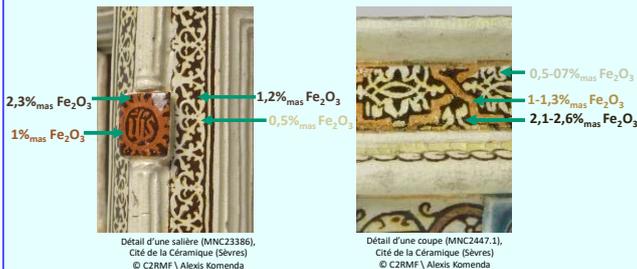
On constate toutefois que l'élément colorant diffuse dans la glaçure :

Peut-on obtenir des résultats (semi-)quantitatifs sur la composition du décor à travers la glaçure ?

Résultats sur les objets – Analyse PIXE *

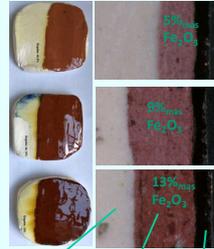
Sur certains objets fragmentés, les décors incrustés sont accessibles. On y retrouve seulement le fer comme élément colorant, associé à des teneurs plus élevées en K et Si que dans la pâte blanche.

A l'aplomb des décors, **dans les glaçures**, on observe des teneurs en fer d'autant plus élevées que la couleur est foncée. Cependant, la concentration en fer ne semble pas homogène, pour une nuance donnée, d'un objet (ou d'un emplacement) à l'autre.



*Particle-Induced X-Ray Emission. Au C2RMF, l'accélérateur A.G.L.A.E. permet de réaliser des mesures directement sur les objets du patrimoine, de manière non-destructive. La résolution spatiale est d'environ 2µm, et le diamètre du faisceau de 50µm. La profondeur d'analyse maximale à laquelle on a accès varie en fonction de l'élément considéré (car les rayons X émis ont des énergies différentes) et de la matrice. Ainsi, dans une glaçure riche en plomb, elle est de 18 µm pour Fe et 3 µm pour Al.

Synthèse d'échantillons modèles au laboratoire



Pâte
41%_{mas} Al₂O₃
56%_{mas} SiO₂
2%_{mas} K₂O

Engobe
pâte + Fe₂O₃

Glaçure
71%_{mas} PbO
29%_{mas} SiO₂

Nous avons réalisé des échantillons modèles avec une pâte kaolinique et une glaçure PbO-SiO₂ de compositions similaires à celles des objets Saint-Porchaire.

Les échantillons sont composés de trois couches : la **pâte** blanche, une **engobe** (pâte blanche + hémate en différentes quantités), une **glaçure**.

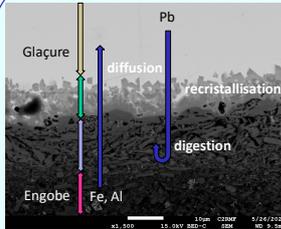
Deux protocoles de cuisson ont été comparés pour chaque teneur en fer : **double cuisson** (cuisson biscuit de la pâte avec engobe, application de la glaçure puis deuxième cuisson) et **mono-cuisson**.

(Pour toutes les cuissons : 0,9 °C/min de 0 à 600°C puis 1,7°C/min jusqu'à 1000°C, 20min de palier puis refroidissement 1°C/min)

Problèmes rencontrés

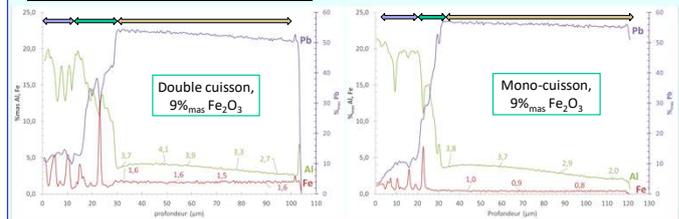
- Ségrégation de l'hémate en clusters dans l'engobe
- Difficulté de contrôler l'épaisseur de glaçure déposée

Diffusion de Fe et Al depuis l'engobe vers la glaçure



Afin d'étudier la diffusion du fer et de l'aluminium depuis l'engobe jusqu'à la surface de la glaçure, des profils MEB-EDX ont été réalisés.

