

BIBLIOTHÈQUE SCIENTIFIQUE BELGE
SECTION TECHNIQUE



La
Vie du Verre

PAR

Ad. Lecrenier et **P. Gilard**

Docteur en Sciences
Directeur Technique
des Cristalleries du Val St-Lambert

Ingénieur Civil des Mines A. I. Ig.
Adjoint à la Direction Technique
des Cristalleries du Val St-Lambert



PARIS

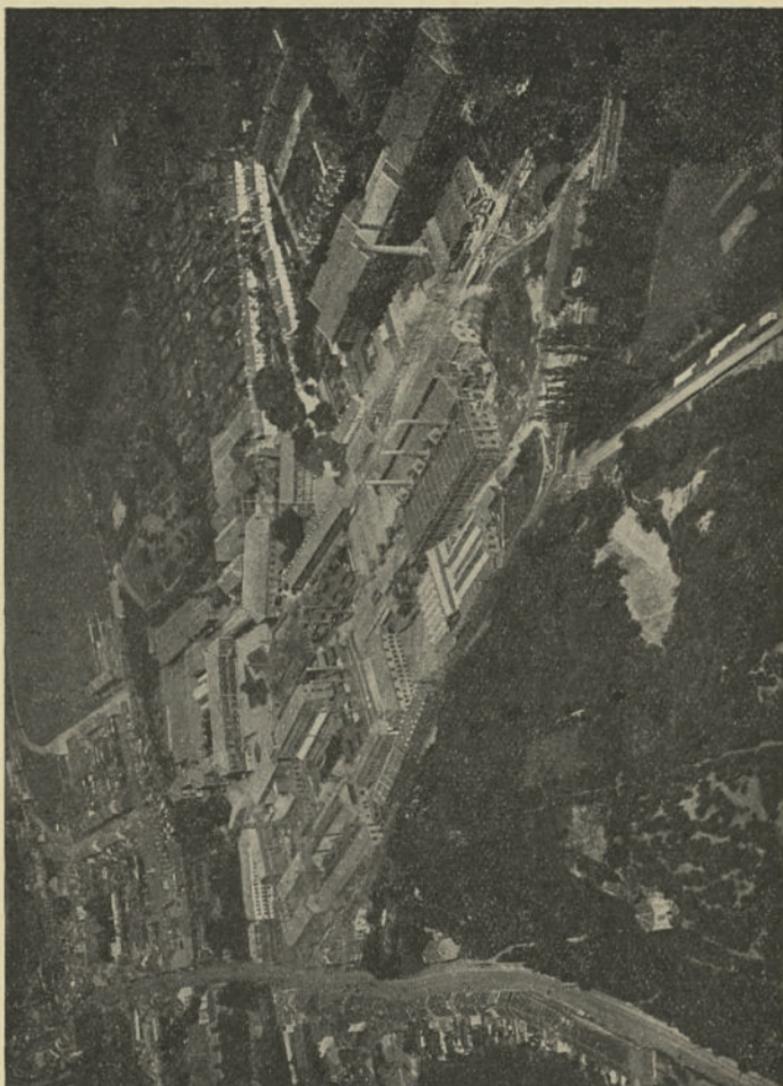


92, RUE BONAPARTE (VI)

1930



La Vie du Verre



Vue en avion des Cristalleries du Val Saint-Lambert

BIBLIOTHÈQUE SCIENTIFIQUE BELGE
SECTION TECHNIQUE

La
Vie du Verre

PAR

Ad. Lecrenier et **P. Gilard**

Docteur en Sciences
Directeur Technique
des Cristalleries du Val St-Lambert

Ingénieur Civil des Mines A. I. Lg.
Adjoint à la Direction Technique
des Cristalleries du Val St-Lambert

PARIS



92, RUE BONAPARTE (VI)

1930

BIBLIOTHEQUE CENTRALE DES SCIENCES

1900

UNIVERSITE DE LILLE
1900

*A Monsieur Marcel de Fraipont,
Directeur général
des Cristalleries du Val Saint-Lambert.*

Jacques-Louis Lagrange
Mémoire sur le calcul différentiel
des fractions continues

Avant-propos

En rédigeant ce petit livre, notre intention n'a pas été d'écrire un traité de Verrerie.

Nous aurions dû, pour cela, adopter un tout autre plan et développer bien des points que nous n'avons fait que signaler.

Le verre est depuis longtemps une matière très répandue dont on apprécie l'utilité dans tous les domaines de l'Economie. On ne le connaît, cependant, en général, qu'assez superficiellement et peu, hormis les spécialistes, se doutent des difficultés qu'on éprouve à le fabriquer et des énigmes, qu'au point de vue scientifique, il présente encore.

Nombreux sont toutefois les savants qui en ces dernières années surtout — en France, en Angleterre, en Allemagne, aux Etats-Unis, au Japon — se sont attachés à lui. Ils ont apporté à sa connaissance une contribution importante, leurs travaux forment un ensemble dont se dégagent déjà des résultats généraux d'un grand intérêt. Nous rendons donc ici hommage à leur œuvre.

Notre but a été modeste. Nous avons voulu faire mieux connaître le verre — matière intéressante entre toutes, qui, loin d'être un corps inerte tel qu'il le paraît de prime abord, est au contraire doué d'une vie latente qui se manifeste dans de multiples circonstances et qui, à l'image des êtres animés, naît, souffre et meurt.

CHAPITRE PREMIER

Sur les états physiques de la matière solide ¹

Dans l'admirable livre qu'il a écrit *A la Gloire de la Terre*, Pierre TERMIER consacre quelques pages aux grandes énigmes de la Géologie. Il répète volontiers cette réflexion si juste, qu'il n'est pas de science qui ne soit énigmatique : « Toutes sont des jardins d'énigmes. On s'y promène à l'ombre des mystères et chaque fleur que l'on y cueille est un mystère nouveau ».

Au moment d'écrire ces pages que nous consacrons à la vie du Verre, nous méditons cette vérité, en savourant l'image qui la traduit, qui concrétise de saisissante façon nos journalières réflexions.

Bien que connu depuis une très haute antiquité, mêlé à l'évolution des civilisations, répandu dans tous les domaines, dans celui de la Science comme dans celui de l'Economie Générale où il est devenu un élément d'utilité ou de confort, le Verre, aujourd'hui encore, reste pour nous mystérieux.

L'homme, sans le connaître au fond, se l'est asservi et il s'est prêté de bonne grâce à ses exigences. Il l'a protégé contre les intempéries, lui a fait découvrir des mondes infiniment grands et infiniment petits ; il l'a aidé dans son industrie ; il a, par ses mille reflets et le jeu de ses robes

¹ Cf. Ch. MAURAIN, *Les Etats Physiques de la Matière*.

variées de chatoyantes couleurs, agrémenté sa table.

L'on exploite à merveille les remarquables propriétés du Verre et cependant l'on ne connaît pas sa nature intime. La Science, elle-même, n'est pas parvenue encore à la doter d'une définition précise.

Les caractéristiques qu'il présente et que l'on retrouve dans une série d'autres corps, l'ont porté à la dignité de prototype d'une importante famille à laquelle il a donné son nom et dont les membres, suivant en cela leur maître, restent pour nous énigmatiques.

Tous les corps que l'on rencontre dans la nature peuvent, on le sait, se classer en deux grandes catégories : les corps cristallins et les corps amorphes. Ils se distinguent les uns des autres par une différence profonde : dans les premiers, la matière est parfaitement organisée ; dans les seconds, au contraire, elle est à l'état d'inorganisation complète. Les cristaux sont des édifices moléculaires admirablement ordonnés ; les corps amorphes, même dans leurs éléments les plus petits accessibles à l'observation, ne révèlent aucune trace d'ordonnance moléculaire. Et l'on ne saurait mieux rapporter la différence qui existe entre un cristal et un corps amorphe, qu'à celle qui existe entre un solide et un liquide ou un gaz : le premier a une forme propre et occupe une portion bien déterminée de l'espace ; les seconds n'ont pas de forme propre, ils épousent celle des récipients qui les contiennent et, abandonnés à eux-mêmes, tendent à s'épandre dans le milieu environnant. Cette manière d'être différente est la conséquence directe de la constitution moléculaire : dans les liquides

comme dans les gaz, les molécules sont en perpétuel mouvement. L'agitation interne dont ces corps sont le siège est, on le conçoit, incompatible avec l'arrangement moléculaire qui est l'apanage du milieu cristallin, forme idéale, sinon la seule de la matière solide.

Pour nous faire une idée plus ou moins nette de l'état vitreux de la matière, pour nous rendre compte des caractéristiques qu'il présente, nous ferons dans le monde des cristaux, puis dans celui des corps amorphes, une courte incursion. Sur notre chemin nous rencontrerons le Verre et il nous apparaîtra avec des propriétés qui lui sont propres et qui nous permettront, non de le définir, mais tout au moins de le caractériser.

L'une des propriétés les plus marquantes des corps solides est sans aucun doute la discontinuité que subit l'ascension de la température lors de l'échauffement. Sous l'action d'une chaleur suffisante, beaucoup de corps solides passent à l'état liquide. C'est le phénomène bien connu de la fusion. La température à laquelle se produit le changement d'état a reçu le nom de « point de fusion ».

Lorsqu'un apport de chaleur est fourni à un corps solide, sa température s'élève jusqu'au point de fusion ; elle reste constante tant que s'effectue le passage de l'état solide à l'état liquide. Cette transformation d'un état dans un autre ne s'effectue donc pas brusquement. Elle dure un certain temps, fonction de la quantité de substance traitée et de la vitesse d'échauffement. Elle nécessite un quantum bien déterminé de chaleur et si l'on trace la courbe d'échauffement du corps, l'absorption

calorifique se marque par un palier bien défini.

Le phénomène est réversible et quand un liquide passe à l'état solide, le changement d'état se marque par un dégagement de chaleur quantitativement égal à l'absorption à l'échauffement.

La marche variable du changement de température observable lors de l'échauffement d'un corps a conduit TAMMANN à penser que les cristaux seuls sont des corps solides car seuls, ils présentent une discontinuité à l'échauffement.

Les liquides et les gaz peuvent se transformer l'un dans l'autre par une transformation continue, mais jamais jusqu'ici on n'a observé un passage continu de l'état liquide à l'état cristallin. Il est possible, en refroidissant avec précaution un liquide, de l'amener en dessous de son point de solidification sans que sa solidification se produise : on dit alors qu'il est surfondu. Avec certains corps, la surfusion est possible à un degré élevé, jusqu'à l'obtention même d'un état apparemment solide. Le liquide initial était amorphe ; le produit final apparemment solide l'est aussi et la transformation du liquide en ce corps amorphe s'est opérée sans discontinuité. Aussi, TAMMANN considère-t-il tous les corps amorphes comme des liquides surfondus.

Il estime que seuls les cristaux sont réellement des corps solides, qu'ils sont en somme l'état normal de la matière solide.

Etat cristallin

Celle-ci, dans certaines conditions, est susceptible de prendre la forme de polyèdres réguliers et la régularité de forme qu'elle présente a conduit

à penser que les molécules constituanes sont rangées suivant une loi déterminée.

Cette conception, fruit des réflexions profondes de l'abbé HAÛY, lui permit d'établir les liens qui unissent les formes cristallines et de les faire dériver toutes d'un petit nombre de types fondamentaux.

La théorie d'HAÛY fut complétée par BRAVAIS qui précisa le mode d'arrangement dans les cristaux en créant la théorie des « réseaux », d'après laquelle les molécules, à l'intérieur du cristal, forment un assemblage qui possède la symétrie holoédrique du système cristallin correspondant, c'est-à-dire pour lequel la symétrie de la molécule s'accorde entièrement avec la forme géométrique, de sorte que toute modification portant sur une partie quelconque du cristal se reporte sur toutes les parties géométriquement identiques. Cette conception qui permet d'expliquer l'obtention des formes secondaires des cristaux et leurs relations avec les faces principales, substitue en somme le problème de la structure intime à celui des formes extérieures et conduit à ce fait capital, que le cristal est un milieu physique qui a son architecture propre, avec toutes les propriétés qui en sont la conséquence.

