

## La coloration des verres

### ➤ GLASS COLOURATION



JEAN-PIERRE  
HOUDAER  
EXPERT VERRIER

*Texte condensé de la conférence donnée le lundi 7 février 2005, au Collège de France par Jean-Pierre Houdaer, Directeur général de l'Institut du Verre jusqu'en juin 2004. Cette conférence entrait dans le cadre d'un cycle de cours et de séminaires sur la couleur, organisé par Jacques Livage, Professeur au Collège de France et membre de l'Académie des Sciences.*

AFIN DE DÉLIMITER LE SUJET, PRÉCISONS QUE CELUI-CI PORTE SUR LA COLORATION (DANS LE DOMAINE DIT *DU VISIBLE* POUR L'ŒIL HUMAIN, SOIT DE 380 À 780 NM ENVIRON) DES VERRS MINÉRAUX FABRIQUÉS À HAUTE TEMPÉRATURE, EN EXCLUANT LES COLORATIONS PAR DÉPÔTS DE COUCHES ET TRAITEMENTS DE SURFACE D'ÉPAISSEURS TRÈS FAIBLES (COMPRISES ENTRE QUELQUES ANGSTROMS ET QUELQUES MICRONS).

RAPPELONS ÉGALEMENT L'IMPORTANCE DU VERRE COLORÉ DANS LES PRODUCTIONS VERRIÈRES : 55 % (EN TONNAGE) DU VERRE FABRIQUÉ AU MONDE EST COLORÉ, CE CHIFFRE EST D'ENVIRON 65 % EN FRANCE, CECI ÉTANT LIÉ AU MARCHÉ DE LA BOUTEILLE.

In order to delimit the subject, let us specify that it relates to the colouration (in the field known as visible for the human eye, from 380 to approximately 780 nm) of mineral glasses manufactured at high temperature, excluding colouration by deposition of thin films and surface treatments of very low thicknesses (between some angströms and some microns). Also let us point out the importance of coloured glass in the glass productions: 55 % (in weight) of glass manufactured in the world are coloured, this amount is approximately 65 % in France, this being related to the market of bottle.



Vitrail de Jean-Michel Alberola, cathédrale de Nevers.  
©Adagp/Gilles Puech.

### INTRODUCTION

Il convient de débiter par un bref rappel sur la couleur, développée par Jacques Livage lors du séminaire organisé sur ce thème au Collège de France.

"La couleur, dit-il, n'est pas une propriété intrinsèque d'un matériau. Celui-ci n'apparaît coloré que lorsqu'il est éclairé par la lumière. La couleur naît de l'interaction rayonnement/matière".

Que se passe-t-il lors de cette interaction ?

Nous pouvons avoir des chocs élastiques (sans échange d'énergie). Dans ce cas, la diffusion peut être cohérente (réfraction, diffraction), quasi cohérente ou incohérente.

Si les chocs sont inélastiques, il peut y avoir

absorption (coloration ionique, coloration par transfert de charge ou par délocalisation électronique), émission spontanée ou émission stimulée.

### Chocs élastiques

Le rayonnement est freiné dans le milieu matériel qu'il traverse, et ceci est à l'origine des phénomènes de réfraction, déjà décrits en son temps par Descartes. Cela explique que, pour augmenter l'indice de réfraction, il faut ajouter des éléments lourds (pour obtenir du verre *crystal*, on ajoute dans la composition de l'oxyde de plomb).

A la suite des chocs élastiques, le rayonnement est dévié dans toutes les directions. C'est le phénomène de diffusion. Celle-ci peut

être incohérente ou cohérente selon les conditions particulières de distances et de géométrie entre le rayonnement et la matière. Cette relation est connue sous le nom de loi de Bragg ( $n\lambda = 2 d \sin \theta$ , application notamment en diffraction X).

Il faut signaler que les phénomènes d'irisation et d'opalescence, bien connus des verriers, sont des applications de la diffusion cohérente en lumière blanche.

La diffusion quasi cohérente, nous devrions dire plutôt quasi élastique, se produit lorsqu'une très faible partie de l'énergie du rayonnement est échangée avec le matériau. C'est le domaine des spectroscopies Raman et Brillouin qui permettent d'étudier les modes de vibration des atomes dans les solides et, notamment, dans les verres.

### Chocs inélastiques

Dans ce cas, les échanges d'énergie sont régis par la règle de Bohr. Il doit y avoir égalité entre l'énergie  $h\nu$  transportée par le rayonnement et celle  $\Delta E$  qui sépare deux niveaux d'énergie quantifiés du matériau :

$$h\nu = \Delta E$$

Lorsque cette condition est remplie, trois phénomènes peuvent se produire.

L'absorption : responsable des phénomènes de coloration (des verres, notamment), l'émission spontanée : c'est la luminescence avec ses applications naturelles (exemple certaines roches ou encore certains poissons) ou artificielles (écran de tube cathodique...), et enfin l'émission

stimulée, qui est à la base de l'effet laser.

Pour les verres colorés, nous allons donc traiter plus particulièrement du phénomène d'absorption. Mais auparavant, faisons un bref historique.

### ORIGINES ET HISTORIQUE

Nous avons classé les verres colorés connus, en partant des plus anciens jusqu'à ceux de la période actuelle :

#### Les verres lunaires



Datés de 3 à 4 milliards d'années, les verres lunaires ramenés par les missions Apollo (n°17 notamment) sont les plus anciens connus. Les coupes micrographiques des roches lunaires font apparaître des petits morceaux de verre, quelquefois de couleur orange (liée à la concentration élevée en titane) et partiellement dévitrifiés.

#### Les tectites

Ce sont des météorites vitrifiées lors du refroidissement rapide d'une roche



mise en fusion au cours de sa rentrée dans l'atmosphère. Les plus anciennes connues sont datées de quelques centaines de millions d'années.

