



Une brève histoire du verre

II. DU MOYEN-ÂGE AU MONDE CONTEMPORAIN

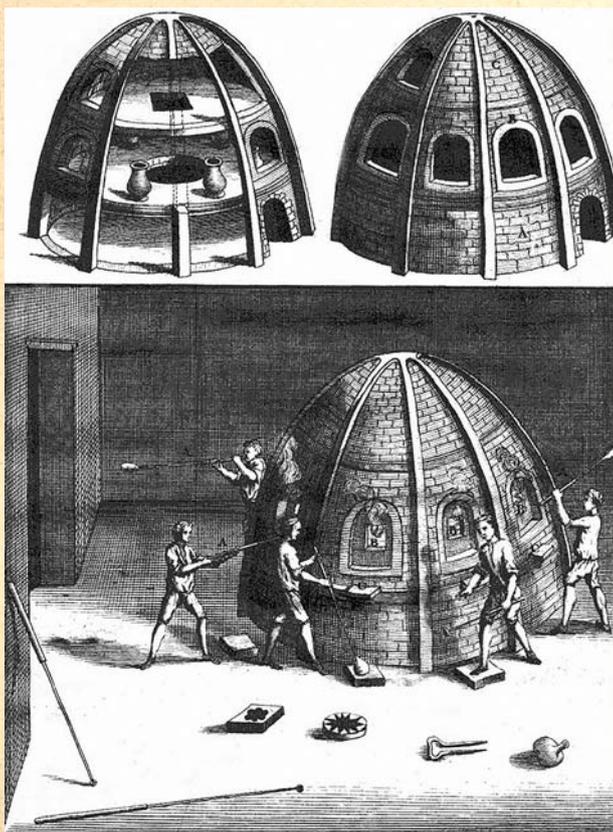
Dans le premier article de cette série (Revue Verre N°3, juin 2007) l'histoire du verre a été résumée de ses débuts, il y a quatre mille cinq cents ans environ, jusqu'au moyen-âge. Pendant cette période, l'épisode le plus important eut lieu au début de notre ère quand l'invention du soufflage permit au verre de gagner tous les foyers sous forme de récipients aptes à répondre aux usages les plus variés. Mais cette prédominance du verre creux ne doit pas masquer le fait que les Romains pro-

duisirent aussi du verre plat, par coulée sur des plaques aux bords relevés. Indépendamment de la teinte verte due aux impuretés présentes dans la composition, la réaction à chaud avec le support de coulée privait cependant les vitrages obtenus du poli au feu requis pour assurer une bonne transparence. De ce point de vue, le moyen-âge se distingua donc par l'invention des deux procédés de formage de verre plat à *partir de verre creux* grâce auxquels le poli au feu put être conservé.

du manchon bénéficia d'une description écrite dès le XII^e siècle par le moine Théophile : il consiste à souffler un manchon cylindrique, à découper ses deux calottes, à fendre d'un côté le cylindre obtenu, et enfin à dérouler ce cylindre en le portant dans une *étenderie* à une température juste assez élevée pour qu'il se ramollisse.

L'art ancien du vitrail témoigne de l'excellente qualité des vitrages obtenus par ces deux procédés qui eurent cours jusqu'au XIX^e siècle. Certes, tous deux subirent des améliorations, mais celles-ci portèrent principalement sur la taille des fours et sur celle des feuilles de verre produites, et non sur la nature des gestes effectués. Jusqu'à la fin du XVII^e siècle, le coût élevé des vitrages en réserva toutefois l'usage aux édifices religieux et aux riches demeures. Mais narrer par le détail l'histoire du verre dépasse de loin le cadre de cet article. Comme les évolutions de procédés de fabrication et d'usages du verre seront mentionnés dans de futurs articles, la composition et quelques innovations marquantes seront les principaux points considérés ici.

Le passage à des verres potassiques, puis le retour à des verres sodiques au haut moyen-âge a déjà été décrit dans le premier volet de cette histoire. C'est donc vers Venise qu'il faut se tourner en raison de l'essor qu'y prit au XV^e siècle une industrie



Un four de verrier au XVII^e siècle (Antonio Neri, *Traité de l'art de la verrerie*, 1612, traduit par le baron d'Holbach, Paris, 1759).