BRAVAIS figurait le milieu cristallin en soumettant une molécule au système de translations qui se déduisent par répétition indéfinie de trois translations initiales non contenues dans un même plan. Dans ce milieu, toutes les molécules sont donc parallèles entre elles.

Pour expliquer certains faits, MALLARD et plus tard WALLERAND, ont associé à l'assemblage réti-

culaire de BRAVAIS des molécules sans symétrie ou à symétrie plus complète ou moins complète que celle de l'assemblage. Enfin, la conception primitive de BRAVAIS fut généralisée encore par les idées de FEDEROW, SOHNEKE et SCHOENFLIES d'après lesquelles les molécules ne doivent plus nécessairement être parallèles les unes aux autres mais distribuées de façon que chacune d'elles joue le même rôle dans l'édifice, de sorte qu'il soit possible de placer une molécule sur une autre en superposant l'édifice à lui-même.

Autrement dit, chaque point de l'édifice doit être entouré de la même manière par l'ensemble de tous les autres.

La régularité dans l'arrangement des molécules est précieuse pour le physicien car, le fait se conçoit, les propriétés sont fonction de cet arrangement. La cohésion, par exemple, n'est pas la même dans toutes les directions ; les cristaux ne se laissent pas fendre suivant les différents plans, avec la même facilité. Certains plans, dits de clivage, sont sous ce rapport privilégiés. Il en est de même pour les autres propriétés, la conductibilité électrique et la conductibilité calorifique, par exemple. Mais de tous les phénomènes dépendant de l'arrangement intime des cristaux, les plus intéressants sont ceux que provoque le milieu sur la lumière : phénomènes de biréfringence et de polarisation chromatique, qui non seulement permettent d'identifier un milieu cristallin, mais aussi de distinguer les uns des autres les corps cristallisés.

La propriété capitale qui caractérise un cristal est son anisotropie, c'est-à-dire la variation des propriétés avec la direction que l'on considère :

deux directions distinctes jouissent de propriétés différentes ; l'élasticité, les vitesses de propagation de la chaleur, de la lumière, de l'électricité n'y sont pas les mêmes. Un cristal est en somme un corps solide, homogène et anisotrope.

L'expérience a permis de définir, dans les cristaux, l'existence de directions et de plans privilégiés et de les classer en sept catégories nommées systèmes cristallins.

Au point de vue optique, on note aussi des directions privilégiées qui ont reçu le nom d'axes optiques et suivant lesquelles un rayon lumineux ne subit pas le phénomène, commun à tous les milieux anisotropes, les cristaux cubiques exceptés, de la double réfraction.

La présence des axes optiques, leur angle d'écartement contribuent de façon puissante à la caractérisation des divers individus.

Notre connaissance de la structure cristalline paraît aujourd'hui complète et il ne semble pas que des progrès notoires s'accompliront encore dans ce domaine.

Il n'en est pas de même en ce qui concerne les corps amorphes qui eux sont encore bien peu connus.

Etat amorphe

Nous avons, au début de ce chapitre, présenté l'état amorphe comme l'antithèse de l'état cristallin et nous l'avons caractérisé par une absence complète d'ordonnance des molécules constituantes.

L'emplacement à l'intérieur du corps, des particules qui le forment, est l'effet du hasard ; aussi

la caractéristique des corps amorphes est-elle leur isotropie : leurs propriétés sont identiques quelle que soit la direction que l'on considère en leur sein ; il n'y a pas de directions privilégiées. Ainsi, ils n'exercent aucune action spéciale sur la lumière qui les traverse et l'étude optique n'est d'aucun secours pour leur connaissance.

Nous avons vu qu'ils ne possèdent pas de point de fusion et qu'on peut les considérer comme des liquides surfondus. Il arrive que, sans se solidifier, au sens physique du mot, ils acquièrent, à mesure du refroidissement, une viscosité de plus en plus grande et finissent par se comporter comme de véritables solides sans qu'il soit possible de préciser le moment où ils cessent d'être liquides. Aucune discontinuité dans la courbe de refroidissement ne caractérise le passage de l'état fluide à l'état rigide. Le refroidissement n'a en rien modifié l'état moléculaire de la masse : l'agitation moléculaire initiale s'est progressivement atténuée avec l'abaissement de la température ; les molécules, par suite de l'accroissement de viscosité, ont fini par être complètement immobilisées, sans pour cela s'ordonner d'aucune manière. Il existe donc, entre le corps apparemment solide ainsi obtenu et le milieu cristallin, une différence capitale.

Les solides ainsi réalisés ont reçu le nom générique de verres. Leurs molécules constituantes n'ont plus la mobilité qu'elles avaient dans la masse fondue primitive mais elles restent orientées au hasard et distribuées de façon quelconque.

Aussi les verres comme les liquides sont-ils monoréfringents : ils n'exercent aucune action sur la lumière polarisée. Dans certaines conditions,

toutefois, ils peuvent devenir biréfringents et se comporter comme des cristaux : c'est le cas, par exemple, lorsqu'ils sont soumis à des efforts mécaniques, lorsqu'ils sont, brusquement ou non, uniformément refroidis, etc. ; examinés alors au microscope polarisant — appareil utilisé pour l'étude optique des corps — ils montrent, placés entre nicols croisés, des teintes de polarisation chromatique.

Mais ces phénomènes produits par une cause extérieure sont accidentels et disparaissent avec la cause qui les provoque.

Les propriétés des corps amorphes varient pratiquement d'une façon continue avec la température ; nous avons vu que leur rigidité diminue progressivement avec elle et que c'est en passant par tous les degrés de l'état pâteux qu'ils deviennent des liquides de plus en plus fluides. La continuité des propriétés dans l'état amorphe comme dans l'état liquide est aujourd'hui généralement admise.

Toutefois, depuis quelques années, d'importantes contributions ont été apportées à l'établissement du fait d'une anomalie dans les propriétés des corps vitreux. Elles se rapportent à l'existence de manifestations thermiques se produisant à un moment donné de l'échauffement des corps, à la présence d'anomalies dans leur dilatation, à l'existence de variations dans l'indice de réfraction, dans la densité, etc.

Signalée dans l'étude des verres, la question d'une discontinuité certaine, apparente entre l'état amorphe et l'état fluide, a été généralisée récemment par les remarquables travaux de M. Michel

SAMSOEN qui établit l'existence d'une transformation dans tous les corps à l'état vitreux, transformation qui est caractérisée par une discontinuité dans toutes les propriétés physiques et à partir de laquelle seulement, l'état amorphe, sous l'influence de la chaleur, passe à l'état fluide d'une façon continue, en même temps que toutes les propriétés varient avec la température sans le moindre saut brusque.

D'après M. SAMSOEN¹, l'immobilité des molécules, généralement obtenue par la cristallisation, pourrait être acquise par un certain degré de viscosité qui caractériserait la température de transformation.

Pour les températures inférieures à celle-ci, on aurait un véritable état solide amorphe; les molécules seraient immobilisées les unes par rapport aux autres, ce qui conduirait aux propriétés mécaniques des solides, mais seraient disposées les unes par rapport aux autres uniquement suivant des lois de probabilité, ce qui amènerait à l'isotropie.

Nous ne nous étendrons pas davantage ici sur ces différents points: nous y reviendrons dans notre étude des propriétés et de la constitution intime du verre.

Nous remarquerons cependant que les découvertes récentes sur les états physiques de la matière rendent difficile de formuler une définition rigoureuse pour caractériser un état donné.

¹ M. SAMSOEN, *Contribution à l'Etude de l'Etat Vitreux et de la Dilatation des Verres.*

Etat mésomorphe

La découverte et l'étude des cristaux liquides — qui constituent un stade intermédiaire entre la matière cristalline et la matière amorphe auquel on a donné le nom d' « état mésomorphe » — montrent la nécessité d'étendre la définition de l'état cristallin dont toutes les propriétés plaident en faveur d'un édifice rigide, formé d'un empilage régulier de particules.

On sait que les cristaux liquides, qui se répartissent en deux groupes selon leur fluidité (les uns ont la fluidité de l'eau, les autres, celle de la cire molle), représentent une étape intermédiaire sur la route qui mène du désordre des liquides à l'ordre des cristaux¹.

Lorsqu'on fond certains cristaux de corps organiques, on remarque qu'entre les cristaux solides primitifs et le liquide résultant de leur fusion, s'intercale une phase trouble ayant un domaine de stabilité déterminé.

Cette phase trouble est une agglomération de petits cristaux mous ou liquides de différentes grosseurs, serrés les uns contre les autres, de forme et d'orientation quelconques, qui peut-être se déforment constamment mais ne se réunissent pas en gros cristaux.

Les corps mésomorphes se rapprochent des cristaux par une très forte biréfringence ; ils s'en éloignent et se rapprochent de la matière amorphe

¹ *La Science Moderne*, juillet 1929. BOUTARIC : *L'Etat mésomorphe*.

par l'absence de propriétés variant d'une manière discontinue avec la direction.

Ils se classent en deux catégories différant entre elles par leur structure et leur domaine de stabilité : on distingue le type smectique et le type nématique. Le premier est constitué par des molécules dissymétriques, rangées parallèlement les unes aux autres, disposées sur des plans parallèles équidistants ; dans le second, les molécules sont dissymétriques, tendent à s'orienter parallèlement les unes aux autres mais ne sont plus disposées dans des plans parallèles équidistants.

La connaissance de l'état mésomorphe élargit considérablement nos conceptions sur la matière. La notion de cristal, telle qu'elle a été présentée, doit être étendue et ne doit pas être limitée par une définition concise et rigoureuse. Il faut admettre que les caractéristiques des cristaux solides peuvent plus ou moins s'atténuer et il semble qu'on puisse obtenir tous les intermédiaires entre l'état cristallin — caractérisé par des propriétés vectorielles discontinues régies par la loi d'HAÛY — et l'état amorphe — caractérisé par l'isotropie, — le cristal n'étant peut-être au fond que le résultat d'une agglomération de molécules sous l'influence de forces attractives et orientantes.

CHAPITRE II

Les ancêtres du Verre

Les choses, comme les hommes, ont parfois leur légende, émanation inconsciente et souvent naïve de l'imagination des masses populaires.

Le Verre, dont l'origine est très ancienne et dont maints emplois sont depuis si longtemps connus, devait avoir la sienne.

Sa transparence, son éclat, ses colorations devaient frapper les esprits avides de tout connaître et de tout expliquer. Les historiens du monde antique se devaient de rassembler les dires et de les transmettre à la postérité.

Et l'on apprend par eux que le Verre naquit en Phénicie, sur les rives du Belus «et l'on raconte — c'est Pline qui parle — que des marchands de nitre y ayant relâché préparaient, dispersés sur le rivage, leurs repas. Ne trouvant pas de pierres pour exhausser leurs marmites, ils employèrent à cet effet des pains de nitre de leur cargaison : ce nitre, soumis à l'action du feu, donna, avec le sable de la rive, des coulées transparentes d'une liqueur inconnue ».

Le Verre était né. Produit merveilleux du feu, il attira l'attention des peuples. Les Assyriens, les Mèdes, les Perses le travaillèrent. L'art de la verrerie fut à l'honneur en Egypte, berceau d'une des civilisations les plus étonnantes du monde. Les hypogées égyptiens avec leur enchevêtrement

de pâtes vitreuses de diverses couleurs sont des témoins d'une fabrication savante.

Le Verre orna le trône des rois. Il eut son épopée magnifique, grandiose : on la retrouve écrite dans toute l'antiquité par des œuvres variées, écrite aussi dans les vitraux des moyenâgeuses cathédrales, écrite encore et combien superbement par les verriers de Vénétie dont les créations artistiques, bijoux des musées, font l'admiration du monde.

Et cette épopée se poursuit et se marque de nos jours par des productions de toutes natures dont l'avenir chantera l'utilité ou la beauté.

Il n'est pas dans nos intentions de discuter la légende ni de faire l'histoire du Verre. La légende que nous avons rapportée — étant donnée la haute température nécessaire à la fusion du verre à partir de ses constituants — est invraisemblable et nous sommes tentés de rechercher l'origine du verre, soit dans les glaçures qui sous l'action du feu finissaient par recouvrir les récipients en poterie depuis toujours utilisés, soit dans la préparation des métaux qui, on le sait, est accompagnée de la formation d'une scorie vitreuse. Les légendes toutefois ne s'établissent pas sans cause réelle. La civilisation phénicienne est l'une des plus anciennes et la conclusion logique qui s'impose est que la connaissance du verre, comme l'art de le façonner sont à l'origine même de la civilisation.