#### L'obsidienne

On dit que les volcans sont les plus grands fours verriers au monde, car les laves, si le refroidissement est rapide, ne cristallisent pas et se transforment en un verre appelé obsidienne. La teinte foncée est généralement due au fer présent en forte concentration (même époque que les tectites)

#### Les perles en verre coloré

Il s'agit des premiers objets verriers élaborés et commercialisés, retrouvés lors de fouilles, notamment en Mésopotamie, datées d'environ 3000 ans av J.C

#### Les objets creux moulés sur noyaux



Avant l'invention du soufflage à la canne, des objets creux en verre étaient réalisés par moulage sur des noyaux en terre argileuse (généralement entre 2000 à 100 av J.C.). Au musée du Louvre, ils bénéficient d'une salle spécialisée.

**Les objets soufflés à la canne**



Daté d'environ 100 ans av J.C., le soufflage à la canne a été utilisé couramment jusqu'au XIX<sup>e</sup> siècle. Cette technique est à présent réservée aux objets d'art.

**Le verre plat coloré**

Les plus anciens (environ 100 ans après J.C. ont été retrouvés dans les ruines



Pierre-Alain Parot examine une des cives qui composent les vitraux de Gérard Garouste pour l'église de Talant. © T. de Beaumont.

de Pompéi et de Saint-Rémy de Provence. Au départ, ce verre servant de vitrage était coulé en plaque, écrasé, et laminé manuellement. Puis deux techniques ont permis de le fabriquer de manière plus sûre et avec des épaisseurs plus faibles. En premier lieu, la technique des manchons (appelée aussi technique Lorraine). La Verrerie de Saint-Just sur Loire (groupe Saint-Gobain) en perpétue la tradition. Autre méthode décrite également dans l'Encyclopédie de Diderot et D'Alembert, la fabrication de plateaux ronds, appelés également cives. Par cette technique dite Normande, le verrier obtient un cercle de verre de 50 à 80 cm de diamètre. Pierre-Alain Parot, maître verrier a refait, il y a quelques années, des cives pour réaliser les vitraux de l'église de Talant, près de Dijon, conçus par le peintre Gérard Garouste.

La coulée des verres sur table métallique était très utilisée au XVII<sup>e</sup> siècle. En 1978, elle était encore employée en France pour produire, entre autres, la dalle de verre colorée.

Le verre coloré connaît beaucoup d'applications en ameublement et dans les domaines décoratifs. Fabriqué en France à l'usine de Saint-Just sur Loire, le verre coloré étiré est utilisé également pour les vitraux et dans la technique du fusing. Les plus anciens vitraux en France sont datés du XII<sup>e</sup> siècle.



Un rondel de la Sainte Chapelle à Paris, rénové par le Musée du Moyen Age à Paris



Le Christ de Wissembourg, très connu, daté du XII<sup>e</sup> siècle

**La pâte de verre**

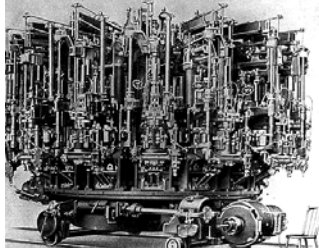
Cette technique utilisée dans l'antiquité, avant l'invention du soufflage à la canne, a été relancée par Henri Cros et François Décorchemont au XIX<sup>e</sup> siècle.

Elle permet une grande créativité. Les variantes sont multiples. De plus, en fonction du choix de la technique de moulage, les pièces peuvent être uniques ou multiples.



Gorgonia, Christian Ghion. Daum Design Collection 12+1

## Les produits manufacturés



Depuis le XIX<sup>e</sup> siècle, l'industrialisation a permis la production de masse. Sur la photo (ci-dessus), l'une des premières machines automatiques de fabrication d'objets creux en verre (Owens Illinois, début XX<sup>e</sup> siècle).



Bouteilles, couleur ambre. Saverglass.

La production, de quelques centaines de bouteilles par jour pour un souffleur à la canne, est passée à quelques centaines de milliers par jour en fabrication machine. D'autres applications en verre plat, gobeletterie, mosaïque de verre... se sont développées avec l'abaissement des coûts de production.

## PRINCIPAUX TYPES DE COLORATION DES VERRES

Voyons les principaux types de colorations des verres, en particulier celles typiques des *métaux de transition*. A l'état de traces dans les compositions verrières, ils permettent, grâce à des transitions électroniques d'une orbitale à une autre orbitale du même ion, d'obtenir dif-

férentes teintes.

Le verre a la particularité, en tant que *matériau de structure désordonnée*, d'avoir non pas un, mais une famille de sites chromophores autour d'un site type. Au lieu d'être fines comme dans les cristaux, *les bandes d'absorptions sont donc larges*.

De plus, il faut signaler *l'importance de la matrice*, les teintes obtenues avec les verres silicosodocalciques, sont différentes de celles obtenues avec des matrices boratées ou phosphatées, car les ligands changent.

## Colorations ioniques à partir d'éléments à valence unique

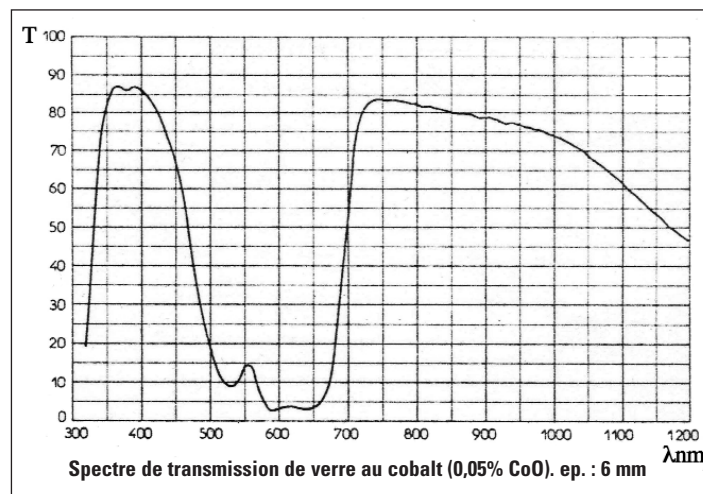
L'élément le plus utilisé est le cobalt, donnant avec le verre sodocalcique la coloration bleue bien connue.