D'ancienneté remontant peut-être au très bas moyen-âge, le procédé de la couronne était plutôt mis en œuvre dans l'Ouest de la France et en Angleterre (d'où le nom de crown qu'on donna aux verres ainsi produits) : un vase à fond plat et col court est d'abord soufflé, puis détaché de la canne de soufflage pour être fixé par son fond à un pontil ; face à feu vif, le col est ensuite élargi et le vase peu à peu ouvert par une rapide rotation jusqu'à prendre la forme d'une grande couronne qui est finalement détachée du pontil. Surtout pratiqué en terres germaniques et dans l'Est de la France, le procédé

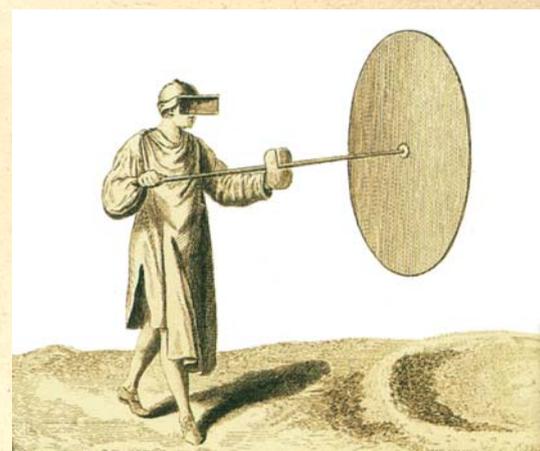
déjà ancienne grâce à l'invention du *crystallo*, un verre qui bénéficiait d'un éclat évoquant celui du cristal de roche et était préparé à partir de soude d'Égypte et de galets de quartz du Tessin. Installées sur l'île de Murano depuis 1291, les verreries tenaient Venise à l'écart de leurs feux et surveillaient plus facilement leurs ouvriers. L'importance commerciale du *crystallo* était en effet telle que les verriers étaient menacés des plus sévères châtiments s'ils venaient à en trahir les secrets de fabrication. Cela n'empêchera pas le verre *façon de Venise* d'être produit en bien d'autres endroits en Europe, souvent grâce à des verriers venus d'Altare, un autre centre verrier important situé près de Gênes !

La suprématie vénitienne s'exerçait aussi pour la glace et les miroirs, des objets onéreux dont l'importation chagrinaient en particulier Louis XIV. En 1665, un privilège royal fut ainsi accordé à une manufacture créée dans le but de concurrencer les productions vénitiennes. Après des débuts passablement cahoteux, la fabrique s'installa en 1693 dans le village de Saint-Gobain, près des sources de sable et de bois et loin d'yeux indiscrets. Devenue en 1695 la manufacture royale des glaces de France, elle finit par devoir son succès à l'exploitation du procédé de coulage en table des glaces inventé en 1688. Les longues opérations manuelles du doucissage et du polissage pour obtenir deux faces bien planes et parallèles n'en étaient pas moins conservées.

À cette époque, un exemple spectaculaire de propriété curieuse du verre fut fourni par les *larmes bataviques*, qui furent

présentées à la Société royale de Londres en 1661. Rapportées d'Allemagne par le prince Rupert (d'où leur nom anglais de *Prince Rupert's drops*), ces larmes étaient produites très simplement par trempe dans l'eau de gouttes de verre en fusion. Leur particularité est de résister remarquablement bien à de violents chocs avant d'exploser soudainement et de se muer en fine poudre. De manière spectaculaire, ces premiers *verres trempés* illustraient le rôle des contraintes internes qui s'accumulent en l'absence de recuisson. (Le verre trempé resta cependant une curiosité jusqu'à la fin du XIX^e siècle, quand l'air comprimé permit de refroidir rapidement une pièce de verre en assurant une distribution assez régulière des contraintes internes pour éviter une rupture spontanée.)