Quant à l'histoire, elle est surtout utile par les enseignements qu'elle donne et les leçons qu'on peut en tirer.

Celle du Verre est au premier point éducative. Elle nous apprend que les Anciens avaient poussé

à un degré avancé l'art de fabriquer le verre, puisqu'ils connaissaient le verre clair et une gamme riche et variée de verres colorés. Certaines de leurs recettes peuvent nous paraître naïves, comme par exemple, de mélanger au verre de l'« aimant ». Mais comme le remarque M. P. FRICK, sous cette naïveté se cache peut-être une idée géniale. Ainsi que nous le verrons, on élimine les bulles gazeuses dans la masse en fusion par l'adjonction d'affinants. Les Anciens n'ont-ils pas voulu, eux, les éviter en essayant d'agrèger mutuellement, par un moyen physique, les molécules du verre fluide et, frappés de l'action de l'aimant sur la limaille de fer, n'ont-ils pas été conduits à en éprouver l'application au verre fondu ?

Ils savaient l'art de le travailler puisqu'ils ont connu le verre creux, les perles, la vitre et même la glace coulée dont l'industrie moderne revendique la paternité. Ils ont connu le verre soufflé au moyen de la canne comme en font foi les hypogées de BENI-HASSAM, où certains voient cependant des scènes se rapportant à l'industrie des métaux, le verre moulé, la peinture et la dorure sur verre.

Et leurs verres jouissaient de propriétés remarquables puisque, sans s'altérer, sans se ternir même, maints chefs-d'œuvre ont résisté à l'action débilante des siècles.

Quelle que soit son origine, le Verre se présente donc à nous avec un passé glorieux. Cette origine même, n'est-elle pas plus ancienne qu'on ne le croit ordinairement ? Nous le pensons fermement et pour anoblir encore cette matière si noble déjà, nous ferons remonter des ancêtres à l'origine même

du monde ! Ne les rencontrons-nous pas, en effet, comme constituants primitifs de la croûte terrestre ? Ne les voyons-nous pas assister aux mille convulsions qui ont présidé à la consolidation de notre globe ? Et même plus, le magma originel n'était-il pas un verre fondu ?

La question de l'origine des mondes, et en particulier de notre planète qui cependant n'est qu'un point infime de l'Univers, est encore fort controversée, bien que l'on admette en général que la terre, comme le soleil du reste et les autres planètes ses consœurs, aurait, à une époque très reculée, fait partie d'une nébuleuse, masse imposante de vapeurs complètement homogène, analogue à celles dont on constate la présence, un peu partout, dans l'espace interstellaire et qui, sur le sombre du firmament, apparaissent comme de vastes taches laiteuses, avec dans leur masse des points plus brillants, des noyaux, centres de condensation autour desquels s'accumule la matière nébuleuse en y devenant plus dense. Ce sont ces centres de condensation qui sont l'origine des étoiles, du soleil, des planètes, mondes identiques qui ne se distinguent vraisemblablement les uns des autres que par le stade plus ou moins avancé de leur refroidissement.

Mais comment se produisent ces centres de condensation ?

Longtemps, à la suite de LAPLACE dont l'hypothèse est encore aujourd'hui couramment admise, l'on a adopté l'idée d'une masse gazeuse énorme à une température considérable cédant graduellement une partie de sa chaleur aux régions plus que glacées des espaces interplanétaires.

Sous l'effet de ce refroidissement continu, au bout d'un temps dont rien ne permet de préjuger la durée, la masse serait passée à l'état liquide, diminuant ainsi considérablement de volume, subissant en somme une contraction qui aurait suffi à augmenter la densité de la partie centrale.

Actuellement, à la suite de la découverte par ARRHÉNIUS, et de la mesure par LEBEDEFF de la « pression de radiation » en vertu de laquelle les astres brillants — soleils ou étoiles — peuvent chasser loin d'eux dans le ciel des « poussières cosmiques », particules très petites de matière qui remplissent l'espace interastral, on a tendance à croire que les nébuleuses sont primitivement constituées par des gaz dans un état de raréfaction extrême, qui captent au passage les poussières cosmiques chassées loin des soleils par la pression de radiation.

Par le fait de l'extrême raréfaction des gaz constituants, la température de la nébuleuse primitive doit être basse — 200° sous zéro peut-être — et c'est précisément, comme l'écrit M. BERGET, la notion de cette basse température initiale de la nébuleuse qui constitue la modification essentielle que la science moderne a dû apporter, conformément aux conquêtes de la nouvelle physique, à la théorie cosmogonique de LAPLACE qui partait, au contraire, de la nébuleuse à haute température.

Mais quelle que soit la théorie à laquelle on se rallie, il est scientifiquement acquis que les soleils et les planètes procèdent des nébuleuses par condensation de la matière qui les constitue.

Au cours du temps, le magma primitif a été le siège d'une série de différenciations dont le méca-

nisme nous est inconnu et, au lieu d'un globe homogène comme celui que l'on produirait par fusion et refroidissement de matières analogues, on voit la terre formée de roches d'aspects infiniment variés.

Les terrains sédimentaires les plus anciens reposent sur des roches cristallisées, granit, porphyre, serpentines qui semblent former la majeure partie de l'épaisseur de la croûte solide du globe.

A mesure qu'on cherche à l'approfondir de façon plus précise, l'origine de ces roches devient plus mystérieuse.

On y a vu d'abord la croûte primitive provenant de la solidification du magma fondu originel et ce serait sa désagrégation ultérieure qui aurait donné naissance aux formations sédimentaires.

On admet plus généralement aujourd'hui qu'elles sont elles-mêmes des formations sédimentaires profondément transformées par métamorphisme, c'est-à-dire modifiées sous l'influence de la température, de la pression ou d'actions de contact.

On ne connaîtrait aucune roche provenant du magma primitif, ces roches se trouvant à des profondeurs non encore explorées aujourd'hui. Mais nous pouvons penser qu'elles se sont solidifiées, du moins dans une mesure plus ou moins étendue, comme se solidifient les mélanges de constituants analogues, c'est-à-dire à l'état vitreux.

Des raisons très plausibles nous portent à le croire. Il nous est même difficile d'admettre qu'il eût pu en être autrement.

Ainsi qu'il résulte des remarquables travaux de VERNADSKI, la silice est le constituant principal des

roches formant l'écorce terrestre où elle entre à concurrence de 58 %.

Elle forme avec l'alumine, le fer, la magnésie, etc., les multiples composés que l'on retrouve comme constituants du globe.

Or, l'une des particularités les plus intéressantes de la silice est de pouvoir, sans aucune difficulté, être conservée en surfusion à toutes températures et de garder ainsi l'état amorphe jusqu'au moment où elle paraît devenir complètement solide.

Cette propriété, ses composés, du moins la plupart d'entre eux, la possèdent également : les silicates — comme la silice — conservent très aisément l'état amorphe solide, c'est-à-dire l'état vitreux, et c'est ainsi que nous retrouvons le Verre à l'origine du monde, car lui non plus n'est en général — comme nous le verrons — qu'un silicate qui garde jalousement les traditions de sa famille.

La tendance que possèdent les mélanges de silice et de bases à rester à l'état vitreux varie avec la proportion relative des corps en présence et elle est — cela se conçoit — d'autant plus accentuée que la proportion de bases est plus faible, la silice marquant alors davantage son influence.

Cette tendance qui existe dans la silice et ses combinaisons se retrouve plus manifeste encore dans les mélanges que tous ces corps sont susceptibles de former entre eux.

Ce sont précisément des mélanges de ce genre qui, d'après les hypothèses admises, se sont solidifiés lors de la naissance de la terre. La nature chimique des corps les premiers consolidés à la surface du globe nous porte ainsi à croire que la

solidification a pu, dans une large mesure, s'opérer à l'état vitreux.

Mais les conditions du refroidissement ont sur la marche du phénomène une importance primordiale. La viscosité des masses fondues, elle aussi, joue un rôle capital en ce sens que par le refroidissement, certains magmas fondus ne voient leur fluidité diminuer que peu et conservent une fluidité qui se prête à la cristallisation, tandis que d'autres, au contraire, se figent très rapidement. Leurs molécules sont presque instantanément immobilisées et la cristallisation alors, ou ne peut se produire ou ne peut progresser.

Il serait donc osé de conclure sans avoir quelque peu précisé les choses et cet examen est bien spéculatif.

Nous devons pour l'aborder planer dans l'hypothèse et faire vagabonder notre imagination.

Tel l'intrépide voyageur dont WELLS a conté la merveilleuse histoire, nous enfourcherons la « machine à explorer le temps ». Nous remonterons le cours des siècles, de milliers de siècles, de centaines de milliers de siècles jusqu'à arriver à la formation de notre globe. Que contemplerons-nous alors ? Sera-ce la nébuleuse à température énorme telle que l'a conçue LAPLACE ? Sera-ce la masse froide des gaz raréfiés d'ARRHÉNIUS captant les poussières cosmiques électrisées qui finissent par se rassembler, accumulant des quantités croissantes d'électricité et voyant sa tension s'élever progressivement et devenir suffisante pour s'illuminer tout entière, telle la décharge d'un tube de CROOKES ? Puis, saisissant au passage un fragment d'astre mort, s'accumuler autour de lui et se con-

denser avec augmentation de la pression au centre, laquelle devient formidable, et par le fait de la condensation s'échauffe fortement ?

Quoi qu'il en soit, en suivant dans le temps la marche des choses, nous voyons une importante masse gazeuse incandescente gravitant autour du soleil et cédant au milieu où elle se meut une partie de sa chaleur et par suite se contractant, puis passant partiellement à l'état pâteux en diminuant considérablement de volume. Nous voyons la surface incandescente sur laquelle nage de la matière concrétionnée, tels des îlots de scorie et la masse entière est enveloppée d'une lourde atmosphère.

Et le refroidissement continue, provoquant de mystérieuses convulsions ; des îlots nouveaux de matière concrétionnée se forment qui finissent par se souder comme se soudent entre eux les blocs de glace de nos mers polaires pour former les banquises ; ils finissent par recouvrir la surface comme d'un voile sombre.

La masse gazeuse ambiante exerce sur la croûte formée une pression considérable que d'aucuns ont évaluée à 320 atmosphères. A un moment donné, une partie de cette atmosphère se condense brusquement et la pression tombe à 194 atmosphères — pression critique, — la température s'abaissant elle-même à 360° — température critique. Et le refroidissement continue... L'eau peut se précipiter sur le globe formé. Elle le fait en déluges qui se succèdent. Des pluies torrentielles tombent sur la croûte terrestre, se volatilisent à son contact pour retomber à nouveau. Et les évaporations, les précipitations, les condensations se suivent jusqu'à ce

que la pression soit tombée à une atmosphère et que la température se soit suffisamment abaissée pour permettre à l'eau de rester à l'état liquide à la surface du globe. Ainsi se sont formés le « sal » d'Edouard SUESS, l'ensemble des roches légères contenant surtout les combinaisons oxygénées du silicium et l'alumine. Il recouvre le sima moins riche certes en silicium et en aluminium mais contenant surtout du fer et du magnésium, solidifié sur une faible épaisseur seulement.

Il ne nous est pas possible de préjuger même approximativement de la durée des phénomènes de consolidation du globe. Il est à présumer que la solidification dut être lente. Mais il importe de ne pas perdre de vue que tous les changements d'états physiques dont il vient d'être question se faisaient en soutirant à la masse visqueuse d'énormes quantités de chaleur, et il n'est pas douteux que la succession des précipitations et des volatilisations hâta singulièrement le refroidissement de la partie superficielle.

Le premier déluge surtout, qui accompagna la chute de pression de 320 à 194 atmosphères, dut être très brusque et quelle que fut la température de la masse précipitée, la volatilisation provoquée au contact de la terre incandescente dut produire un refroidissement très marqué, de nature à figer momentanément tout au moins la couche superficielle et par l'immobilisation relativement accentuée des molécules, à paralyser (sinon à entraver) la tendance à la cristallisation.