De toutes les bandes d'absorption dans le visible produites par des ions simples, c'est la plus intense.

(laquelle est égale à :  $-\log$  (base 10) de la transmission (T)).

Le second élément colorant à valence unique utilisé est le nickel  $Ni^{2+}$ . Il donne en verre silicosodocalcique une couleur brunâtre qui assombrit la teinte des verres fabriqués. La particularité du nickel est sa sensibilité extrême à la nature des ions alcalins. Avec du potassium à la place du sodium, la teinte vire au pourpre, tandis qu'un remplacement par du lithium produit une coloration jaune. Ces changements de couleurs sont liés aux changements de coordinance des ions  $Ni^{2+}$  entourés de 6 oxygènes en présence de  $Li^+$  et de 4 en présence de potassium (coordinance 4 et 6 avec le sodium).

Pour avoir le même changement de coordinance dans le cas du cobalt ( $Co^{2+}$ ),



A noter que les verriers utilisent généralement les spectres de transmission, alors que les chimistes travaillent en densité optique

il faut remplacer la matrice sodocalcique par une boratée, sans alcalin. Le cobalt  $Co^{2+}$  est alors en coordinance 6 et la couleur est

rose (on est en coordinence 4 avec le sodium ou le potassium).

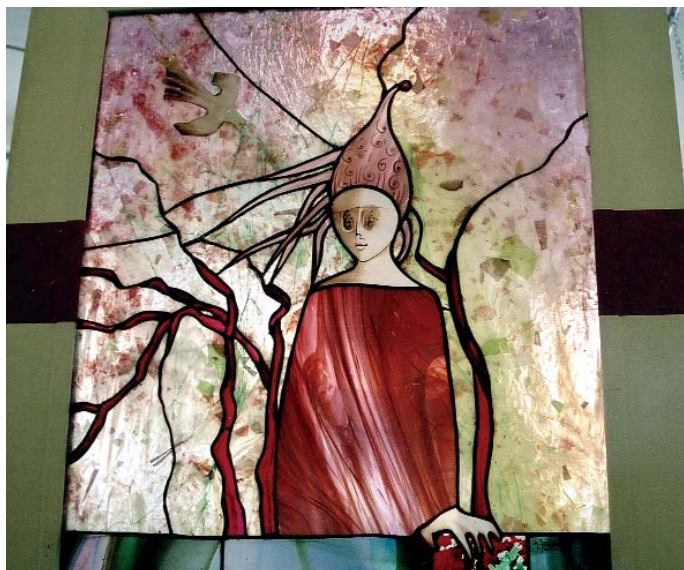
Remarque :

D'autres colorants à valence unique sont parfois utilisés, et notamment parmi les terres rares :

- le néodyme  $Nd^{3+}$  qui donne une couleur bleu pourpre (en matrice sodocalcique). A signaler que les bandes d'absorption du néodyme  $Nd^{3+}$  coïncident avec la raie principale d'émission jaune du sodium, d'où son emploi dans les lunettes de protection des souffleurs de verre.

- le praséodyme  $Pr^{3+}$  donne une couleur jaune-vert, mais il peut avoir de multiples états de valence (j'ai notamment obtenu des colorations orangées magnifiques avec des ajouts de praséodyme dans une matrice silicosodocalcique, après irradiation des échantillons avec des électrons de 5 à 7 MeV d'énergie).

- l'erbium  $Er^{3+}$  donne une couleur rose.



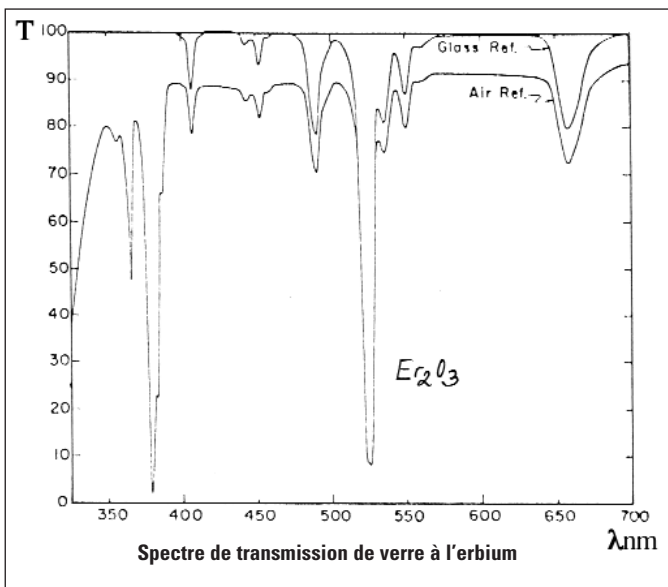
Vitrail de Christiane Andrieux exposé à Lyon, galerie *Images en lumière*, mai 2004.

Comme nous l'avons vu, avec les terres rares, les bandes d'absorption sont étroites et les colorations obtenues de faibles intensités car les électrons mobiles se trouvent en position 4f, donc ils sont plus profonds dans la structure, et moins sensibles à l'environnement chimique.

### Colorations ioniques par des éléments à valences variables

En effet, il existe des éléments colorants dont la valence et les bandes d'absorption dépendent de l'état redox des verres.

