# Les nano- et microstructures des matériaux

## sources d’informations sur la technologie, l’origine et l’histoire des objets et matériaux du Patrimoine

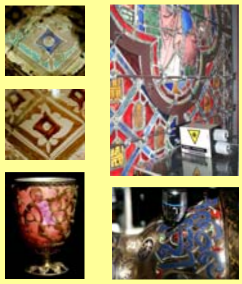
## - Verres & Céramiques -

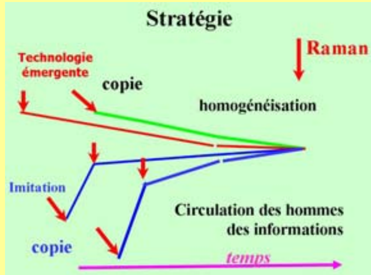
### Nanophases et Dynamique vibrationelle des solides


**L. Bellot-Gurlet, A. Tournié, (P. Ricciardi, V. Tanevska), Ph. Colomban**

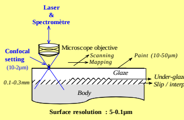
**Coll: Musée de Sèvres, Virginia Institute, CEMES, CNR Faenza, Universités Skopje, Belgrade, Do Minho,…**


Les potiers (et verriers) utilisent les nanomatériaux (transition sol-gel des argiles) depuis des millénaires et conçoivent des dispositifs nano-optiques (le lustre) depuis plus de 1000 ans.
La résolution de l’œil impose une maîtrise des pigments à l’échelle micronique.
Les compositions de chaque émail doivent être adaptées au support (pâte, verre), aux pigments, au(x)cycle(s) de cuisson et au but esthétique.
Plusieurs voies techniques conduisent à des aspects sensitifs (vue, toucher,..) similaires mais différentiables par spectroscopie.

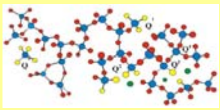


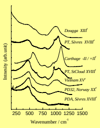



- Identifier les spécificités
- Nouveaux concepts & procédures de modélisations aptes aux mesures au Laboratoire ou sur site
- Cas modèles




**Réseau silice : polymérisation 3D « totale »**

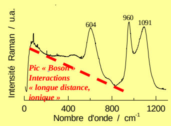




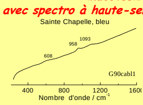
*Art du verrier & du potier (émaux)*

*Couper les liaisons Si-O : détricoter le réseau,*
*=> diminution Tf, viscosité*

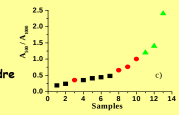
**tétraèdre $SiO_4$ : forte entité structurale et vibrationnelle**
**Signature Raman de l’évolution de la nano-structure du polymère**

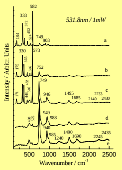



*Signature longue distance, ionique inaccessible avec spectro à haute-sensibilité*



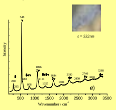

**L’indice de polymérisation**
**Mesure le rapport flux/silice et ainsi qualifie la technologie**
**Ex: émaux de porcelaines dure Déposés sur une porcelaine tendre Manufacture de Saint-Cloud**

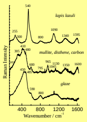


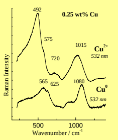


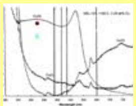
Lajvardina, Iran 14ᵉ

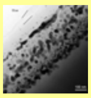
Meissen, ~1715, azurage









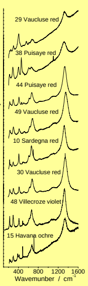


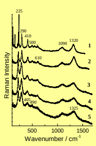
Raman de résonnance
Pigments (ex :dopage par Cr, Lapis,…)
Nano-précipités métalliques (lustre)

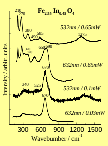
Analyses au Musée National de Sèvres

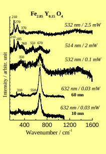
Identification
Original ou Copie ?

Ochres & terres de différentes origines









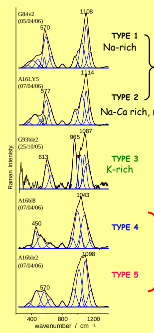
Hématite
Fe/Al 1/0 à 5/1
Fe/In 5/1
Fe/Y 20/1
Comparaison avec modèles

Solutions solides
Hématites
Magnétite
Jaune de Naples

**Analyse sur site des vitraux de la Sainte-Chapelle**

✧ **Distinguer les vitraux Médiévaux, XIIIᵉ s. (K/Ca silicates), des éléments restaurès au XIXe s. (Na-Ca silicates)**