En associant cette circonstance au fait que la couche extérieure contenait essentiellement de la silice et des silicates qui ont une tendance marquée

à rester en surfusion et qu'il est même difficile souvent de faire cristalliser, nous sommes enclins à admettre la formation d'une croûte vitreuse.

Notre opinion n'a du reste rien d'absolu et nous ne nous faisons aucune illusion sur la multiplicité et la complexité des problèmes à résoudre pour éclaircir et préciser le processus de la solidification. Nombreux sont, en effet, les facteurs qui interfèrent dans le phénomène : variations de température et de pression, surfusion, pouvoir et vitesse de cristallisation, modifications chimiques, dissociations, etc., bref un ensemble de conditions dont il est bien difficile de déduire la résultante.

Ajoutons qu'il est aussi assez difficile de se repérer en se rapportant à une comparaison avec la façon de se comporter des masses magmatiques qui s'épandent actuellement sur le flanc des montagnes lors des éruptions volcaniques, car les conditions dans lesquelles on se trouve ne sont pas comparables. Au reste, l'état vitreux pour lequel la nature semble avoir quelque répugnance peut n'être pas général, et même dans les roches classées aujourd'hui comme vitreuses, les vitrophyres, les pechsteins ou rétinites, les liparites et les perlites, on rencontre toujours sous forme de microlithes et de cristallites, des germes de cristallisation qui ont pris naissance, soit pendant la solidification, soit ultérieurement sous des influences extérieures.

Il en est de même avec les obsidiennes qui sont de véritables verres et représentent le type le plus parfait des roches vitreuses.

Selon la composition du magma pâteux et les conditions dans lesquelles il se trouve, des cristaux peuvent se former en cours de solidification.

Il peut s'en former aussi par maintien de la masse dans un intervalle de température favorable au développement des germes. La masse vitreuse passe alors progressivement à l'état cristallin : il y a dévitrification.

Bien que l'opinion se rallie en général à la première hypothèse, nous sommes portés à admettre que la seconde manière de voir correspond aux cas les plus fréquents. La dévitrification se produit, en effet, très couramment par l'action continue de la chaleur pendant un temps suffisamment prolongé. Nous avons vu que, en dehors de la pellicule superficielle plus ou moins rapidement figée par les échanges de chaleur lors des précipitations liquides, la masse pâteuse a dû se refroidir très lentement. Le verre originel a par suite été soumis pendant un temps très long à l'action de la chaleur provenant du bain sous-jacent. Il a donc pu dévitrifier comme se dévitrifient par un trop long refroidissement les parties internes des coulées de lave dont la surface s'est brusquement figée à l'état vitreux au contact de l'air ambiant.

Quoi qu'il en soit, il est certain que le Verre a consolidé le monde. Non pas certes le verre limpide et transparent tels que nous sommes habitués à le contempler, mais le verre au sens physique du mot. Il n'était pas affiné comme le furent ses aristocrates descendants.

Rude seigneur des temps les plus anciens, il imprima à sa race un caractère dont elle ne s'est jamais départie.

Il ne tarda cependant pas à se dérober. La cristallisation d'abord modifia sa nature intime, l'érosion ensuite le désagrégea et le fit disparaître

en accumulant sur lui une épaisseur croissante de sédiments.

Et les siècles passèrent et se succédèrent.

Peut-être le Verre ne se serait-il jamais révélé à l'homme, si des marchands phéniciens, sur les rives du Belus, n'avaient constaté qu'il peut sans cesse renaître de ses cendres...

CHAPITRE III

La naissance du Verre

Nous nous plaisons parfois à évoquer la naissance du Verre et à nous imaginer quel dut être l'étonnement d'abord, l'émerveillement ensuite de ceux qui, pour la première fois, virent d'un mélange terreux de sable et de nitre, s'écouler une traînée brillante et transparente.

Nous nous plaisons à évoquer la joie de ceux qui, pour la première fois, reconnurent le parti qu'ils pouvaient en tirer et façonnèrent le Verre suivant leur caprice.

Et dans l'admiration des profanes qui parfois visitent nos verreries, nous croyons retrouver un écho de ces ivresses d'un lointain passé.

La naissance du Verre n'est-elle pas, en effet, — et par sa grandeur et par son mystère — digne de nos émerveillements ? Un magicien puissant, un des maîtres du monde y préside : le Feu, qui le fait vivre de la matière inerte, qui l'embellit, qui l'affine et le rend propre à jouer le noble rôle que l'on attend de lui.

Il opère lentement la métamorphose ; peu à peu, sous son influence, les éléments terreux se transforment en le produit limpide apte à prendre les aspects les plus variés.

Une armée de lutins le servent comme un roi et s'agitent autour de lui : les uns, tout de blanc vêtus, vont chercher dans des locaux appropriés

les matières d'où sortira le Verre et les mélangent selon les proportions soigneusement déterminées ; d'autres, à l'aide d'argiles susceptibles de résister aux hautes températures, fabriquent des « creusets », récipients de forme spéciale où seront fondus les mélanges, et les entourent de soins méticuleux ; d'autres encore bâtissent de grands édifices, les « fours », constructions imposantes dans lesquelles s'opèrera la métamorphose, les fours, domaine du feu où s'élaborera le grand œuvre.

Ainsi toujours le Verre est né. Ainsi on le prépare encore aujourd'hui.

Matières Premières

Les matières premières qui entrent dans sa composition sont extrêmement variées et l'on peut, sans grands risques d'erreur, affirmer que l'on y a incorporé la presque totalité des éléments de la classification de MENDELIEFF : l'utilisation de l'un ou l'autre ainsi que les proportions adoptées dépendent de la nature du produit à fabriquer et des qualités que l'on désire lui communiquer.

Il importe de ne pas perdre de vue toutefois, que la verrerie est une industrie et qu'à résultat identique l'emploi de matières courantes et peu coûteuses est toujours préférable.

L'élément fondamental de la grande majorité des verres est la silice — SiO_2 — que l'on introduit dans le mélange, dans la « composition » à fondre, sous forme de sable.

Il est dans la nature des gisements de sable très pur : celui de Fontainebleau a conquis une répu-

tation mondiale. En général cependant, le sable renferme des impuretés, de l'oxyde de fer ou des matières organiques surtout, qui peuvent le rendre impropre à la fabrication du verre. Car, sauf dans des cas assez rares du reste, où la teinte et l'aspect du verre n'ont qu'une importance relative, le sable de verrerie doit être très pur.

Sa teneur en fer ne doit pas dépasser 0,05 %. Pour certaines fabrications sa pureté doit être presque absolue et si l'on ne peut se le procurer tel, il faut le soumettre à un traitement par lévigation ou calcination selon la nature des impuretés qui le souillent.

La grosseur des grains n'est pas non plus sans importance. Les grosses particules entrent plus difficilement en réaction, ne se combinent qu'imparfaitement et se retrouvent finalement dans la masse vitrifiée, constituant les « infondus ». Il s'est montré avantageux de ne pas dépasser 0,5 mm. en grosseur de grains sans toutefois descendre en dessous de 0,2 mm., une trop grande finesse présentant aussi des inconvénients.

Le point de fusion de la silice est très élevé et la silice fondue elle-même ne se prête que dans des conditions toutes spéciales au travail de façonnage.

Pour faciliter la fusion du sable, on lui ajoute des « fondants ». Les plus employés sont les oxydes de sodium et de potassium ; le premier est incorporé à la composition sous forme de carbonate ou de sulfate, le second, en général, sous forme de carbonate anhydre ou hydraté.

Les carbonates utilisés doivent être, et s'achètent du reste absolument purs (99,8 %). Quant au

sulfate de soude, il ne doit pas contenir plus de 0,02 d'oxyde de fer, 0,5 de chlorure de sodium et 1 % d'anhydride sulfurique (SO^3) libre.

Le carbonate et le sulfate de soude ont l'un et l'autre leurs avantages et leurs inconvénients ; leur rôle respectif a été discuté dans une note présentée par l'un de nous au VIII^e Congrès international de chimie pure et appliquée. L'un et l'autre ont, d'une part, des domaines d'emploi bien définis ; d'autre part, des utilisations où ils peuvent se concurrencer.

La silice dans le verre est parfois partiellement remplacée par l'anhydride borique dont une des propriétés importantes est d'augmenter la fusibilité de l'ensemble.

Les verres obtenus à l'aide d'oxydes alcalins et de silice ne résisteraient guère aux actions atmosphériques, ni aux divers agents chimiques. Il importe pour les usages de toutes natures auxquels ils sont destinés, d'augmenter leur résistance à l'altération, de les stabiliser. C'est le rôle que remplissent les oxydes alcalino-terreux (oxydes de magnésium, de calcium, de baryum), l'alumine et l'oxyde de plomb.

Les verres courants du commerce ont en général une composition assez simple et la plupart d'entre eux ne contiennent, comme éléments principaux, que de la silice, de la chaux, de l'oxyde de sodium ou de potassium et de l'oxyde de plomb.

Si les matières étaient tout à fait pures, le Verre

¹ Ad. LECRENIER : *L'Emploi du Sulfate et du Carbonate de Soude dans la fabrication du verre*. VI^e Congrès International de Chimie pure et appliquée, 1926.

lui-même serait limpide et incolore. Mais il n'en est jamais ainsi. Elles contiennent toujours certaines impuretés — de l'oxyde de fer, par exemple, comme il a été dit déjà — qui sont susceptibles d'altérer souvent en le teintant le produit théorique. Il est nécessaire par suite d'adjoindre — en général à faibles doses, pour ne pas modifier de façon sensible les propriétés du produit fini — des éléments accessoires qui interviennent comme correctifs. Ce sont les « décolorants » : ils servent à faire disparaître la coloration apportée par le fer.

Lorsque la composition du verre est réductrice — formée par exemple de sulfate de sodium et de charbon — c'est le cas souvent, comme nous le verrons pour le verre à vitre — le décolorant le plus efficace est le sélénium employé, soit à l'état élémentaire, soit sous forme de sélénite ou de séléniure de sodium. Son action paraît être additive, la teinte rouge qu'il communique à la masse étant complémentaire de la teinte verte du verre ferreux. La perte de lumière est ainsi très faible et le verre décoloré au sélénium possède un brillant assez accentué. D'après MM. COUSEN et TURNER, qui ont particulièrement étudié ce mode de décoloration, l'emploi du sélénium serait efficace pour des teneurs en fer allant jusqu'à 0,09 %.

L'oxyde de manganèse est aussi très couramment employé, bien qu'au point de vue optique la décoloration qu'il donne soit incomplète et que le verre résultant ait peu d'éclat. Il agit partiellement en faisant passer à l'état ferrique les composés ferreux existant dans le Verre, mais

surtout en communiquant à celui-ci une coloration rose-violacée qui, se superposant à celle due au fer, donne un gris neutre, la coloration donnée à la masse par un des colorants étant absorbée par l'autre. La décoloration est soustractive. Le verre a plutôt un aspect sombre.

L'oxyde de nickel et les sels de néodyme sont parfois aussi utilisés comme décolorants.

Les matières enfournées contiennent souvent des éléments gazeux — c'est le cas du calcaire, du carbonate sodique, du salpêtre — qui se séparent sous l'action de la chaleur et qui, étant donnée la résistance des milieux pâteux où ils prennent naissance, ne s'élimineraient qu'imparfaitement si on ne favorisait leur départ par un certain brassage du bain fondu, que l'on opère en introduisant dans la composition certains corps spéciaux dits « affinants » et dont les principaux sont les nitrates de potassium et de sodium, l'anhydride arsénieux et l'oxyde d'antimoine.

Ces additions en vue de buts divers compliquent évidemment la composition qui, en fin d'analyse, n'est pas toujours aussi simple qu'elle le paraît de prime abord.