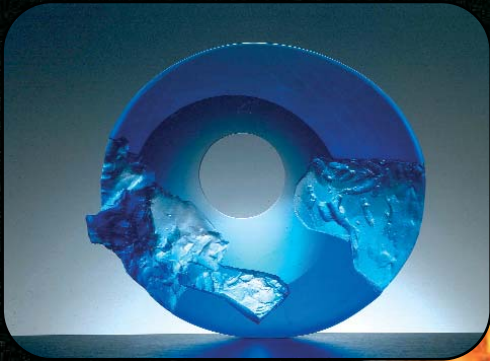
Dans le tableau suivant, les couples redox employés, à la fois pour la coloration, mais aussi en décoloration



Spectre de transmission de verre à l'erbium

Etat oxydé			Etat réduit		
Ion	Couleur	Densité optique typique *	Ion	Couleur	Densité optique typique *
$Cr^{6+}$	Jaune	2550 à 370 nm	$Cr^{3+}$	Vert	6,4 à 450 nm 5,9 à 650 nm
$Mn^{3+}$	Pourpre	4 à 490 nm	$Mn^{2+}$	Jaune très pâle	0,04 à 430 nm
$Ce^{4+}$	(anti U.V.)	700 à 240 nm	$Ce^{3+}$	(anti U.V.)	100 à 314 nm
$V^{5+}$	Jaune Marron		$V^{3+}$	Vert	
$Cu^{2+}$	Bleu	3 à 780 nm	$Cu^{+}$	Incolore	
$As^{5+}$	Incolore		$As^{3+}$	Incolore	
$Sb^{5+}$	Incolore		$Sb^{3+}$	Incolore	
$Fe^{3+}$	Jaune	1,3 à 380 nm	$Fe^{2+}$	Bleu	9,1 à 1050 nm
$Sn^{4+}$	Incolore		$Sn^{2+}$	Incolore	

\* La densité optique typique, à une longueur d'onde donnée ou dans une zone du spectre lumineux, est celle d'un verre de 1 cm avec 1% en poids de l'élément colorant



De haut en bas :  
Sculptures d'Ales Vasicek. *Blue oval*, L : 85cm et, en fond d'écran, *Stèle Earth*, H : 42cm.

Vases soufflés de la collection Drops. Salviati.

L'artiste Kristina Logan crée une perle au chalumeau lors d'une journée technique organisée à l'atelier du verre de Sars-Poteries. © Glaire Gaillard. Clin d'œil de l'artiste à la fonction : l'anse de la théière, en perles colorées.

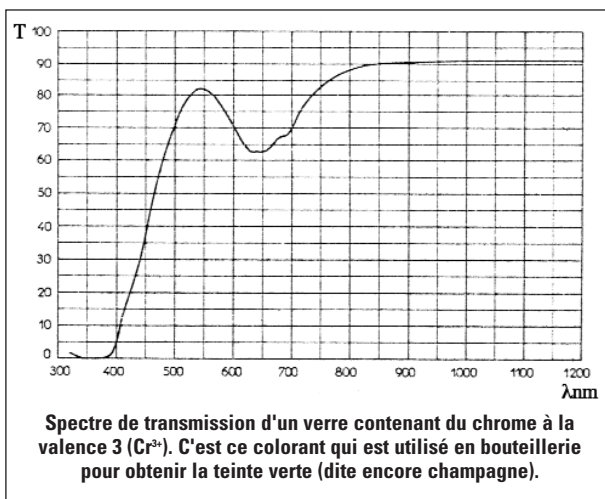
Vases *Fasciati* de Simon Moore, pour Salviati.



(c'est enlever ou masquer une couleur gênante), sont rangés en ordre décroissant de la stabilité de l'espèce réduite ou encore dans l'ordre croissant de la stabilité de l'espèce oxydée.

Par exemple, pour les deux couples du haut du tableau : ( $\text{Cr}^{6+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$ ) et ( $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ ), si le verre contient du manganèse  $\text{Mn}^{2+}$ , on est assuré de ne pas avoir de  $\text{Cr}^{6+}$ , et à l'inverse s'il contient du  $\text{Cr}^{6+}$  il n'y aura pas de  $\text{Mn}^{2+}$ . On dit que le couple  $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$  est plus électropositif que  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ .

C'est ainsi que pour obtenir la teinte pourpre du manganèse  $\text{Mn}^{3+}$ , on a tout intérêt à introduire dans la composition verrière des traces de chrome, en plus du colorant (bioxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$ ).



Pour fabriquer les vitrages anti-solaires des pare-brise automobiles ou de l'architecture, on développe un maximum de  $\text{Fe}^{2+}$  (qui absorbe les infrarouges entre 1000 et 1100 nm, tout en permettant de garder une visibilité suffisante au travers du vitrage).

En ce qui concerne les filtres à chaleur des projecteurs de cinéma, de diapositives ou d'éclairages de scène, c'est toujours le  $\text{Fe}^{2+}$  qui est utilisé. Le verre n'est alors plus en matrice silicatée mais phosphatée, ce qui permet une excellente transparence dans le domaine du visible.

**Colorations ioniques par formation de complexes**

La coloration est obtenue via un processus de transfert de charges de l'anion au cation.

comme nous le verrons plus loin, des interrogations demeurent.

Les sulfures apparaissent dès que, dans le verre, le rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{fer total}$  est supérieur à 0,6. Dans la plupart des verres *ambre* ce rapport est de 0,7 à 0,8, ce qui correspond à des pressions partielles d'oxygène dans le verre fondu à 1500°C, d'environ  $10^6$  à  $10^5$  atmosphère.

Marie-Hélène Chopinet, ingénieur de Saint-Gobain Recherche, a ainsi démontré qu'avec un verre réduit

*Les composés complexes les plus utilisés :*

[Sulfures + $\text{Fe}^{3+}$ ]	couleur ambre
[Sulfures + $\text{Mo}^{3+}$ ]	couleur orangée
[Séléniures + $\text{Fe}^{3+}$ ]	couleur brune

*Les composés complexes moins utilisés :*

[Cérites + $\text{Ti}^{4+}$ ]	couleur jaunâtre
[Cérites + $\text{Pb}^{4+}$ ]	couleur marron
[Cérites + $\text{Cu}^{2+}$ ]	couleur turquoise

Avec le séléniure et  $\text{Fe}^{3+}$ , c'est la couleur bronze du verre plat bâtiment.

Avec les cérites et  $\text{Ti}^{4+}$ , le verre est légèrement jaune, c'est un très bon verre anti-UV, utilisé en lunetterie et quelquefois en automobile (pour protéger les garnitures plastiques).

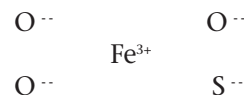
Mais le complexe le plus utilisé par les verriers est celui associant les sulfures ( $\text{S}^{2-}$ ) et le fer ( $\text{Fe}^{3+}$ ), qui permet d'obtenir les teintes jaune/ambre.