Au passage, il faut noter que l'industrie verrière a depuis des siècles été confrontée à des problèmes environnementaux. Au début du XVII^e siècle, une consommation excessive de charbon de bois par les verriers et les métallurgistes conduisit l'Angleterre à protéger ses forêts et, en particulier, les sources de bois de la Royal Navy. En 1615, il fut donc enjoint à ces gros consommateurs de substituer le charbon au charbon de bois, ce qui amena peu à peu les verreries à se déplacer des forêts vers les bassins miniers. Des difficultés apparurent cependant car il devint nécessaire de protéger le verre de la corruption causée par les vapeurs sulfureuses dégagées par la combustion du charbon. Les pots durent être couverts, ce qui rendit la fusion plus difficile parce que le verre ne bénéficiait plus de la chaleur rayonnée par la voûte du four. De meilleurs fondants durent être recherchés.



Le procédé de la couronne d'après L'Encyclopédie de Diderot et D'Alembert : le vase initial, encore reconnaissable, et la couronne finalement obtenue.

C'est ainsi que George Ravenscroft (1632-1683) inventa le *crystal* en réservant à l'oxyde de plomb une proportion importante dans la composition.

Bien que le minium eût déjà été employé dans l'antiquité, l'invention du cristal annonçait les changements de composition que subirait par la suite le verre pour satisfaire des besoins nouveaux. Comme l'indice de réfraction croît quand la densité augmente, le cristal se distingua par un aspect brillant et lumineux qui lui assura un succès rapide. Naturellement, il se montra aussitôt précieux en



Deux étapes du procédé du manchon tel qu'il est encore mis en œuvre à la verrerie de Saint-Just (Loire) : l'application d'un choc thermique pour fendre le cylindre et mise à plat dans l'étenderie à l'aide d'une palette de bouleau détrempée d'eau.



optique où on l'appela *flint* parce que dans un pays -l'Angleterre- qui était dépourvu de sables siliceux assez purs, des silex broyés étaient employés comme source de silice. La qualité des flints resta cependant longtemps des plus inégales car la pâte incorporait mal l'oxyde de plomb, plus dense, en grande quantité ! Ce problème ne fut résolu que vers 1790 par un ancien apprenti menuisier des environs de Neuchâtel, Pierre-Louis Guinand (1748-1824), qui parvint à brasser vigoureusement le verre en fusion pour en homogénéiser la composition.

Quand le cristal faisait ses débuts en Angleterre, une autre famille importante de verre apparut en Bohême. Dans cette région, de grands cristaux de cristal de roche étaient traditionnellement extraits pour y tailler de très belles pièces décoratives. Le cristal de roche venant à manquer, il fut remplacé par des verres nouveaux, riches en potasse et en chaux, qui possédaient un bel éclat et assuraient une grande transparence, même pour les pièces de grande taille. Ces pièces purent, en outre, être ornementées d'émaux grâce aux hautes températures qu'elles supportaient sans ramollir.

En fait, les verriers savaient depuis toujours qu'un verre gardé trop longtemps dans son intervalle de travail finit par donner du verre *galeux*, un matériau blanchâtre qui ne peut plus être soufflé. En 1727, le naturaliste et physicien René-Antoine Ferchault de Réaumur (1683-1757) observa que cette transformation était due à une cristallisation partielle du verre. Il découvrit aussi que la porcelaine était un produit qui avait partiellement fondu et donc qu'elle était un matériau entre le verre et les terres cuites. Par le biais d'une dévitrification importante, il inventa ainsi les premières vitrocéramiques qu'on appela naturellement *porcelaines de Réaumur*.

Au début du XIX^e siècle, les températures élevées atteintes avec des chalumeaux firent de cet outil un instrument précieux d'analyse en servant à des déterminations de la fusibilité des minéraux et des roches. Ce fut donc grâce au chalumeau que l'Anglais A. Marcet réussit, en 1813, à vitrifier la silice pure en chauffant de toutes petites aiguilles de quartz. En 1839, le

chimiste Marc-Antoine Gaudin (1801-1880) parvint ensuite à étirer des fibres de silice, un matériau qui, nota-t-il avec perspicacité, "ressemble à l'acier pour son élasticité et sa ténacité". Après plus quatre millénaires de pratique verrière, il était enfin devenu possible de fondre et vitrifier la silice sans fondant ! Mais il faudrait encore un bon siècle pour que bon usage soit fait des remarquables propriétés mécaniques remarquées par Gaudin...

