

# LE VERRE SE TROUVE UN AVENIR SANS OUBLIER SON PASSÉ

Emmanuel Durocher, Noël Baffier, Jean-Claude Bernier

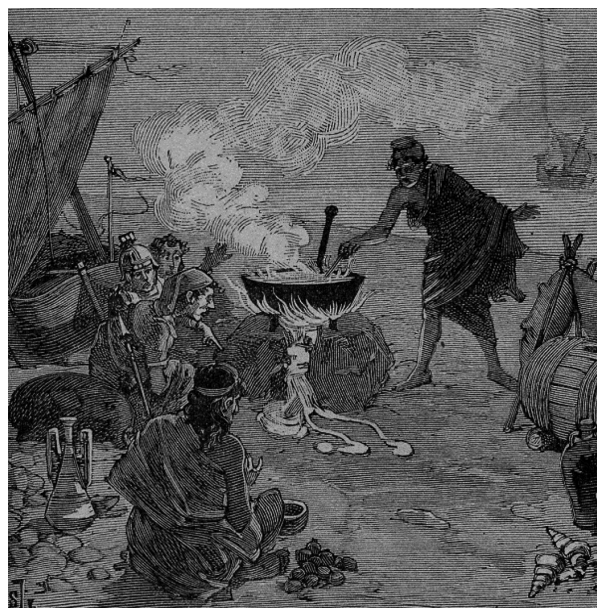
D'après l'article *L'art du verrier : des nanotechnologies depuis l'Antiquité !*  
de Jean-Claude Lehmann publié dans l'ouvrage « Chimie et art »,  
EDP Sciences, 2010, ISBN : 978-2-7598-0527-3

Le verre est l'un des matériaux les plus anciens du monde et il est toujours très utilisé dans les sociétés modernes. Les maîtres verriers ont su très tôt, pour la beauté de l'art, réaliser des innovations technologiques extraordinaires leur permettant en particulier la maîtrise parfaite de la coloration des verres, bien que cette propriété optique dépende de paramètres physiques et chimiques très complexes dont ils ignoraient totalement l'existence. La physique et la chimie ont permis la compréhension et la maîtrise des propriétés du verre à travers les nanotechnologies réalisées à l'échelle du nanomètre, c'est-à-dire du milliardième de mètre !

## AU COMMENCEMENT DU VERRE

La **figure 1** montre une scène où, selon le récit de Pline l'Ancien, du verre aurait été produit pour la première fois de manière accidentelle il y a environ 3 500 ans av. J.-C. par des marchands phéniciens pour vendre du natron (ancien nom du carbonate de sodium hydraté, de formule chimique  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), ce composé était utilisé comme desséchant pour la momification en Égypte ainsi que tout autour de la Méditerranée. Sur ce document, on voit ces marchands campant sur une plage et utilisant des blocs de natron pour supporter la marmite dans laquelle ils faisaient bouillir de la soupe. C'est alors qu'ils virent couler un liquide translucide, qui n'était autre que du verre fondu. Le verre est issu de la fusion de la silice  $\text{SiO}_2$ , principal constituant du

sable, qui ne fond qu'à une température très élevée (de l'ordre de 1 720 °C), difficile à atteindre dans un four classique et donc encore plus à cette époque. Ceci aurait dû constituer la principale limitation à la production du verre mais en ajoutant du natron, la silice fond vers 1 300 °C, jouant ainsi un rôle de fondant du verre, c'est-à-dire un composant qui abaisse la température de fusion. Ainsi, en lisant le récit de Pline l'Ancien, on comprend que sous l'action du feu, le sodium du natron avait réagi avec la silice du sable pour former du verre.



*Figure 1 – Découverte de la vitrification –  
Les arts et métiers illustrés.  
© Jules Rouff et Cie, éditeurs, Paris, 1890-1900.*