Cette méthode de coloration, connue depuis l'antiquité, n'a vraiment été expliquée que dans les années 1970 et encore,

(rapport de 0,8 pour le  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe total}$ ) il ne peut exister plus de 1 ppm (1 g par tonne) de chrome à la valence 6 dans du verre vert (*teinte champagne*). Ceci permet d'éliminer le risque de toxicité dû au chrome ( $\text{Cr}^{6+}$ ) dans les verres *champagne réduit*.

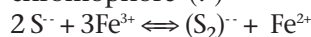
Revenons encore sur la teinte *ambre*.

Chromophore proposé habituellement :



Nouvelle proposition de

chromophore (?)



Le chromophore jusqu'à présent proposé est le suivant : un  $Fe^{3+}$  en coordination tétraédrique avec 3 oxygènes et un sulfure  $S^{2-}$ . Cette combinaison d'une forme (oxydée)  $Fe^{3+}$  avec un sulfure  $S^{2-}$  (réduit) nécessite un équilibre redox adéquat, et l'on a vu que le rapport  $Fe^{2+}/Fe$  total doit être d'environ 0,7 ou 0,8.

Pour avoir une stabilité de ce transfert de charge, il faut assurer dans le verre une teneur en  $Fe^{3+}$  suffisante d'où, dans le lit de fusion, la nécessité d'avoir suffisamment de fer et d'ajuster le couple *sulfate* (c'est l'oxydant) avec le *réducteur* (du coke le plus souvent, ou du laitier de haut fourneau qui, lui, contient directement comme réducteur environ 1% de sulfure).

L'expérience montre également que les pourcentages idéaux, apportés par la composition verrière, pour la maîtrise de la teinte *ambre*, sont de : 0,5 % pour le  $SO_3$ , et 0,05 % pour le carbone (si emploi du coke). En mettant trop de coke, l'oxydant est consommé trop vite, le sulfate ne joue plus son rôle d'affinant et, dans ce cas, apparaissent d'autres défauts (le verre produit n'est plus homogène).

De même, il y a avantage à utiliser le sulfate de sodium par rapport au gypse (sulfate de calcium) comme oxydant, car l'affinage est également facilité et nous parvenons donc à une meilleure maîtrise du redox (ceci s'ajoutant à l'a-



Vasque d'un lavabo en verre teinté, présenté à Glasstec 98. Schott Desag.

vantage d'apporter du sodium dans la composition des verres silicosodocalcique).

Très récemment, suite à de nouveaux travaux, on a conclu -mais cela est encore discuté- que le rôle de  $Fe^{3+}$  est d'oxyder 2 sulfures  $S^{2-}$  pour former un anion *supersulfure* qui serait, enfin, le mystérieux chromophore *ambre* !

$2 S^{2-} + 3 Fe^{3+} \rightleftharpoons (S_2)^{2-} + 2 Fe^{2+}$   
Cela semble vérifié par le fait que nous avons une relation en équilibre qui s'accorde bien avec une observation de terrain très ancienne. Si l'on refroidit le verre *ambre* très rapidement, il est plus clair que si

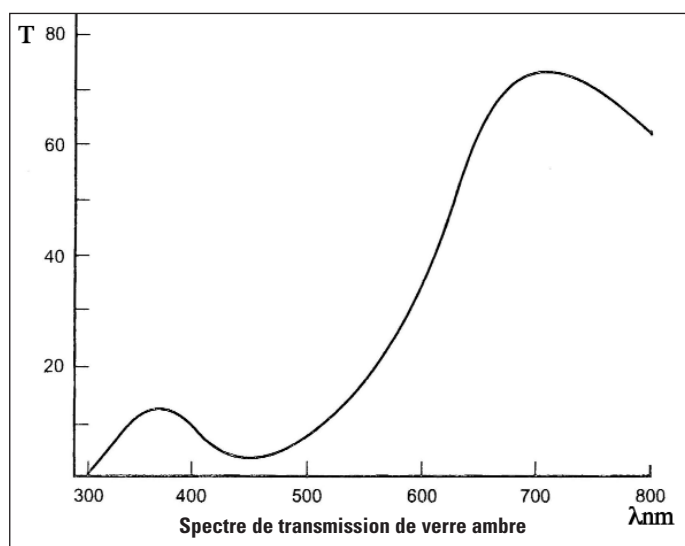
nous le recuisons traditionnellement. C'est également la différence de teinte observée en usine, dans la production de bouteilles, par exemple, en fonction de la longueur des arches de recuisson ou en fonction du poids

des bouteilles. Cela veut dire qu'en refroidissant plus rapidement, on fige l'équilibre plus à gauche de l'équation précédente. L'expérience semble conforter cette explication.

La teinte *jaune ambre* est très utilisée en bottellierie, arrêtant les UV et le début du visible, zone du rayonnement souvent nuisible à la conservation de la qualité des produits alimentaires.

Si l'on veut obtenir ce même verre filtrant, mais transparent, on y ajoute du zinc.

Dans toutes les colorations décrites jusqu'à présent, il n'est pas question de la couleur rouge, dite *rubis*, et très peu de l'orangé ou du





*jaune citron*. Ces teintes sont produites en formant dans les verres des suspensions colloïdales de particules microscopiques d'un métal ou d'un élément semi-conducteur.

Le seuil de l'énergie absorbée, et donc de la couleur produite, dépend de la taille et de la conductivité des particules produites.

est que la couleur se développe entre 560 et 610 °C, c'est-à-dire après le formage des articles (d'où la possibilité de *teintes rouges en dégradés*).

Comme il s'agit de verres réduits, afin d'éviter la formation d'une teinte *marron*, il faut éviter les sulfures et donc la présence de sulfates dans la composition.

tion, de couvrir les teintes d'orangé à rouge. Il est vraisemblable que le zinc joue le rôle de tampon sur l'activité des ions  $S^{2-}$  et  $Se^{2-}$ .

Avec un ajout de sélénium (voir tableau) on obtient dans un verre silicosodocalcique à basse teneur en fer, une teinte rose, pouvant être légèrement orangée (utilisation en gobeletterie et en décoration intérieure, notamment fabrication de miroirs à l'ancienne).