Mais l'évolution la plus marquante, au cours du XIX^e siècle, fut sans doute l'industrialisation qui conduisit à la production de tonnages croissants de verre dans un cadre où le formage restait manuel. Grâce aux transports rendus aisés sur de longues distances par le chemin de fer, l'industrie de la bouteille prit en particulier un essor considérable. Les fours firent aussi l'objet d'améliorations notables. Introduits en 1856, les fours Siemens autorisèrent, par exemple, d'importantes économies de houille : les gaz (hydrogène, vapeurs goudronneuses, etc.) obtenus par distillation vinrent brûler autour des creusets tandis que le frittage était effectué avec la chaleur perdue de la fusion.

Depuis la préhistoire, les constituants importants du verre étaient toutefois restés très peu variés si l'on laisse de côté les éléments colorants, qui étaient généralement ajoutés en faibles proportions. Pour employer la terminologie moderne, seuls les oxydes de silicium, sodium, calcium, aluminium, potassium et plomb avaient été employés. En Angleterre, le célèbre physicien Michael Faraday (1791-1867) innova ainsi en décrivant en 1830 la synthèse des premiers

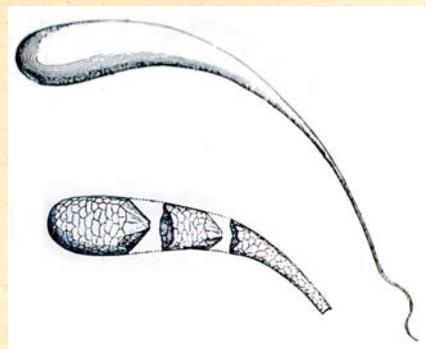
borosilicates qu'il élaborait pour en faire des verres d'optique. À sa suite, le pasteur et vulgarisateur W. Vernon Harcourt (1789-1871) et le physicien George Gabriel Stokes (1819-1903) parvinrent à incorporer divers autres éléments. Harcourt découvrit même le caractère formateur de verre des oxydes de bore (B_2O_3) et de phosphore (P_2O_5), mais ses efforts ne débouchèrent guère sur des applications pratiques.

En Allemagne, le grand spécialiste de l'optique Ernst Abbe (1840-1905) se demanda si le domaine de composition, traditionnellement étroit des verres, n'était pas à l'origine du fait que l'indice de réfraction et la dispersion variaient de la même façon avec la densité des verres. Était-ce aussi la raison du fait que les lentilles avaient connu bien peu d'améliorations depuis l'invention des *flints*? À l'instigation d'Abbe, Otto Schott (1851-1935) commença, en 1881, une étude systématique des relations entre densité et propriétés optiques des verres de silicates. Avec le soutien financier d'un gouvernement allemand tourné vers l'innovation scientifique, Abbe réussit à incorporer 28 nouveaux oxydes à des teneurs supérieures à 10%. L'ajout de baryum, par exemple, permettait d'accroître l'indice de réfraction sans faire varier la dispersion. Sur cette base, il devenait possible de formuler en verre, en vue des applications visées. La microscopie et la photographie en bénéficièrent tout particulièrement.

Dans la deuxième moitié du XIX^e siècle furent enfin inventés les premiers procédés semi-mécaniques, puis entièrement mécaniques, de fabrication du verre creux et du verre plat. Ces innovations n'induisirent

cependant aucun changement notable de composition, car la vieille optimisation dont celle-ci avait fait l'objet répondait aussi aux contraintes exercées par les nouveaux procédés. Les nouvelles compositions qui furent formulées eurent donc pour but de satisfaire des besoins spécifiques. Le tableau 1 illustre la diversité actuelle de composition qui a résulté de ces efforts.