L'on peut affirmer que tout corps nouveau introduit dans la composition d'un verre modifie ses propriétés : l'oxyde de potassium augmente la pureté de coloration et facilite la fusion ; la chaux accroît la résistance à l'altération ; la magnésie agit dans le même sens et donne à la masse fondue une plasticité particulièrement favorable au travail mécanique ; l'oxyde de plomb étend le palier de travail, donne au verre une grande réfringence et une remarquable sonorité ; de concours avec

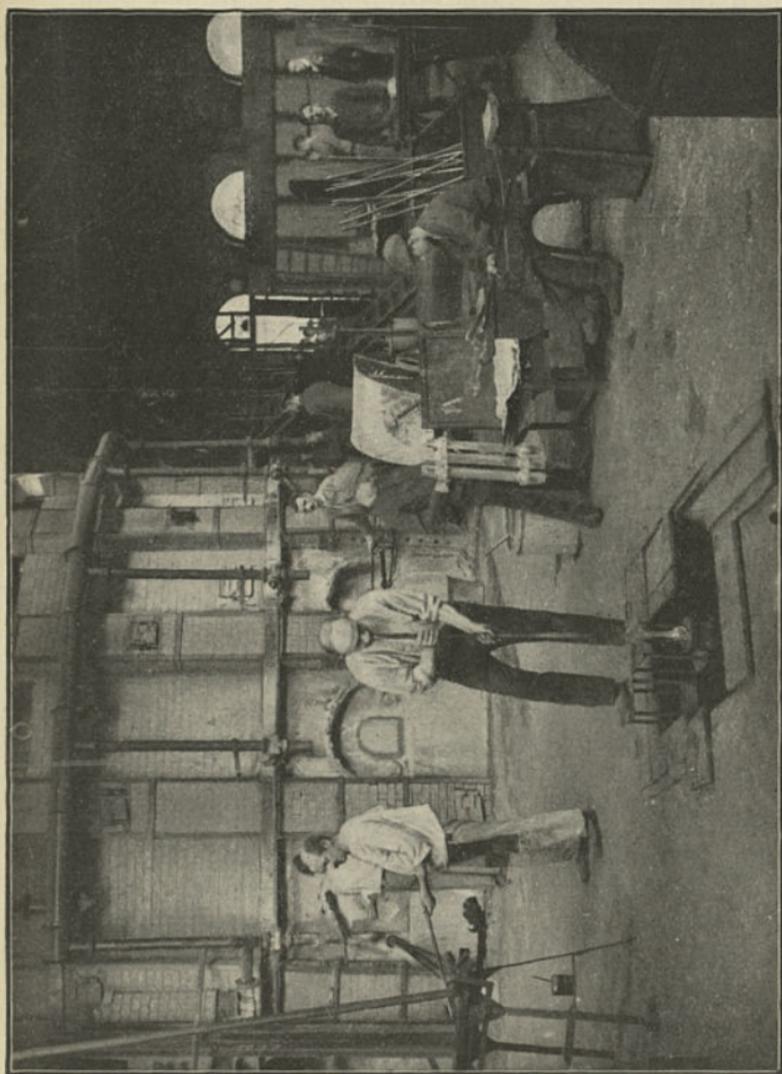
l'oxyde de potassium, il communique à la fois la sonorité et un incomparable brillant. Le verre qui contient simultanément ces deux derniers corps a la limpidité du cristal de roche et, par analogie, a reçu le nom de « cristal ».

D'autres éléments sont chromogènes, c'est le cas, par exemple, des oxydes de nickel, de chrome, de fer, de cobalt, d'urane dont l'emploi même à faibles doses est très efficace, et de certains métaux comme l'or et l'argent. D'autres encore comme le phosphore et l'étain sont opacifiants ; d'autres enfin, tels les oxydes de baryum et de zinc agissent sur la réfringence. Toutes propriétés — absorption lumineuse ou calorifique, conductibilité thermique ou électrique, perméabilité aux rayons X ou aux rayons ultra-violet, etc., sont nettement affectées par des éléments bien déterminés.

L'on conçoit que pour ces buts divers, des compositions plus complexes, s'écartant sensiblement de celles des verres simples du commerce, soient nécessaires. Pour écarter les complications inutiles et les accidents possibles, il importe de n'employer que des matières premières très pures et lorsqu'on a l'heureuse fortune d'en disposer, d'éviter de les souiller par un manque de soins dans les manipulations qu'elles doivent nécessairement subir.

Fonte du verre

Les diverses matières composant un verre, après avoir été très méticuleusement tamisées pour éviter les agglomérats plus difficiles à fondre, sont



Vue d'un four de fusion

soigneusement mélangées selon des proportions bien déterminées, puis enfournées dans des récipients en argile réfractaire dans lesquels s'opère la fusion. Suivant la nature du verre à fondre et le but auquel on le destine, ces récipients sont ouverts ou fermés : fermés, par exemple, dans la fonte du cristal qui doit être soustrait à l'action réductrice des fumées du four sous peine d'obtenir une formation de plomb métallique qui noircirait la masse ; ouverts, par exemple, lorsqu'une telle action n'est pas à craindre ou lorsque le contenu doit être aisément déversé, comme dans le cas des creusets de glacerie.

La fusion s'opère fréquemment aussi dans de grandes cuves en produits réfractaires, dites « bassins », faisant partie inhérente du four de fusion et comportant en général trois compartiments : l'un « de fusion », où l'on déverse la composition à fondre ; le second, dénommé « d'affinage », où le verre s'homogénéise ; le troisième, appelé « de travail », d'où il est puisé en vue de son façonnage.

La fabrication des creusets de verrerie est une opération des plus délicates. Ils doivent être faits d'une pâte suffisamment réfractaire pour résister aux hautes températures des fours de fusion, sans se déformer ni sous leur propre poids, ni sous la pression de leur contenu, mais aussi la moins attaquable possible par les agents corrosifs qui viendront à son contact. Ils ne doivent présenter ni soufflures, ni fissures, ni points faibles susceptibles de favoriser l'attaque. Leur confection doit être très soignée et pour éviter les fissurations ou gerçures dues à un retrait trop brusque, la dessic-

cation doit être lente et régulière. La cuisson doit être parfaite.

Les fours les plus fréquemment utilisés en verrerie sont de deux espèces : les fours à pots et les fours à bassin. Les fours électriques, parfois préconisés, ne se sont généralisés que dans certaines fabrications spéciales, celle du verre de silice, par exemple¹.

Le four à pots couverts le plus couramment employé aujourd'hui dans l'industrie du verre, et notamment en cristallerie, est le four BOETIUS qui remplaça, avec une sensible économie de combustible, les fours à foyer direct jusqu'alors utilisés.

En élévation, la construction de ce four comporte trois niveaux : celui du « tizard » où est enfourné le charbon, celui des « grilles » où se fait le décrassage de ces dernières et celui de « travail » où se côtoient les pots contenant le verre fondu.

Le foyer est constitué par deux grilles — séparées par un massif en produits réfractaires — faisant suite à deux plans inclinés sur lesquels on accumule le combustible. Dans son ensemble, le four se présente comme une grande ruche dont la paroi est, au niveau de travail, percée d'ouvertures, dites « arcades », par lesquelles sont introduits les pots qui reposent directement sur la sole. Les arcades sont séparées entre elles par des cheminées verticales servant à l'élimination des gaz de combustion. Par une ouverture appelée « fosse » ou « lunette », un mélange combustible

¹ P. GILARD : *Le verre de quartz. Sa fabrication. Ses emplois.* « R. U. M. », 1922, t. XI et XII.

de gaz et d'air pénètre dans le laboratoire du four. A cet endroit, en effet, les gaz provenant du foyer rencontrent de l'air qui, après avoir parcouru des conduits aménagés dans la maçonnerie du four et traversé un damier de carneaux disposés dans la sole, opère leur combustion. Les flammes produites enveloppent complètement les pots puis s'échappent par les cheminées séparant les arcades. L'air secondaire entre dans le massif du four par des conduits horizontaux situés de part et d'autre des grilles. Il refroidit par son contact la maçonnerie du foyer et en même temps s'échauffe. Il ne s'agit pas ici d'une récupération, puisque l'élévation de température de l'air s'obtient aux dépens de la chaleur du foyer. Néanmoins la nécessité de refroidir le réfractaire a une influence très heureuse sur la température de combustion. La chaleur sensible des fumées est du reste elle-même parfois utilisée à des buts divers, à la production par exemple de vapeur dans des chaudières annexées au four.

Par la combustion économique qu'il permet d'obtenir, le four BOETIUS constitue par rapport à ses prédécesseurs un progrès marquant.

Depuis quelques années, le chauffage des fours au gaz de gazogène a, dans de nombreuses usines, supplanté le chauffage au charbon. Il est alors possible d'obtenir une combustion économique par récupération des chaleurs perdues, soit par adjonction au four de récupérateurs à contre-courants, soit par utilisation de régénérateurs où l'air s'échauffe au contact direct de réfractaires portés à haute température par les gaz de combustion après leur sortie du four. Ce dernier système,

préconisé pour la première fois par les frères SIEMENS, a reçu une application générale dans les fours à bassin, uniquement employés aujourd'hui dans la verrerie à vitres.

L'installation est alors pourvue de paires de régénérateurs dont une moitié est échauffée par les fumées tandis que l'autre est refroidie par l'air qui, en les traversant, acquiert une température élevée.

Un dispositif de renversement des courants permet, après un temps donné, d'altérer le rôle des appareils.

Dans ces importantes constructions, le feu règne en maître car la génération du Verre exige une température élevée. Celle-ci varie avec la nature des composants à fondre, mais pour la plupart des Verres industriels courants est voisine de 1400°.

C'est sous l'action violente de la chaleur que les éléments de la composition s'associent entre eux ; c'est sous son influence que réagissent les corps enfournés, et la fonte, selon les cas, exige un temps plus ou moins long. A l'affaissement des matières d'abord, au bouillonnement de réaction ensuite, succède la période d'affinage, d'homogénéisation du bain. De grosses bulles gazeuses s'élèvent dans la masse et viennent crever à sa surface, entraînant dans leur ascension les bulles trop petites, ou « points », incapables par elles-mêmes de se déplacer dans le milieu pâteux.

La période d'affinage est suivie d'une période de repos à température moins élevée durant laquelle la masse acquiert la consistance propre au travail.

Le magicien a fait son œuvre : le Verre est né.

Travail du verre

Aussitôt l'homme s'en empare pour le façonner selon ses goûts. Longtemps il fut le seul à savoir en tirer parti ; l'industrie du Verre dans son ensemble lui était asservie. Certaines branches de cette industrie en sont encore tributaires mais la machine l'a supplanté dans d'autres, imitant ses moindres mouvements, et dans d'autres encore s'en est complètement affranchie.

Le Verre est aujourd'hui façonné par soufflage, par moulage, par coulage ou par étirage. Mais quel que soit le procédé de travail employé, l'objet fabriqué doit être entouré des soins que l'on donne aux nouveau-nés. Le moindre refroidissement lui est funeste. Les variations de température introduisent en son sein des tensions internes qui le briseraient si on ne les faisait disparaître. Aussi, à peine façonné, est-il placé au chaud dans des fours spéciaux nommés selon les cas, arches, stracous, carcaïsses, etc., dans lesquels on le réchauffe d'abord, pour le laisser refroidir progressivement ensuite et l'amener à la température ordinaire en évitant tout heurt de température qui lui serait préjudiciable.

Cette opération capitale a reçu le nom de « cuisson ». Le succès d'une fabrication dépend souvent de son efficacité.

Certains Verres, ceux destinés aux usages de l'optique, sont souvent inutilisables lorsqu'ils contiennent en eux les moindres tensions : on les laisse se refroidir lentement, très lentement dans le four où ils ont été engendrés, ou, après cueillage, on les recouvre d'une matière isolante de

manière à les préserver complètement du contact du froid.

Quel que soit le mode de travail adopté, le façonnage du verre est passionnément intéressant.

Sa naissance est un spectacle grandiose, digne en tous points des peintres et des poètes.



CHAPITRE IV

La famille du Verre

Bien qu'un petit nombre de corps seulement soient connus à l'état vitreux, il serait bien osé d'entreprendre de les passer en revue : il nous faudrait pénétrer dans toutes les familles de composés chimiques.