Le soufre, qui dans le tableau de Mendeleïev, se trouve dans la même colonne que le sélénium, colore également par transfert de charge et a l'avantage d'être plus soluble.

#### Deux cas particuliers

- la coloration des verres opales

Les verres opales fabriqués actuellement sont, presque tous, opalisés par les fluorures (cryolithe, spath fluor ou fluosilicate de sodium). L'opalisation se produit par

Matières premières	Chromophore	Coloration	Ajouts dans la composition
Oxyde	$Cu_2O + Cu$	Rouge	$Cu_2O + SnO_2 + red.$
Élément	Ag	Jaune	$AgNO_3 ; AgCl$
	Au	Rouge	$HAuCl_4 + SnO_2 + red.$
	Pt	Brun rougeâtre	$H_2PtCl_6$
	Si	Rouge	$SiO_2 + red.$
	P	Rouge	$H(NH_4)_2PO_4 ; P_2O_5 + red.$
	Sb	Brun rougeâtre	$Sb_2O_3 + red.$
	Bi	Brun rougeâtre	$Bi_2O_3 + red.$
	S	Bleu	$S ; Na_2S$
	Se	Rose	$Se ; Na_2SeO_3 + red.$
	Te	Rouge	$Te ; Na_2TeO_3 + red.$
Sulfure et Séléniure	CdS	Jaune	$CdS + red.$
	CdSe	Rouge	$CdSe + red.$
	$Cd_{(x+y)}Se_yS_x$	Orange à Rouge	$CdO + Na_2S + Se + ZnO + red.$

La teinte *rubis au cuivre* était déjà utilisée dans l'antiquité, puis dans les vitraux. La teinte *rubis à l'or* est le fruit du travail de deux alchimistes vers 1680. Le premier, Cassius, a obtenu une teinte pourpre à partir des chlorures d'or et d'étain, et a suggéré son incorporation dans le verre.

Le second, Kunckel, a obtenu un verre *rubis* en y introduisant en plus des composés d'or et d'étain, des éléments réducteurs.

Une caractéristique intéressante de ces verres *rubis*, en matrice silicosodocalcique,

Si nous regardons à présent dans le tableau l'ajout de sulfure et de séléniure, en association avec le cadmium, on obtient également la teinte *rouge rubis* (de nuance différente à la précédente) et également, en fonction des ajouts, la teinte *jaune citron*.

Il faut rappeler que la toxicité du cadmium empêche l'emploi de ce type de composition pour toute application en emballage alimentaire.

A ces trois composants cadmium, sélénium et soufre, l'ajout de zinc permet, en fonction de la composi-



Vases *Phuket* de Renzo Stollon, pour Salviati. Verre opale et verre noir

séparation de phases vers 700 °C (en fin de travail du verre) et si la concentration en fluor dans le verre est de plus de 3 %. De même, le temps pendant lequel le verre reste dans la zone de température convenable intervient sur la concentration en particules de fluorures provoquant l'opalescence, ainsi que le refroidissement en surface (s'il est trop rapide les couches de surface ne sont pas opalisées).

Les verres opalescents peuvent être colorés avec les colorants habituels en maintenant les conditions redox convenables, mais l'intensité de la teinte sera d'autant plus faible que le verre sera plus opaque, à cause de la diffusion de la lumière par les particules. Généralement, nous produisons plutôt des teintes pastel avec les verres opaques.

#### - la teinte noire

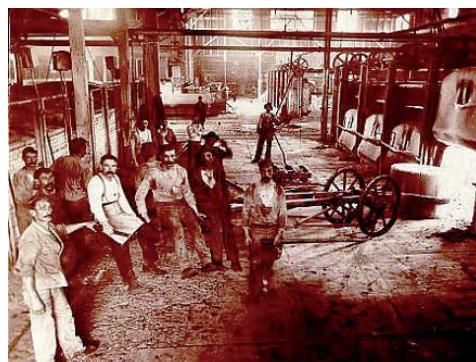
Un verre noir peut être fabriqué de différentes manières mais souvent par addition de différents oxydes : chrome, cobalt, manganèse, cuivre... ou encore en produisant une teinte ambre très foncée.

### ELABORATION DES VERRES COLORÉS

Pour obtenir un verre coloré dans la masse, nous ajoutons les éléments colorants dans la composition verrière, puis celle-ci est fondue. Le verre élaboré est amené aux machines de production pour être mis en forme, à la bonne viscosité et sans cristallisation.

### Les moyens utilisés

Les verres colorés sont éla-



Halle de production de verre plat coloré, au début du XX<sup>e</sup> siècle.

borés, soit en pots, soit dans des fours. Les pots ont généralement des capacités comprises entre 20 kg et 2 tonnes de verre maximum, et l'élaboration du verre y dure de 16 à 48 heures, puis celui-ci peut être mis en forme.

Les fours peuvent être :

- journaliers (day tank), et réservés aux artistes et aux très petites verreries. Les capacités de productions sont généralement comprises entre 100 et 700 kg de verre/jour, mais il en existe pouvant élaborer 3 t/jour.
- continus, d'une capacité d'environ 10 t/jour jusqu'à 1000 t/jour.

En verre coloré, la capacité maximale produite par un four est, à notre connaissance, d'environ 550 à 600 t/jour.

Une autre méthode de fabrication des verres colorés est d'élaborer un verre blanc

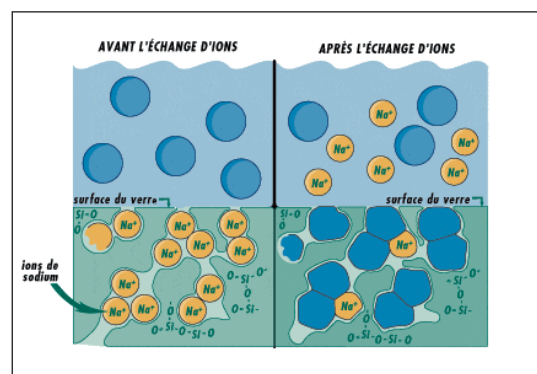


puis, à la sortie du four, d'ajouter des verres colorants très concentrés (appelés frites de verre) qui sont dissous dans le canal (feeder) conduisant le verre aux machines.