Au dessus des cristaux de l'interface, des spectres Raman ont été acquis jusqu'à la surface.



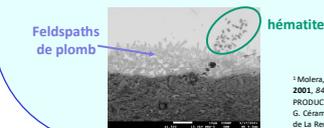
Teneur en fer constante dans toute la glaçure → le fer diffuse de manière homogène sur toute l'épaisseur (100µm).

Teneur en fer de l'engobe (% _{mas})	Monocuisson				Double cuisson (biscuit)			
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	PbO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	PbO
5	2,6	33,5	0,8	62,9	2,9	35,7	1,3	59,9
9	3,2	35,7	0,3	60,5	5,1	35,1	2,3	57,2
13	4,1	33,6	3,3	58,8	2,9	32,8	3,3	60,8

En surface de la glaçure, on détecte plus de fer lorsque l'engobe en contient plus.

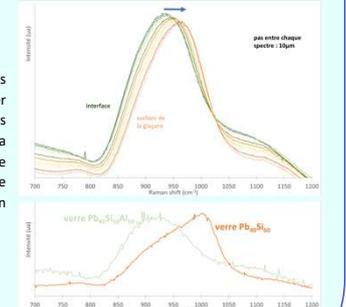
*inhomogénéité sans doute due à un problème d'épaisseur

Pour une même teneur en fer dans l'engobe, les échantillons double cuisson contiennent plus de fer dans la glaçure. On y observe de plus sur les clichés MEB-BSE la **recristallisation d'hémate** dans la glaçure. Ces résultats sont surprenants, la littérature décrivant une interaction moins forte à l'interface pâte-glaçure pour des pâtes ayant subi une cuisson biscuit^{1,2,3}.



Pour l'aluminium, on observe un gradient de diffusion entre l'interface et la surface de la glaçure. De même, en spectroscopie Raman, on voit un **déplacement de la bande haute fréquence** quand on progresse de l'interface vers la surface de la glaçure.

Proche de la surface, le spectre Raman est proche de celui d'un verre binaire PbO-SiO₂, proche de l'interface, à un verre ternaire PbO-Al₂O₃-SiO₂, ce qui est conforme à la littérature³.



¹ Molera, J. et al. Interactions between Clay Bodies and Lead Glazes. J. Am. Ceram. Soc. 2001, 84 (5), 1120-1128. ² Tite, M. S. et al. LEAD GLAZES IN ANTIQUITY: METHODS OF PRODUCTION AND REASONS FOR USE. Archaeometry 1998, 40 (2), 241-260. ³ Rosine, G. Céramiques glaçurées de Bernard Palissy. À la Recherche Des Secrets d'un Maître de la Renaissance, Chimie ParisTech, Paris, 2018.

Conclusions

- Fe diffuse rapidement et de manière homogène depuis l'engobe jusqu'à la surface de la glaçure, ce qui n'est pas le cas de Al
- On peut relier de manière semi-quantitative le fer détecté en surface par PIXE à la quantité introduite dans l'engobe. Cependant, l'épaisseur de la glaçure, difficile à contrôler est un paramètre clé qui doit être pris en compte.
- Le mode de cuisson semble influencer sur la réactivité de l'hémate contenu dans l'engobe

Perspectives

- Quantification de l'effet de l'épaisseur de la glaçure sur les mesures
- Etude de l'effet d'incorporation d'alumine directement dans la glaçure
- Tests d'autres protocoles de cuisson
→ Construction d'abaques reliant la teneur en fer en surface et dans le décor sous 100µm de glaçure plombifère, afin de permettre une comparaison aux objets Saint-Porchaire