Certains éléments, comme le sélénium ; certains anhydrides, tels l'anhydride borique, la silice, l'anhydride phosphorique, les sels qu'ils forment ; certains sulfures : celui d'antimoine, par exemple, des sels hydratés, sont connus à l'état amorphe et solide, donc à l'état vitreux. De nombreux composés organiques, les résines, les goudrons, les bakélites, etc., possèdent ce caractère, et M. PERRIN désignait sous le nom de verres, les particules de gomme-gutte qui lui servirent à l'étude du mouvement brownien qui a immortalisé son nom.

Au point de vue scientifique, en effet, le terme « verre » a une acception beaucoup plus large que celle qu'on lui attribue ordinairement en verrerie. Il énonce, comme nous l'avons vu, une condition de la matière, un état plutôt que la matière elle-même, de sorte qu'il s'applique tout aussi bien à des composés chimiques simples qu'aux composés complexes que sont les verres industriels.

Scientifiquement, il groupe toutes les substances

qui, en même temps que les propriétés mécaniques des solides, possèdent l'isotropie des fluides ; industriellement, il désigne une série de corps dotés des caractéristiques précédentes et présentant en outre un ensemble de propriétés que l'on a admirablement utilisées.

Les membres « industriels » de la famille du Verre sont en général bien connus de tous. Nous les cotoyons journellement sous forme de Glaces, de Verres à vitres, de Bouteilles, de verres à boire, grands et petits, de vases, d'articles d'éclairage, de Verres d'optique, de Verres de chimie, de Vitraux, de Verres spéciaux comme le Verre de silice ; nous les rencontrons associés au métal, sous forme d'Emaux et aux pâtes céramiques sous forme de Couvertes ; nous en voyons s'échapper des hauts fourneaux sous forme de Laitier et des fours métallurgiques sous forme de Scories.

Et ce ne sont là que des chefs de familles qui comptent eux-mêmes une nombreuse progéniture.

Ces familles sont intéressantes à étudier : certaines se sont affinées et constituent une caste privilégiée ; d'autres se bornent à jouer un rôle purement utilitaire ; d'autres enfin se consacrent à la Science.

Toutes néanmoins ont dans l'économie générale un rôle de premier plan et, de même que les hommes à tous les degrés de l'échelle sociale, contribuent à la prospérité d'une entreprise ou d'une nation, de même tous les membres de la grande famille du Verre concourent au bien-être des peuples.

Verre à Vitres

Le plus connu, le plus répandu certainement aussi — pas le plus ancien toutefois, puisque son emploi remonte à peine à l'époque romaine et que son développement ne date guère que de la fin du moyen âge, au cours duquel les fenêtres des châteaux-forts étaient fermées par des toiles ou des panneaux en bois — est le *Verre à vitres*.

C'est en général un verre sodico-calcique, préparé à l'aide de sable dont la teneur en fer peut dépasser 0,030 %, de calcaire et de carbonate ou de sulfate de soude, contenant parfois un peu de magnésie ou d'alumine.

La composition varie avec le mode de travail adopté et diffère selon que l'on emploie le procédé à la bouche ou les procédés mécaniques. Longtemps elle fut fondue en creusets ouverts. La découverte des frères SIEMENS ne tarda pas à généraliser l'emploi des fours à bassin qui sont aujourd'hui presque uniquement utilisés.

La fabrication se fit longtemps (et se fait encore dans certaines usines), à la bouche. A l'aide de grosses cannes de fer, l'ouvrier cueillait une masse de verre, une « paraison », qui était soufflée, allongée en un long cylindre que l'on coupait dans la suite suivant une génératrice, que l'on étendait en une feuille : celle-ci était alors recuite et enfin découpée aux dimensions voulues. Ce mode de fabrication, dit par « manchons », était pénible pour l'ouvrier et exigeait un personnel spécialisé dont cette industrie était complètement tributaire. Aussi s'efforça-t-on de le remplacer par un procédé mécanique et l'idée première fut

d'imiter en tout point le travail à la bouche. Cette idée fut industriellement réalisée en 1899 par SIEVERT, au moyen d'un dispositif dans lequel une masse de verre pâteux était fixée au bout d'une canne verticale creuse, animée d'un mouvement de rotation autour de son axe. De l'air comprimé, introduit par l'intérieur de la canne, soufflait la masse de verre en un cylindre analogue aux manchons obtenus par soufflage à la bouche. L'application de ce procédé ne demandait aucun spécialiste, mais le déchet était considérable et le verre présentait souvent des bouillons et des stries qui le mettaient au rang de second choix.

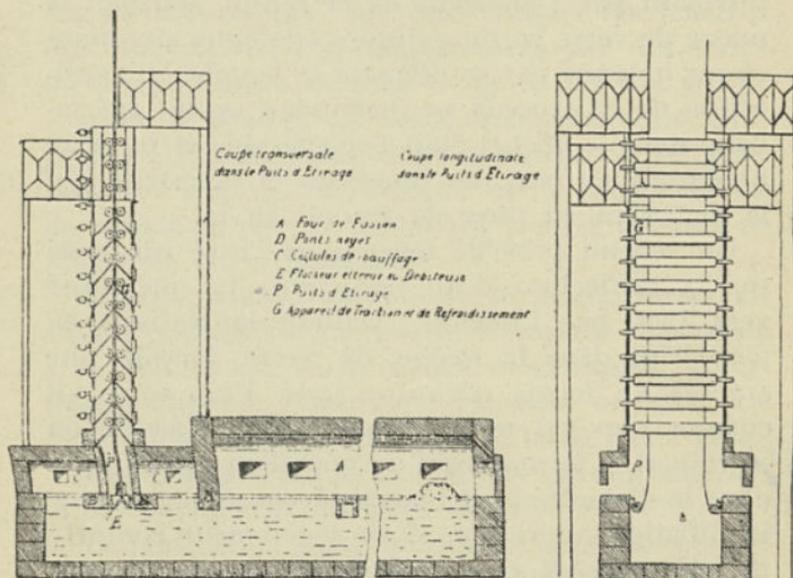
Un second procédé mécanique, basé lui aussi sur la confection d'un manchon, fut préconisé vers 1900 par LUBBERS ; celui-ci le réalisait en plongeant dans la masse de verre fondu, une amorce en forme d'anneau que l'on soulevait ensuite plus ou moins rapidement. L'ascension entraînait la formation d'un manchon cylindrique dont le diamètre était maintenu constant par une insufflation appropriée d'air légèrement comprimé. Ce procédé permit d'obtenir des manchons de grandes dimensions. Il eut longtemps en Amérique un gros succès, dû surtout à l'intensive production qu'il rendit possible.

Les systèmes de fabrication par manchons présentent un gros inconvénient : ils sont discontinus et nécessitent des opérations coûteuses et délicates dont les plus importantes sont le fendage et l'éten-dage qui conduisent toujours à un déchet très sensible. Aussi a-t-on cherché à supprimer ces causes de perte — lesquelles influencent défavorablement le prix de revient — d'une part, en

assurant la continuité des opérations ; d'autre part, en fabriquant directement le verre en feuilles.

Après de longs et très pénibles essais, le problème fut résolu : trois procédés se disputent actuellement la fabrication du verre en feuilles.

Le procédé FOURCAULT (1902) consiste à étirer



Coupes longitudinales et transversales du puits d'étirage et de la machine qui le surmonte : on voit la feuille sortir de la « débriteuse », elle est entraînée par les rouleaux tracteurs.

une feuille d'un bain de verre en fusion en y plongeant une amorce d'une largeur égale à celle de la feuille à obtenir et en élevant lentement et verticalement cette amorce hors du bain.

Pour éviter tout rétrécissement de la feuille lors de son ascension, son alimentation est assurée

par jaillissement du verre se trouvant sous la surface du bain, à travers une fente pratiquée dans une pièce réfractaire, dite « débiteuse », plongeant dans le verre. La vitesse de jaillissement étant réglée par rapport à la vitesse d'étirage, on obtient une feuille plane qui est figée peu après sa formation, passe dans une cheminée où elle se refroidit progressivement et à la sortie de laquelle elle est coupée à longueur convenable.

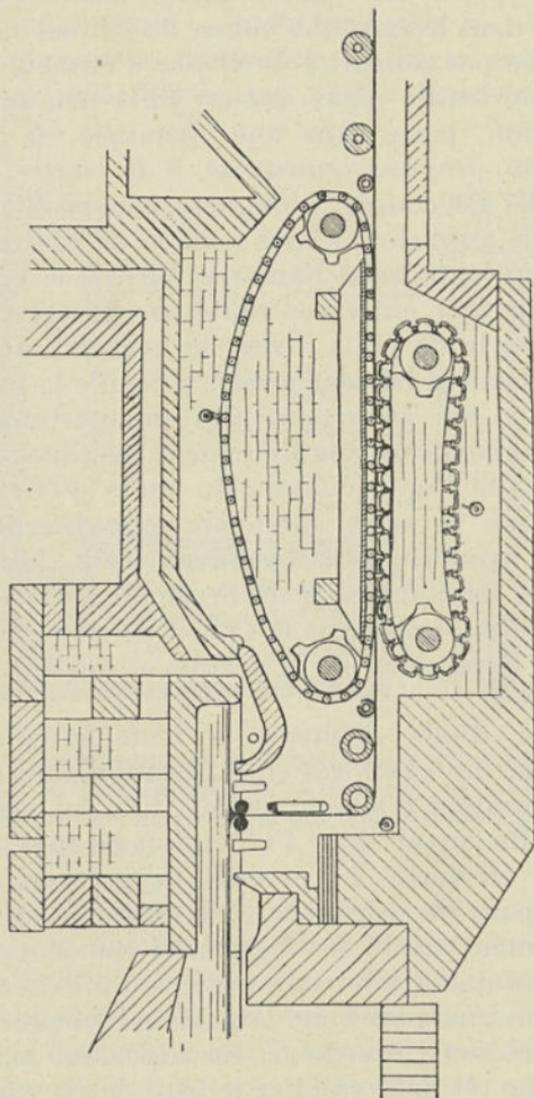
La feuille ascensionne sous l'action de rouleaux tracteurs qui entraînent l'amorce. Bientôt le verre passe à son tour entre ces rouleaux, progressant dans une sorte de puits divisé en compartiments par des volets qui laissent juste à la feuille la place nécessaire à son ascension. Ces compartiments ont des températures régulièrement décroissantes à mesure que l'on s'éloigne du puits d'étirage, de sorte que le verre subit un refroidissement graduel et symétrique sur ses deux faces. Jamais la feuille n'est soumise à de brusques variations de température, la trempe n'a pas l'occasion de se produire ; l'opération de la recuisson devient superflue.

L'emploi d'une débiteuse à fente circulaire peut donner des cylindres en fabrication continue sans intervention d'air comprimé. Elle fut préconisée par BRANCARD pour l'obtention de tubes ou de tuyaux en verre. Le procédé ne présente pas d'intérêt pour la fabrication du verre à vitres, ne supprimant ni le fendage, ni l'étendage, ni la recuisson que FOURCAULT avait voulu éviter.

Tel est en quelques mots le principe du procédé FOURCAULT dont l'inventeur, un ingénieur belge, mourut trop tôt pour récolter le fruit de ses efforts

et pour assister au magnifique essor que devait prendre sa découverte qui a réellement révolutionné l'industrie du verre à vitres.

L. C. OGDEN,
2, Rue du Lombard, 2
LILLE



Procédé Libbey-Owens

Le procédé LIBBEY-OWENS, imaginé par COLBURN à peu près au moment où FOURCAULT entreprenait ses premiers essais de fabrication mécanique, étire lui aussi le verre, verticalement, de bas en haut, sous forme d'une feuille sans fin, d'un petit bassin en communication avec le four de fusion.

A l'aide d'une amorce, on commence l'étirage de la feuille ; on en évite la contraction à l'aide de petits rouleaux métalliques de forme tronconique, tangents à la surface du bain et tournant en sens inverse, de part et d'autre de chaque lisière de la feuille, rouleaux qui entraînent dans leur rotation une certaine quantité de verre qui alimente les bords pendant l'étirage et évite ainsi le rétrécissement.

Peu après sa formation, la feuille encore chaude est ramollie à l'aide de brûleurs, puis courbée à angle droit sur un rouleau en métal ; elle prend ainsi une direction horizontale. Un dispositif par chaîne sans fin la fait progresser dans un long tunnel où elle se refroidit lentement. Elle est coupée à sa sortie du tunnel.