Celui-ci est alors coloré tel que souhaité.

Une autre solution pour colorer les verre

consiste, sur un produit verrier, à provoquer un échange ionique à chaud (généralement entre 400 et 700 °C). Nous effectuons donc une cémentation.



Deux composés sont souvent employés dans cette technique : une pâte à base d'ocre et d'argent (AgCl dans la plupart des cas) et une pâte comprenant de l'oxyde de fer et de l'oxyde ou du sulfate de cuivre.

Enfin, nous pouvons colorer les verres par irradiation, avec des rayons X, γ ou des électrons d'énergie inférieure à 10 MeV (afin de ne pas provoquer de radioactivité induite).

Ces irradiations induisent des défauts dans les verres. Les ionisations et excitations

Décor de la table : bouteilles et carafes en verre soufflé. Ghislaine Jolivet. © C. Save.

électroniques intenses colorent ceux-ci de manières durables ou réversibles. L'ajout de traces d'éléments du groupe des métaux de transition permet de garder un verre de base blanc. Celui-ci, après irradiation, est coloré dans la masse. Actuellement, cette technique est utilisée en décoration verrière.

#### Maîtrise du redox

Il est bon de rappeler son importance dans ce chapitre sur l'élaboration des verres colorés.



Bouteilles couleur ambre. Saverglass.

Nous avons vu précédemment la nécessité de cette maîtrise pour obtenir certaines colorations. Afin d'y parvenir, les verriers gèrent le caractère oxydo-réducteur d'une composition vitrifiable en affectant à chaque matière première utilisée un nombre redox. Cela permet de prédire "la couleur qui sera obtenue". Cette technique a été décrite dans la revue Verre (voir bibliographie).

**Changements de teintes**  
Auparavant, les change-

ments de teintes s'effectuaient en coulant (vidant) et rinçant le four à chaud. A présent, l'élaboration des verres colorés se fait en changeant de teinte par transition.

Cela a été rendu possible en :

- élaborant des verres possédant des propriétés redox voisines, si possible
- maîtrisant les courants de convection dans les fours (pour éviter le verre *bariolé*)
- maîtrisant les compositions et leurs redox, comme indiqué plus avant.

En verre plat, vu l'importante capacité des fours et la qualité souhaitée, la durée d'un changement de teinte est encore d'environ 8 à 10 jours.

En 1970, dans le secteur de la bouteille, un changement de teinte par transition durait de 48 à 120 heures (avec perte de production durant cette opération) ! Actuellement les durées sont de 12 à 36 heures maxi, en fausse teinte (durée liée à la quantité de verre présente dans le four et à la tirée journalière maximale). Ce gain de temps est dû à la mise en place opérationnelle de moyens d'analyses et contrôles des teintes, complétant les calculs théoriques et permettant d'*ajuster* les différentes phases des changements de teinte.

Les principaux incidents liés aux changements de teintes sont la production de mousse à la surface des fours et des problèmes d'affinage (puces et bouillons). Ils découlent des modifications de redox.

#### Contrôle des teintes

En contrôle continu (24h/24) les techniciens de fabrication emploient des boîtes à lumière, comparant la teinte du verre réalisé à des échantillons témoins.

Un contrôle journalier à l'aide d'un spectrophotomètre permet d'obtenir le spectre de transmission, très utile lorsque la coloration est stabilisée. Mais celui-ci ne permet pas de représenter exactement la vraie couleur de l'échantillon.

Pour décrire cette couleur, trois caractéristiques sont à utiliser (je les rappelle simplement car elles ont déjà été abordées dans le cadre des séminaires sur la couleur) :

- *la luminance*, exprimée en Stilb ( $\text{cd}/\text{cm}^2$ ), le Candela (cd) étant l'unité d'intensité lumineuse
- *la longueur d'onde dominante* (LOD), celle parmi les couleurs pures qui représente au mieux la couleur examinée
- *la pureté*, qui indique que la couleur se rapproche plus ou moins de la couleur pure correspondante.

Ces mesures sont effectuées de manière standardisée avec l'illuminant et l'épaisseur de verre souhaités. Les résultats peuvent alors être présentés dans un diagramme de chromaticité.

#### Spécifications

Quelques exemples en verrerie d'emballage, pour cinq teintes typiques. Ces spécifications ne sont qu'indicatives, chaque

Ep. lame de verre	Type de teinte	L.O.D nm	Luminance %	Pureté %
0 mm	Blanche	550 à 580	96 mini.	0,7 maxi.
2 mm	Feuille morte	571 à 572	73 à 76	27 à 35
2 mm	Cognac	565 à 570	94 à 95	1,5 à 2,8
5 mm	Verte	563 à 567	24 à 30	65 à 80
2 mm	Ambre	575 à 577	52 à 63	58 mini.

client et verrier pouvant avoir des exigences particulières.

### PRINCIPALES UTILISATIONS DES VERRES COLORÉS

Le verre float coloré dans la masse peut être utilisé en architecture, comme en témoigne la gare North Greenwich, à Londres, sur la Jubilee line (ci-dessous), mais il est omniprésent dans bien d'autres domaines de la vie quotidienne : bouteilles et flacons de parfum ou de pharmacie, gobeletterie, arts de la table et même... parures en perles de verre soufflées au chalumeau.



Les bouteilles peuvent être de toutes teintes et sont quelquefois mythiques. C'est le cas de la bouteille Perrier, Suze ou de la petite boule Orangina.

Le verre qui les constitue, doit répondre quelquefois aux critères de filtration des longueurs d'ondes gênantes de la lumière (naturelle ou artificielle) pour les produits contenus. Pour les vins blancs et le champagne, il faudrait arrêter les longueurs d'ondes < 465 nm, pour la bière celle < 525 nm, et c'est également vrai pour beaucoup d'autres produits tel que ceux à base de quinine, les huiles etc.