## ET L'ON MAÎTRISA PEU À PEU LA TRANSPARENCE ET LA COLORATION DU VERRE

Les techniques de fabrication se sont ensuite très rapidement développées et avec elles les verres phéniciens très colorés mais peu transparents (figure 2). Plus tard, les plus hautes températures et la technique du soufflage du verre ont conduit à une plus grande maîtrise des formes, les autres ingrédients ajoutés au mélange de base un meilleur contrôle de certaines propriétés (fondants, coloration). La maîtrise de la composition des mélanges et les progrès de la discipline ont permis d'obtenir la très belle verrerie romaine présentée en figure 3, à la fois transparente, très mince et avec des couleurs relativement variées, ou plus tard les magnifiques vitraux des cathédrales gothiques. La richesse des couleurs (1) est obtenue par une technique aujourd'hui encore largement utilisée, qui consiste à introduire des ions métalliques tels que le cuivre, le titane, le vanadium... La coloration obtenue dépend de la nature du métal ajouté : le cuivre permet de faire des verres bleus, le titane permet le violet, le vanadium pour le vert, le chrome pour le vert ou jaune, le nickel pour le brun, etc. Les verriers ont toute une panoplie de technologies d'introduction des ions métalliques pour produire les couleurs qu'ils veulent.



Figure 2 – Les verres phéniciens étaient très colorés et peu transparents.



Figure 3 – Verrerie romaine du musée de Toulouse.

## LA COLORATION DU VERRE PAR LES AGRÉGATS MÉTALLIQUES... PLACE À LA NANOTECHNOLOGIE

Il ne tarda pas à apparaître d'autres types de colorations séduisantes et intrigantes. À l'origine de ces colorations se cachent des agrégats de très petite taille, de l'ordre du nanomètre ; il faut alors examiner de plus près plusieurs objets d'art auxquels la nanotechnologie (2) a donné naissance.

La coupe de Lycurgue (figure 4) apparaît verte éclairée de l'extérieur alors qu'éclairée de l'intérieur elle est de couleur rouge ! Quand celle-ci est éclairée de l'intérieur, la lumière verte est réfléchie et reste emprisonnée à l'intérieur ; il ne sort que la lumière rouge (couleur complémentaire du vert), celle que nous voyons de l'extérieur. Puis le phénomène est inversé si on éclaire la coupe de l'extérieur. Le verre est coloré par adjonction d'or (3) et d'argent, introduits dans la composition lors de sa fabrication qui conduisent à la formation de petits agrégats d'or et d'argent, ce qui était remarquable au VI<sup>e</sup> siècle !

Le « verre ruby » du flacon présenté en figure 5 est caractérisé par sa couleur rouge sombre, très profonde, qu'il est impossible à obtenir en utilisant une technique de coloration par des ions de métaux métalliques. Son secret qui est le même que celui de



Figure 4 – La coupe de Lycurgue (IV<sup>e</sup> siècle).  
Source : The Trustees of the British Museum.



Figure 5 – Le verre « ruby » de Murano, île de maîtres verriers près de Venise.

la coupe de Lycurgue (perdu, du IV<sup>e</sup> au XVII<sup>e</sup> siècle) a été redécouvert en Bohême. La technique de sa fabrication a été décrite de manière très détaillée en 1612 dans l'*Arte Vetraria*, un ouvrage à destination des artisans vénitiens et considéré comme la Bible des verriers. Au XIX<sup>e</sup> siècle, est apparue une variante du verre ruby : le verre ruby Victorien ou « cranberry glass » (figure 6), très appréciée en Angleterre. Ce type de verre ruby avec une teinte plus légère rappelle la couleur de la canneberge (« cranberry » en anglais).

Explorons leur constitution : au moment de la fabrication de ces verres, de l'or a été introduit dans la matrice verrière. L'ensemble a ensuite été fondu à 1 300 °C, de sorte que le métal se répartisse de manière homogène dans le mélange. Puis le liquide obtenu a été lentement refroidi. À un certain niveau de température, aux alentours de 600 à 800 °C, le verre devient visqueux, ce qui offre toute la liberté de le travailler, le souffler, et donc lui donner toute forme souhaitée. Après refroidissement, on remonte la température entre 500 °C et 600 °C pendant un certain temps : il s'agit là de la phase très importante dite de « recuit » car si le verre était refroidi trop brutalement, par exemple en le plongeant dans un liquide froid, on obtiendrait du verre dit « trempé », qui se casse facilement (il subsisterait des tensions dans le verre qui le fragiliserait et les particules d'or n'auraient pas eu le temps de cristalliser). Cette phase de recuit permet aux atomes

d'or de se déplacer encore légèrement dans le verre, puis lorsqu'ils se rencontrent, ils s'accrochent les uns aux autres, et il se produit une croissance cristalline conduisant petit à petit à la formation d'agrégats de plusieurs centaines voire de quelques milliers d'atomes métalliques. Ces agrégats constituent dès lors la structure moléculaire particulière des fameux verres ruby et cranberry.