✧ Qualifier le degré de corrosion



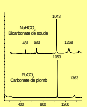

**Restoration XIXe s.**

**Origine XIIIe s.**

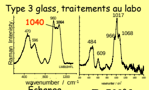
Nouveau types

1/ corrosion pollution atmosphérique

2/ type 3 altéré et chauffé par le soleil



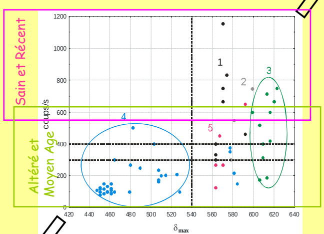

Type 3 glass, traitements au labo



Échange ionique dans $H_2SO_4$

T= 520°C

**Sain**




**Corrodé**

Ph. COLOMBAN
*Lapis Lajuli as unexpected blue pigment in Lâjvardina ceramics*
J. Raman Spectrosc. 34 [6] (2003) 420-423.
Ph. COLOMBAN, V. MILANDE, H. LUCAS,
*On-site Raman Analysis of Medici Porcelain*
J. Raman Spectrosc. 35 [1] (2004) 68-72.
Ph. COLOMBAN, G. SAGON, L.Q. HUY, N.Q. LIEM, L. MAZEROLLES
*Vietnamese (15th century) blue-and-white, tam thai and “luster” porcelains/stoneware : glaze composition and decoration techniques*
Archeometry 46 [1] (2004) 125-136.
Ph. COLOMBAN, I. ROBERT, C. ROCHE, G. SAGON, V. MILANDE
*Identification des porcelains “tenders” du 18ème siècle par spectroscopie Raman: Saint-Cloud, Chantilly, Mennecy et Vincennes/Sèvres*
Revue d’Archéométrie 28 (2004) 153-167.

Ph. COLOMBAN, C. TRUONG
*A Non-destructive Raman Study of the Glazing Technique in Lustre Potteries and Faiences (9th-14th centuries) : Silver ions, Nanoclusters, Microstructure and Processing*
J. Raman Spectrosc. 35 [3] (2004) 195–207.

Ph. COLOMBAN, G. SAGON, C. ROCHE, D.N. KHOI, N.Q. LIEM
*Microstructure and Processing of the Sa Hyunh and Cham Ceramics*
J. Cultural Heritage 5 [2] (2004) 149-155.

Ph. COLOMBAN
*Raman Spectrometry, a unique tool to analyse and classify ancient ceramics and glasses*
Applied Physics A: Materials Science & Processing 79 (2004) 167-170.

Ph. COLOMBAN, V. MILANDE, L. LE BIHAN
*On-site Raman Analysis of Iznik pottery glazes and pigments*
J. Raman Spectrosc. 35 (2004) 527-535.

U.B. MIOC, Ph. COLOMBAN, G. SAGON, M. STOJANOVIC, A. ROSIC
*Ochre décor and cinnabar residues in Neolithic pottery from Vinca, Serbia*
J. Raman Spectrosc. 35 [10] (2004) 843-846.

H. G. M. EDWARDS, Ph. COLOMBAN, B. BOWDEN
*Raman spectroscopic analysis of an English soft-paste porcelain plaque-mounted table*
J. Raman Spectroscopy 35 [8-9] 656-661.

Ph. COLOMBAN, R. de LAVEAUCOUPET, V. MILANDE
*On Site Raman Analysis of Kütahya fritwares*
J. Raman Spectroscopy 36 [9] (2005) 857-863.

Ph. COLOMBAN, O. PAULSEN
*Raman Determination of the Structure and Composition of Glazes*
J. Amer. Ceram. Soc. 88 [2] (2005) 390-395.

Ph. COLOMBAN, Th. CALLIGARO, Cl. VIBERT-GUIGUE, N. Q. LIEM, H.G.M. EDWARDS
*Accrochage des dorures sur les céramiques et tesselles anciennes*
Revue d’Archéométrie-ARCHEOSCIENCES 29 (2006) 7-20.

Ph. COLOMBAN, V. MILANDE
*On Site Analysis of the earliest known Meissen Porcelain and Stoneware*
J. Raman Spectrosc. 37 [5] (2006) 606-613.

Ph. COLOMBAN, M.-P. ETCHEVERRY, M. ASQUIER, M. BOUNICHOU, A. TOURNIE
*Raman Identification of Ancient Stained Glasses and their Degree of Deterioration*
J. Raman Spectrosc. 37 [5] (2006) 614-626.

28) Ph. COLOMBAN, A. TOURNIE, L. BELLOT-GURLET
*Raman Identification of glassy silicates used in ceramic, glass and jewellery: a tentative differentiation guide*”,
J. Raman Spectrosc. 37 [8] (2006) 841-852.

Ph. COLOMBAN, A. TOURNIE
*On-site Raman Identification and Dating of Ancient/Modern Stained Glasses at the Sainte-Chapelle, Paris*
J. Cultural Heritage 8 [3] (2007) 242-256.

L.C. PRINSLOO, Ph. COLOMBAN
*A Raman spectroscopic study of the Mapungubwe oblates – Glass trade beads excavated at an Iron Age Archaeological site in South Africa.*
J. Raman Spectroscopy 39 [1] (2007) 79-90.

E. DOORHYEE, Ph. COLOMBAN
*Cultural heritage materials: structural and spectroscopic evidence of ancient technology.*
Phase Transitions 81 (2008) sous presse.

Cl. MIRGUET, P. FREDERICKX, Ph. SCIAU, Ph. COLOMBAN
*Origin of the Self-Organization of Cu0/Ag° Nanoparticles in Ancient Lustre Pottery. A TEM study.*
Phase Transitions 81 (2008) sous presse.

F. FROMENT, A. TOURNIE, Ph. COLOMBAN
*Raman identification of natural red to yellow pigments : ochre and iron-containing ores*
J. Raman Spectrosc. 39 (2008) sous presse

P. RICCIARDI, Ph. COLOMBAN, V. MILANDE,
*Non-destructive Raman characterization of Capodimonte and Buen Retiro porcelain*
J. Raman Spectrosc. 39 (2008) sous presse