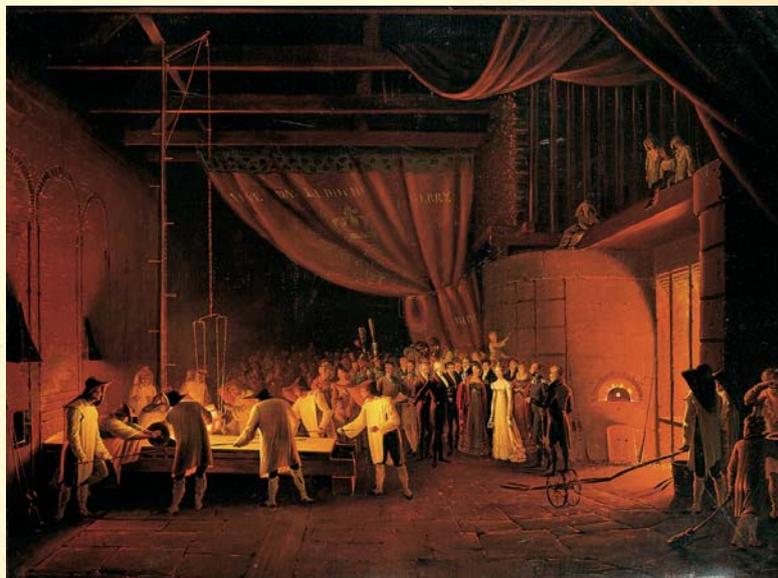
La société Schott mit par exemple à profit la dilatation spécialement basse de borosilicates pour en faire des thermomètres. Aux États-Unis, un marché important était celui des verres employés pour les phares des wagons de chemin de fer car ceux-ci se brisaient sous l'effet des chocs thermiques causés par de fortes pluies. Un borosilicate de plomb commercialisé par Corning Glass Works sous le nom de nonex résolut ce problème grâce à sa très faible dilatation. Après avoir connu un grand succès, le nonex pâtit cependant vite d'un marché difficile: le problème ayant été trop bien réglé, les verres n'avaient plus besoin d'être remplacés!



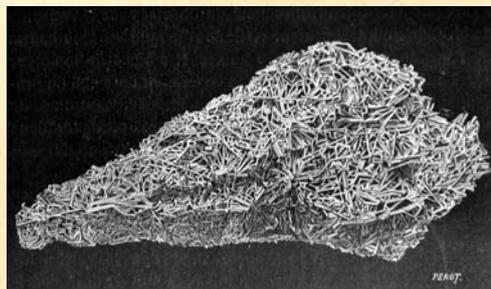
Des larmes bataviques (Eugène Pélégot, *Le verre, son histoire, sa fabrication*, Masson, Paris, 1877).

Pour relancer les ventes, l'emploi de ce verre pour des récipients de cuisine fut envisagé mais l'idée dut être rejetée à cause de la présence de plomb dans la composition. C'est alors que de nouveaux efforts conduisirent au célèbre *pyrex*. Grâce à sa capacité d'absorber les rayonnements ionisants, le plomb trouva néanmoins d'importants emplois dès la découverte des rayons X en 1896, spécialement dans les tubes cathodiques dont la production commence seulement à décliner sous l'effet de la concurrence exercée par les écrans plats.

Des traitements chimiques se



Visite de la duchesse de Berry à Saint-Gobain en 1822, (Edouard Pingret) - © Collection Saint-Gobain



Une porcelaine de Réaumur (Péligot, 1877).

sont par ailleurs révélés précieux pour améliorer des propriétés particulières de verres sans changer leur composition dans la masse. C'est le cas de la trempe chimique qui conduit à des résistances mécaniques bien plus grandes qu'avec la méthode usuelle de trempe thermique : les contraintes internes qui assurent la résistance aux chocs sont obtenues par échange d'ions à haute température entre verre et sel fondu, le potassium du sel remplaçant le sodium présent dans les couches superficielles du verre. De nouveaux emplois ont aussi été trouvés pour des verres qui avaient été conçus pour d'autres usages. Un borosilicate de calcium, le verre E, employé pour des isolants élec-

triques s'est ainsi révélé avoir d'excellentes propriétés mécaniques. À partir du milieu du XX^e siècle, c'est ce verre qui a été produit sous forme de fibres pour renforcer les matériaux composites. Une évolution récente a toutefois permis de garder au verre E ses propriétés mécaniques, en éliminant quasiment l'oxyde de bore de sa composition.