### LES APPLICATIONS ACTUELLES DES NANOTECHNOLOGIES DANS L'INDUSTRIE DU VERRE

L'histoire des nanotechnologies du verre a vu le jour très tôt mais elle n'est pas encore finie : l'industrie actuelle du verre (4) utilise à son tour d'autres types de nanotechnologies de plus en plus maîtrisées et qui l'ont révolutionnée et transformée en une industrie de haute technologie dont les applications se développent de plus en plus, non seulement dans la construction et l'habitat mais dans les transports, l'électronique, la sécurité... Les « verres intelligents » actuels se mettent au service de l'homme (5).

Un vitrage dénommé *Privalite* a été développé pour l'utiliser de manière très astucieuse dans les bureaux : il est au départ translucide sans permettre de distinguer les objets au travers ; puis il suffit d'appuyer sur un bouton de télécommande pour qu'il devienne transparent, cette manœuvre étant réversible (figure 7). Ce vitrage étonnant est constitué de



Figure 6 – Le « cranberry glass », de couleur moins profonde que le « verre ruby », était très apprécié dans l'Angleterre du XIX<sup>e</sup> siècle.



Figure 7 – Privalite, le vitrage translucide (A), qui devient transparent en un simple clic (B).  
Source : Coloration des verres par des nanoparticules, par Jacques Lafait « Verre », vol. 12, n° 4, août 2006.



deux plaques de verre, entre lesquelles on a introduit une lame de polymère (plastique) contenant une couche mince de cristaux liquides (6) capables de s'orienter dans un sens précis sous l'effet d'une action électrostatique (ou champ électrique) créée par une couche conductrice transparente qui recouvre le verre. Au moment d'appliquer le champ, les gouttes de cristaux liquides vont toutes adopter la même orientation, elles vont former un milieu homogène avec le polymère et cet ensemble laisse parfaitement passer la lumière : on a un vitrage transparent. En l'absence de champ électrique, les cristaux liquides reprennent une orientation aléatoire : le milieu est alors translucide comme du verre dépoli. Ce principe est aussi utilisé pour l'affichage par cristaux liquides que l'on trouve dans les réveils, les ordinateurs, panneaux dans les gares, etc.

Le principe du verre autonettoyant repose sur une propriété d'une des formes cristallines de l'oxyde de titane  $TiO_2$ . En effet, l'oxyde de titane est un « photocatalyseur » (7), c'est-à-dire que toute tache de graisse déposée sur sa surface se décompose quand elle est éclairée par un rayonnement ultraviolet ou même visible. Cette réaction ne détériore ni l'oxyde de titane ni le verre sur lequel ce catalyseur est déposé. Afin de créer un verre autonettoyant, on dépose donc sur le verre une couche d'oxyde de titane de l'ordre d'une centaine de nanomètres, qui permet la décomposition des graisses.

Afin d'obtenir de nouvelles propriétés adaptées aux besoins de l'architecture et du confort modernes, le développement des verres actuels passe par la recherche de filtres sophistiqués à propriétés spécifiques. Ces filtres sont constitués par la superposition de différentes couches très minces (nanocouches) de métal, tel que l'argent, et d'oxydes métalliques déposés sur le verre. Ces couches ont une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines à une centaine de

nanomètres. On peut superposer jusqu'à plus de vingt couches formant un filtre pour obtenir les propriétés recherchées. Ceci a permis de développer plusieurs types d'applications :