Le procédé présente l'avantage d'une grande production, à l'aide d'une main-d'œuvre très réduite, de verre de bonne qualité, assez épais si on le désire pour servir de glace mince. Il a l'inconvénient d'exiger l'emploi de mécanismes métalliques devant supporter des températures très élevées et de ne pas épargner la cuisson.

Le système LIBBEY-OWENS s'est posé en concurrent du procédé FOURCAULT et l'un comme l'autre jouissent d'une grande faveur. Il n'est guère possible à l'heure actuelle de prévoir lequel l'emportera sur l'autre.

Le troisième procédé auquel nous avons fait allusion est celui de la PITTSBURGH PLATE GLASS C°, qui tient à la fois des deux précédents en ce sens que, comme le système LIBBEY-OWENS, la feuille est étirée directement du verre fondu, mais est ensuite conduite verticalement dans une cheminée à température décroissante comme dans le procédé FOURCAULT.

Ainsi qu'on peut s'en rendre compte, l'évolution de l'industrie du Verre à vitres a été considérable. La fabrication a été modifiée dans ses bases les plus profondes. La Belgique a joué dans cette évolution un rôle de premier ordre dont il n'est pas superflu de faire ressortir toute la grandeur.

Verre à Glace

Le *Verre à glace* ne diffère guère du verre à vitres sous le rapport de la composition. Il est essentiellement obtenu au moyen de sable, de calcaire et de carbonate de soude mélangés dans des proportions, variables d'une usine à l'autre. La composition moyenne est de 70 à 75 % SiO_2 , 13 à 14 % Na_2O , 13 à 15 % CaO . Les teneurs en fer et en alumine doivent être aussi réduites que possible.

Ce n'est en somme que du verre à vitres très épais mais dont les défauts doivent être ramenés au minimum.

Longtemps le verre à glace n'a servi qu'à la confection des miroirs; il remplaça ensuite le verre à vitres dans certains de ses emplois; l'industrie de l'automobile lui a ouvert, dans ces dernières années, un vaste champ d'utilisation.

Le mode le plus général de fabrication des glaces est le « coulage » qui permet d'obtenir de grandes dimensions et de fortes épaisseurs.

Le procédé est en principe très simple : fusion de la composition en pots ouverts, versage sur une table en fonte du contenu du creuset, égalisation de la masse à l'aide de rouleaux, recuisson de la glace brute ainsi obtenue, découpage et enfin polissage jusqu'à réalisation du parallélisme et de la transparence parfaits des deux faces.

Le temps n'a pas modifié cette manière de faire : seuls des perfectionnements dans l'exécution des diverses opérations constituent les progrès de cette industrie ; mais ceux-ci furent énormes et améliorèrent considérablement le rendement. Abstraction faite de l'introduction du chauffage au gaz qui, en glacerie comme en verrerie à vitres, amena une vraie révolution, tous les progrès se résument en une mécanisation de plus en plus poussée. La manipulation des pots et la coulée qui, il y a quelques années à peine, se faisaient uniquement à la main, sont aujourd'hui effectuées mécaniquement : une « défourneuse » placée devant l'ouvreau sort le creuset du four et le dépose sur une plate-forme où les pinces d'une seconde machine — le « pont verseur » — viennent le saisir et le verser sur la table de coulage. Cette mécanisation, cela va sans dire, supprime un travail très pénible et une main-d'œuvre considérable.

Les carcaisses, ou fours à recuire, ont subi elles aussi diverses modifications, notamment l'aminçissement des soles en vue de l'accélération du refroidissement. Le dispositif de recuisson lui-même finit par être modifié et l'on adopta en

glaceries le stracou de verrerie. La recuisson en carcaisses était discontinuë : le four, préalablement chauffé, recevait les glaces après coulée puis était fermé, luté et enfin abandonné à un refroidissement lent pendant trois ou quatre jours. L'application du stracou supprime la discontinuité de l'opération avec comme conséquences, une réduction de la durée de recuisson, une économie de combustible et une diminution de déchet. En même temps, des progrès remarquables furent réalisés dans les différentes opérations de manutention par l'application généralisée de l'électricité et, par suite, la capacité des creusets, limitée par la possibilité des manœuvres manuelles, put être augmentée.

De nouvelles tentatives sont faites actuellement pour moderniser le système même de fabrication. Le procédé BICHEROUX fabrique le Verre brut par laminage entre deux rouleaux au lieu de la coulée au sable et donne, avec une régularité plus grande, un prix de revient moins élevé. Le verre fondu s'écoulant du four, après laminage entre des cylindres, s'engage directement dans le stracou d'où il sort recuit sous forme d'un ruban continu.

Une autre méthode de travail, celle de la FORD MOTOR CO, conserve le four à cuvettes (au lieu du bassin employé dans le procédé BICHEROUX). Celles-ci sont vidées devant un laminoir ; les feuilles qui en sortent sont recueillies sur des tables mobiles qui les conduisent aux stracous de recuisson.

Ce sont là systèmes nouveaux ayant chacun leurs avantages et leurs inconvénients. L'avenir décidera de leur fortune respective.

Au sortir des stracous, les glaces sont rugueuses et leurs faces ne sont pas parallèles. Il faut réaliser le parallélisme des faces et ramener la transparence du verre : d'où les opérations de doucissage, de savonnage et de polissage. On utilise à cet effet les plates-formes à doucir et à polir. Le principe des procédés est resté le même mais des progrès notables ont été faits dans la conception et la construction des appareils qui tous concourent à économiser la force motrice. L'amélioration la plus notoire dans cette phase de la fabrication a été l'introduction du douci-poli continu, remplaçant le travail discontinu des plates-formes par une opération ininterrompue dans laquelle les glaces, placées sur des tables rectangulaires, passent successivement sous des dispositifs qui exécutent toutes les manœuvres du doucissage au polissage final. Tout l'effort, en glacerie, a tendu en somme vers la mécanisation à outrance des opérations, et les usines modernes comportent un merveilleux ensemble de dispositifs mécaniques et électriques qui permettent d'atteindre un très fort rendement en ménageant les peines de l'ouvrier.

Verres Spéciaux

Le Verre à glace est le chef d'une famille dont plusieurs membres se sont distingués. Parmi eux, les Verres Spéciaux, les Verres Imprimés, le Verre Armé sont à mentionner tout particulièrement.

Par des procédés analogues à ceux employés en glacerie, on fabrique, en effet, certaines catégories de verres minces — blancs ou colorés — destinés

à la construction des toitures, des vitraux, de mobiliers.

Pour les verres ordinaires, la fusion s'opère en bassins ; pour les verres extra-blancs ou les verres colorés, en pots (au four, BOÉTIUS).

Selon les usages auxquels on les destine, certains sont simplement doucis mais non polis ; d'autres ne sont ni doucis ni polis, et livrés bruts au commerce ; les verres imprimés présentent sur leurs faces des gaufrages suivant des motifs variés : le verre coulé sur la table est nivelé à l'aide de rouleaux gravés suivant le dessin désiré. Lorsqu'on fait usage d'un rouleau uni, la feuille de verre a un aspect spécial dû à la mince couche d'air emprisonnée entre la table et le rouleau : le verre obtenu a reçu le nom de Verre Martelé ou Verre Cathédrale.

Le verre armé a été étudié en vue de remédier à la fragilité. Il est essentiellement constitué d'une feuille de verre comportant en sa masse un treillis métallique.

La fabrication s'effectue soit par le procédé APPERT, soit par le procédé SCHUMAN, différant complètement l'un de l'autre.

Dans le premier, le treillis est enfermé entre deux feuilles de verre laminées simultanément ; dans le second, il est introduit dans la masse pâteuse par la pression d'un rouleau.

Il existe de nombreuses variantes d'application de ces principes. Nous ne citerons que pour mémoire le Verre de Sûreté, constitué par interposition entre deux feuilles de verre minces, d'une feuille d'une matière organique transparente, du

celluloïd par exemple, ensemble préconisé aussi pour lutter contre la fragilité.

Verre à Bouteilles

Le Verre à Bouteilles est lui aussi un verre sodico-calcique. Les matières employées à sa fabrication peuvent, selon les cas, être plus ou moins pures. Pour les bouteilles verdâtres, comme la plupart des bouteilles à vin, la teneur en fer peut être assez élevée. Elle doit être minime pour les bouteilles en verre blanc. Mais il est une condition *sine qua non* à laquelle le verre à bouteilles doit satisfaire : la résistance à l'altération par les liquides qu'elles doivent contenir. Il importe donc d'introduire dans la composition des stabilisants, de la chaux en proportions plus fortes, de la magnésie, de l'alumine en quantités variables : 0,5 à 4 % Al^2O^3 , 2 à 4 % MgO selon les cas. La teneur en alcalis doit être très faible (7% environ). Certaines bouteilles, celles à vin mousseux, doivent en outre présenter une résistance suffisante à la pression des gaz qui y sont contenus. La composition varie au reste avec le mode de fabrication adopté. La confection des bouteilles peut, en effet, se faire soit par soufflage à la bouche, soit mécaniquement.

Dans le premier cas, on procède au cueillage du verre comme dans la fabrication du verre à vitres en manchons, seulement le soufflage se fait dans un moule qui présente en creux la forme que la bouteille doit extérieurement revêtir.

La bouteille est alors détachée de la canne et fixée sur un outil nommé « pontil » lequel sert à

introduire le col dans un four où il est ramolli. Un ouvrier façonne enfin le col à l'aide de « pinces » en fer. La bouteille terminée est portée à l'arche de recuisson.

La difficulté du procédé par soufflage réside surtout dans la nécessité de cueillir toujours des paraisons identiques et de bien répartir le verre lors du premier soufflage. Ce mode de fabrication est tributaire d'une main-d'œuvre nombreuse et spécialisée. On a pu s'en affranchir par l'emploi de machines et l'on a réalisé dans ce domaine des progrès réellement surprenants.

Les machines actuellement existantes rentrent dans deux catégories : celles à « pressé-soufflé » et celles à « aspiré-soufflé ».

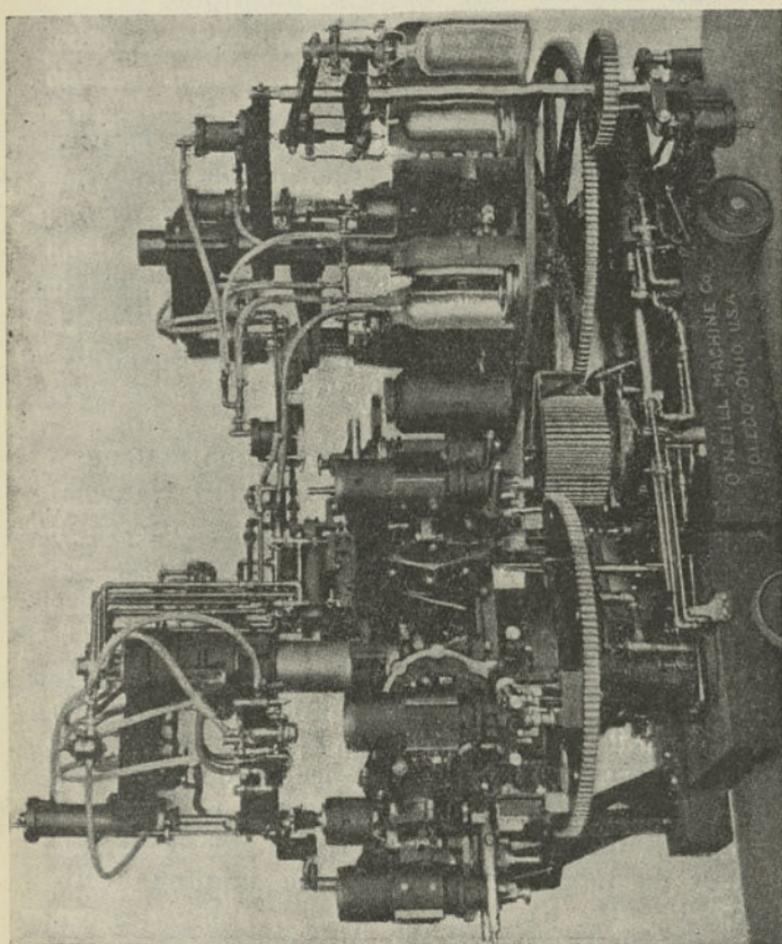
Dans le premier cas, le verre est, soit cueilli à la main et versé dans des moules, soit débité directement par le four dans les moules.