Ces dernières décennies, le pouvoir qu'ont les verres de silicates d'incorporer d'innombrables éléments à des teneurs importantes a été exploité dans de nouveaux usages. Des verres borosilicatés sont par exemple de précieuses matrices de stockage des déchets radioactifs grâce aux températures assez basses auxquels on les produit, et à leur résistance à la corrosion par les solutions aqueuses. De même, les résidus d'incinération des ordures ménagères peuvent être inertés sous forme de verres d'aluminosilicates de calcium. Pour conclure ce très bref panorama, il convient finalement de mentionner les familles de verres inorganiques entièrement nouvelles, qui ont été

découvertes et ont connu des applications pratiques originales en raison de leurs propriétés optiques, mécaniques ou chimiques particulières. Il s'agit en particulier des verres métalliques, fluorés ou de chalcogénures, dont l'intérêt justifie en réalité qu'un futur article entier de cette petite encyclopédie leur soit consacré. ■

P.R.

richet@ipggp.jussieu.fr

Bibliographie

Barrelet, J., La verrerie en France de l'époque gallo-romaine jusqu'à nos jours, Larousse, Paris, 1953.

Bontemps, G., Guide du verrier, Traité historique et pratique de la fabrication des verres, cristaux, vitraux. Librairie du dictionnaire des arts et manufactures, Paris, 1868.

Kurkjian C. R. et Prindle W. R., Perspective on the history of glass composition. Journal of the American Ceramic Society, 81, 795-813, 1998.

Richet, P., L'âge du verre. Gallimard, Paris, 2000.

Théophile, Essai sur divers arts en trois livres, traduit par J.J. Bourassé et annoté par A. Blanc, Picard, Paris, 1980.

TABLEAU 1 : COMPOSITION DE QUELQUES VERRES INDUSTRIELS (POIDS %)^a

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Verre à vitre	72.6	0.6			0.8	3.6	8.7	14.3	0.2	
Thermomètre ^b	53.0	21.0	10.0			10.0	5.0			
Tube cathodique ^c	60.5	2.0						8.0	7.5	0.5
Tube cathodique ^d	50.0	4.0				2.0	4.0	6.0	8.5	
Ecran plat ^e	69.0	11.5	7.3			1.4	5.0			
Pyrex	81.1	2.0	12.3				0.1	5.2	0.2	
Verre eutre ^f	74.8	6.2	10.5				0.5	7.5	0.8	
Verre E	56.5	14.3	6.4		0.5	2.6	18.4	0.4	0.4	0.6
Vycorg	62.7	3.5	26.9					6.6		
Laine de verre ^h	65.0	2.5	4.5			2.5	8	16.5	0.7	
Rock wool ^h	46.6	13.3		6.4	4.8	9.1	10.0	5.6	1.4	2.4
Réfiom ⁱ	37.0	9.8			2.3	2.0	42.6	2.2	1.1	3.0
Laitier ^j	36-7	5-35				16-4	43-54			

a : Compositions pouvant varier d'un fabriquant à un autre et changer avec le temps pour un même fabriquant. Production mondiale de verre en 2003 : 120 millions de tonnes. Dans l'Union européenne (29 millions de tonnes), verre d'emballage : 63 % ; verre plat : 27 % ; vaisselle de table : 4 % ; fibres de renforcement : 2 % ; verres spéciaux : 4 %.

b : Iéna 2950III (supremax)

c : Ecran pour télévision couleur, avec 9.5 % SrO, 9 BaO, 0.5 ZnO, 1.5 ZrO₂, 0.2 CeO₂ et 0.3 Sb₂O₃

d : Tube proprement dit, avec 23 % PbO, 1 SrO et BaO, et 0.3 Sb₂O₃

e : Corning code 1737, avec 4.4 % BaO, 1.2 SrO et 0.2 As₂O₃

f : Pour usage pharmaceutique

g : Après fusion, vitrocéramique

h : Isolation thermique

i : Verre produit par incinération d'ordures ménagères

j : Laitier de haut-fourneau, valeurs extrêmes des teneurs en Al₂O₃ pour rétention maximum du soufre.