- Le contrôle solaire a pour objectif la fabrication d'un verre capable de réfléchir la lumière infrarouge dans laquelle est contenue la majeure partie de l'énergie solaire. Si le rayonnement solaire est réfléchi à la surface du verre, il ne pénètre pas à l'intérieur du bâtiment et donc la chaleur non plus. Ce type de verre permet donc de diminuer considérablement les dépenses en matière de climatisation en particulier pour les immeubles d'entreprises avec de grandes façades vitrées (8).
- En revanche d'autres vitrages ont été conçus avec d'autres types de couches, de telle sorte qu'ils réfléchissent une autre gamme de rayons infrarouges. C'est ainsi que lorsque l'on chauffe les pièces à 20 °C en hiver, la chaleur ainsi émise sous forme de rayonnement est réfléchi par la vitre vers l'intérieur, ce qui permet de conserver la chaleur. D'où des économies de chauffage en hiver ! Aujourd'hui, on est capable de fabriquer des vitrages dont le filtre réalise à la fois un contrôle thermique et un contrôle solaire.
- L'obtention de ces verres est toujours basée sur le principe du dépôt de nanocouches superposées à la surface du verre et permettant d'éviter le phénomène de réflexion d'une partie de la lumière visible, souvent observé sur la surface d'une vitre, et donc l'effet miroir qui y est associé (figure 8).

Le verre est un matériau qui a une très longue histoire mais il reste toujours d'actualité et se taille une place de choix pour l'avenir en s'adaptant aux nouvelles technologies, notamment en vue de l'économie d'énergie et de l'amélioration de la qualité de vie.

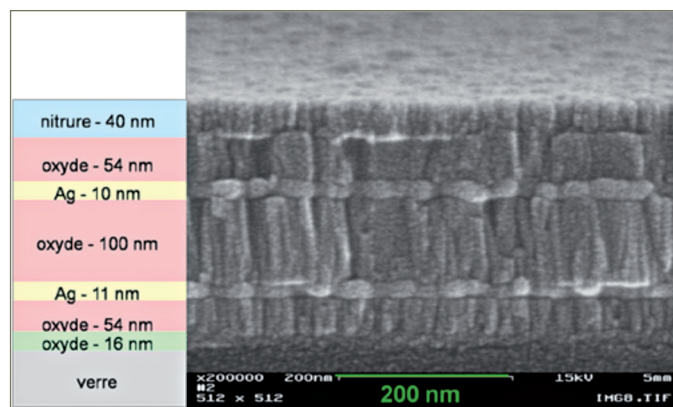


Figure 8 – Micrographie d'un vitrage moderne : sur le verre sont déposées sept couches superposées. Source : Saint Gobain.

## POUR EN SAVOIR PLUS

**[1]** Comment jouer avec le feu et la lumière pour colorer les verres et les céramiques

<http://www.mediachimie.org/ressource/comment-jouer-avec-le-feu-et-la-lumi%C3%A8re-pour-colorer-les-verres-et-les-c%C3%A9ramiques>

**[2]** Les nano-objets : un avenir prometteur sous contrôle

<http://www.mediachimie.org/ressource/les-nano-objets-un-avenir-prometteur-sous-contr%C3%B4le>

**[3]** L'or, élément chimique ou magique ?

<http://www.mediachimie.org/ressource/l%E2%80%99or-%C3%A9l%C3%A9ment-chimique-ou-magique>

**[4]** Les vitrages : laissez entrer la lumière

<http://www.mediachimie.org/ressource/les-vitrages-laissez-entrer-la-lumi%C3%A8re>

**[5]** Les verres intelligents (produit du jour de la SCF)  
<http://www.mediachimie.org/ressource/produits-du-jour-de-la-soci%C3%A9t%C3%A9-chimique-de-france#verres-intelligents>

**[6]** Les cristaux liquides - « Un point sur... »

<http://www.mediachimie.org/ressource/les-cristaux-liquides-%E2%80%93-%C2%AB-un-point-sur%E2%80%A6-%C2%BB>

**[7]** TiO<sub>2</sub> l'oxyde de titane (produit du jour de la SCF)

<http://www.mediachimie.org/ressource/produits-du-jour-de-la-soci%C3%A9t%C3%A9-chimique-de-france#dioxyde-de-titane>

**[8]** L'intelligence du verre (vidéo)

<http://www.mediachimie.org/ressource/lintelligence-du-verre>

**Jean-Claude Bernier**, professeur émérite de l'Université de Strasbourg, ancien directeur scientifique des sciences chimiques du CNRS

**Noël Baffier**, professeur honoraire d'université, ancien directeur des Études de l'École d'Ingénieurs de Chimie Paristech

**Emmanuel Durrocher**, professeur de physique chimie, formateur dans l'académie de Créteil

**Grégory Syoën**, professeur agrégé, chef de projet Mediachimie-Fondation de la maison de la chimie