Rappelons que les verriers français sont leaders dans le domaine du flaconnage de luxe pour la parfumerie. Certaines réalisations sont exemplaires, tant sur le plan du savoir-faire que de l'expression artistique (entre autres, le flacon Fahrenheit pour l'eau de toilette de Christian Dior, fabriqué par Saint-Gobain Desjonquères, en teinte dégradée, rouge rubis au cuivre).

Quant aux arts de la table, depuis quelques années, créateurs et designers leur apportent esthétique et fonctionnalité. Un exemple : le célèbre verrier Salviati a été intégré en 1999 dans le groupe Arc International (n°1 mondial) pour faire évoluer les collections en séries limitées.

Le verre se retrouve égale-

ment dans l'ameublement où il peut être coulé, moulé et thermoformé (vasque de lavabo)

Enfin les vitraux sont, à ce titre, un domaine d'excellence. Aux cives soufflées du XII<sup>e</sup> siècle, ont succédé les *manchons* (verre antique) que produisent aujourd'hui encore, dans une gamme très diversifiée la Verrerie de Saint-Just sur Loire (groupe Saint-Gobain). Mais, bien que respectant toutes les techniques de tradition, les vitraux modernes font aussi souvent appel au fusing où des verres colorés ou non, mais compatibles (c'est-à-dire ayant le même coefficient de dilatation), sont disposés selon le gré de l'artiste sur un verre de



Le flacon Fahrenheit pour l'eau de toilette de Christian Dior (fabrication Saint-Gobain Desjonquères)

base, pour subir une fusion incomplète donnant des effets créatifs et décoratifs. En évoquant également les secteurs de la lunetterie, de la photographie et de l'optique scientifique, ainsi que les vitro-cristallins, il est aisé de constater que les applications actuelles et à venir sont nombreuses.

### CONCLUSION

Le verre coloré est l'un des plus anciens matériaux au monde. Il est prometteur de nouvelles évolutions, et ceci tient à plusieurs facteurs : en premier lieu, la complexité possible des compositions verrières. Seules de toutes petites régions ont été explorées et aucune règle simple ne permet de prévoir les propriétés d'une composition nouvelle (sauf au voisinage immédiat de compositions

connues... et encore!). On peut dire qu'il n'y a pas de verre coloré sans chimie.

Le second facteur d'avenir vient des approches les plus récentes de la science dans l'étude des structures amorphes et des milieux désordonnés. Par exemple, après 5000 ans d'améliorations, la transparence du verre semblait avoir atteint un point de quasi-perfection. Avec la découverte du laser et les développements dans les fibres optiques, cette notion de transparence a été plus que décuplée.

Troisième élément d'avenir: la mixité des matériaux, verres (colorés ou non) avec dépôts de couches minérales ou organiques, liaison verre-matières plastiques... Développée depuis une trentaine d'année, elle permet actuellement d'obtenir des fonctionnalités

qui ouvrent de très nombreuses perspectives nouvelles. Au travers du matériau verre, nous retrouvons des alliances entre la magie, les secrets et les sciences.

Régulièrement les hommes, qu'ils soient scientifiques, techniciens, artistes... estiment que tout a été fait ou dit. Mais, ces mêmes hommes lancent toujours de nouveaux défis, et c'est le cas pour les verres colorés. Aussi, je ne doute pas que ceux-ci soient encore pleins d'avenir <sup>n</sup>

### Remerciements

*Jacques Livage, James Barton, Marie-Hélène Chopinet, Danièle Foy, Sophie Lagabrielle, Florent Stange, Jean-Pierre Umbdenstock, Colette Save, Thierry de Beaumont, Claire Gaillard.*

## BIBLIOGRAPHIE

- Symposium verres colorés, Silikattechnik, (1966), 3  
 Bamford C.R., Colour generation and control in glass, Elsevier, (1977)  
 Symposium on coloured glasses, Prague, 13-16/9/1967, ICG  
 Symposium on coloured glass, Jablonec, (1965)  
 Weyl W.A., Coloured glass, SGT, (1967)  
 Barton J.L., Coloration des verres, Prover  
 Fosse L., Verres opales colorés, Prover  
 Navarro J.M.F., El Vidrio, Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio  
 Doremus R.H., Glass Science  
 Vogel W., Glass Chemistry, Springer Verlag, (1994)  
 Abraham A., La coloration des verres, Prover  
 Houdaer J.P., Verres colorés par irradiation, CNAM (1975)  
 Ram A., Prasad S.N., Scriverava K.P., Ghosh B.N., Verre rubis au cuivre, ICG, (1974)  
 Albasini, La coloration légère, Emballage Dig., (2002), 472, Oct., p. 76-77  
 Wright R.D., Couleur ambre avec fer et manganèse, Glass Technol., 42(2001), 1  
 Glaustyan O.G. et col., Décoration du verre par irradiation, ICG, (1995)  
 Paul A., Chemistry of glasses, 2ème éd., Chapman and Hall  
 Chopinet M.H., Redox dans le verre, CR chimie, 5(2002), Acad. des Sciences, France, Elsevier  
 Roucan J.P., Les météorites/Tectites, Revue du palais de la découverte N°241, Oct. 1996  
 De Lajarte S., Les verres colorés, Act. Chimique, Oct. 1973  
 Moore H., Changement de couleur en four continu, Glass Ind. (USA), 1971  
 Maujean A., Pouvoir filtrant des verres et altération des vins, Univ. Reims, (1980)  
 Shimono F., A calculation method to product the colour of glass, Glass, 2, (1983)  
 Houdaer J.P., Verres colorés et redox, Prover, (1996)  
 Abraham A., La coloration des verres, Verre... Bulletin d'information, (1992), 2, p. 108  
 Abraham A. Nombres redox appliqués aux verres, journée technique Prover, Verre, (1998), 6, p. 28  
 Viely M., Picon M., Thirion-Merle V., Le manganèse, décolorant ou colorant dans les verres antiques, AFAV (2002), p.15-16  
 Livage J., Mécanismes de coloration des verres, Prover