On réalise par pressage à l'aide d'un mandrin, dans un premier moule dit « ébaucheur », une première paraison en forme de gobelet que l'on souffle alors dans le moule « finisseur » au moyen d'air comprimé.

Dans le second cas, le Verre est aspiré directement du pot ou du bassin, puis soufflé à l'air comprimé.

Les sortes de machines répondant à ces principes sont très nombreuses. Les plus connues sont, dans la première catégorie, celle de BOUCHER (semi-automatique) et celles de LYNCH et de O'NEIL (automatiques); dans la seconde catégorie, celle d'OWENS et celle de ROIRANT.

Certaines de ces machines permettent de réaliser



Vue d'une machine à fabriquer les bouteilles

des productions considérables. Mais il est indispensable que la composition du Verre soit bien appropriée, très constante surtout, de façon à obtenir toujours une viscosité identique.

Verre d'optique

Le Verre d'optique est le savant de la famille. Il est l'intermédiaire indispensable unissant l'homme aux mondes qu'il cherche à explorer. Il est la base de toute la science de l'optique.

Par son rôle même, il doit être irréprochable. Pour être vraiment utile, il doit être sans défaut ! Chose rare s'il en est ! Et l'on a intérêt à le fabriquer tel en entourant sa préparation des plus grandes précautions.

Sa composition d'abord le distingue nettement des autres membres de la famille. Des éléments spéciaux concourent à le former : l'oxyde de baryum, l'oxyde de zinc, l'oxyde de plomb, le fluor, lui communiquent les propriétés spéciales dont il doit être pourvu.

L'affinage de la masse fondue doit être parfait ; le Verre d'optique ne peut comporter ni points, ni bulles, ni cordes, ni stries ; il doit être complètement homogène et, pour réaliser ce desideratum, on procède à l'opération du brassage qui consiste à le mélanger méthodiquement à l'aide d'un agitateur en terre réfractaire qu'on nomme « guinaud ».

Non seulement les défauts ordinaires du verre sont à craindre, mais les tensions internes qui prennent naissance par suite d'un brusque refroidissement sont surtout très préjudiciables et il

importe de les éviter par un refroidissement très lent — ce que l'on réalise, soit en bloquant complètement le four et en laissant le pot se refroidir avec lui, soit en passant le verre après cueillage dans des fours spéciaux où il séjourne parfois plusieurs mois.

Le Verre obtenu après refroidissement complet est soigneusement examiné à tous points de vue, puis débité en blocs qui sont ensuite préparés en prismes ou lentilles, ou soumis aux lunettiers.

Verre de chimie

Le Verre de chimie est utilisé dans les laboratoires. On exige de lui un ensemble de qualités qui impliquent des compositions spéciales et des soins tout particuliers de fabrication.

On lui demande, d'abord, de résister, au maximum, à l'attaque par l'eau et les réactifs de toutes natures (l'acide fluorhydrique excepté) ; en outre, comme il doit être souvent chauffé, sa dilatation doit être aussi faible que possible : ce sont là deux qualités primordiales. Mais il faut également, pour éviter le déchet aux manipulations, que les pièces soient solides, donc que le verre présente une élasticité suffisante en même temps qu'une forte résistance à la traction et à la compression.

Plusieurs verres de chimie ont acquis aujourd'hui une réputation mondiale. Nous citerons le verre de Stass qui reste un modèle du genre et le Boromica fabriqué depuis la guerre par les Cristalleries du Val-Saint-Lambert.

Indépendamment des verres destinés à la confection du matériel de laboratoire, d'autres verres

utilisés à la fabrication des ampoules ou des flacons à médicaments doivent jouir d'une neutralité parfaite. Il est de toute nécessité que leur résistance à l'attaque soit complète: des traces d'alcali, par exemple, peuvent altérer entièrement les médicaments en contact avec eux. Aussi les essais sont-ils très sévères et effectués à l'aide des indicateurs les plus sensibles.

La verrerie de chimie: ballons, matras, vases de Berlin, etc., est, en général, fabriquée par soufflage à la bouche. Toutefois le travail du tube joue un rôle très important et implique avec l'intervention du chalumeau à gaz, une main-d'œuvre très experte.

Verre de Silice

Parmi les Verres spéciaux dont l'usage s'est assez répandu pour de nombreux articles de laboratoire, et très fortement dans la grande industrie des acides minéraux, nous citerons le *Verre de Silice* ou *Silice Fondue*¹, qui possède de remarquables propriétés. Deux des plus intéressantes sont certainement sa minime dilatation (0,0000007) — qui lui permet de supporter les variations les plus brusques de température, — et sa perméabilité élevée aux radiations ultra-violettes qui l'a immédiatement affecté à la construction des lampes à vapeur de mercure. On le fabrique opaque ou transparent par fusion de sable très pur, ou de quartz, au four électrique.

¹ P. GILARD, *op. cit.*

L'industrie du verre de silice a pris, en ces dernières années, une extension considérable.

Verre de Gobeletterie

Le Verre de Gobeletterie possède des compositions variables car il doit répondre à des usages nombreux.

On englobe, en effet, sous le nom générique de « gobeletterie », toute une série de fabrications variées : celles des gobelets, des verres à pied, des vases, des carafes, des coupes, des saladiers, des articles de table les plus divers, des bocaux de toutes natures. La flaconnerie n'est qu'une variante de la gobeletterie.

Tous ces articles sont façonnés, soit par soufflage à la bouche et parachèvement à la main : c'est la fabrication à « ouvrir », — soit par soufflage à la bouche et parachèvement aux machines, — soit par moulage.

Dans le premier cas, l'ouvrier, avec une canne en fer creuse, cueille une paraison, la marbre puis la souffle dans un moule en bois ou en fonte. S'il s'agit d'un gobelet ou d'une carafe, par exemple, la pièce est terminée ; si l'objet est un verre à pied, il faut ajouter à la paraison soufflée la jambe, ensuite façonner le pied. Ce travail est complètement manuel et s'effectue avec l'aide de quelques outils très simples : les planchettes et les pinces. La pièce une fois soufflée doit alors être « ouverte » ; elle est, pour cela, réchauffée, percée au centre de la calotte qui la termine, réchauffée et ouverte puis rognée au ciseau.

Dans le second mode, le processus est iden-

tique, mais la pièce, au lieu d'être ouverte est coupée au gaz, moulée sur une roue en fonte à l'aide de sable, en vue de l'égaliser du bord, opération dite « flettagé », puis rebrûlée, c'est-à-dire chauffée jusqu'à ramollissement du bord qui s'arrondit et reprend la transparence qu'il avait perdue par suite du dépoli dû au flettagé.

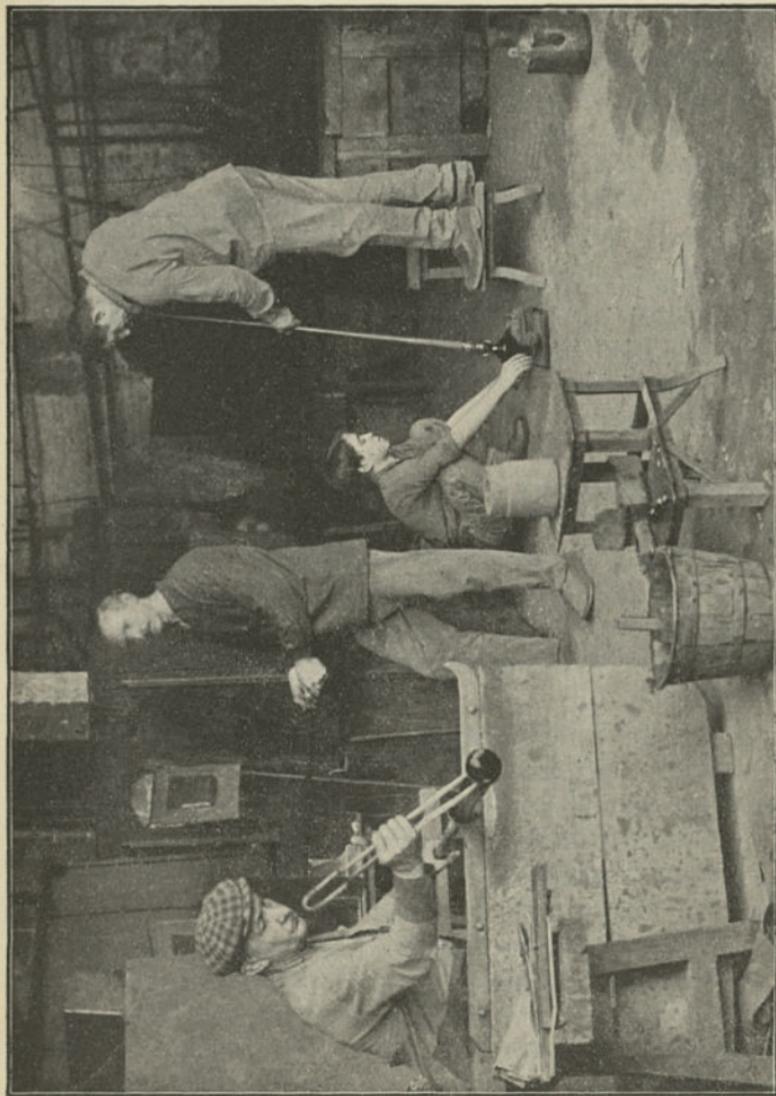
Dans la fabrication par moulage, l'ouvrier cueille le verre, le coule dans un moule dont le creux intérieur a la forme que la pièce doit extérieurement revêtir, puis à l'aide d'un mandrin refoule le verre. L'effort de compression est donné par des presses sur la table desquelles sont placés les moules. La confection des jarres, des bocaux, se fait ordinairement par le procédé de moulage, conjointement avec le soufflage comme il a été exposé dans la fabrication des bouteilles.

Les verres les plus couramment employés en gobeletterie sont le Demi-cristal et le Verre de Bohême. Le premier est composé de soude, de chaux ou de baryte, et de silice ; le second est à base de potasse, de chaux et de silice.

Le *Cristal*, sur la transparence et la sonorité duquel nous avons déjà attiré l'attention, est à base de potasse, d'oxyde de plomb et de silice. Il a pris dans la fabrication de la riche gobeletterie une place très importante. Son éclat et son brillant permettent d'obtenir des articles de toute beauté.

Le travail du cristal s'est nettement séparé de la gobeletterie courante : il a donné naissance à l'industrie de la « cristallerie ».

La fusion du cristal s'opère en pots couverts ; les matières premières entrant dans la composition doivent être extrêmement pures — le sable notam-



Travail du Verre en Gobeletterie

ment ne peut contenir plus de 0,012 % d'oxyde de fer.

La fabrication se fait en général par soufflage à la bouche, et le parachèvement des pièces est mécanique : il comporte comme pour certains articles de gobeletterie courante, un coupage au gaz qui sépare la calotte attenant à la canne de la pièce soufflée, un flettage au sable sur meules en fonte pour égaliser les bords, et enfin un rebrûlage pour les arrondir.

Les pièces en Cristal subissent généralement un travail d'ornementation qui conduit à la réalisation des pures merveilles qui provoquent tant l'admiration.

Verre d'Eclairage

Le Verre pour articles d'éclairage, tels cheminées de lampes à gaz, à pétrole, globes, garde-vue, abat-jour, réflecteurs, etc., a une composition qui varie avec les conditions d'emploi.

Il tient, soit du verre blanc ordinaire, soit des verres spéciaux susceptibles de résister aux variations de température ou à la détérioration par les gaz de combustion. Il contient alors, outre les composants de base, de l'alumine, de l'oxyde de zinc, de l'antimoine. Il est en général travaillé par soufflage à la bouche.

Le verre pour-lampes à incandescence doit posséder de nombreuses qualités, notamment une conductibilité thermique élevée pour lui permettre de résister à de fréquentes variations de température ; comme il est surtout travaillé à l'aide de machines, sa fusibilité doit être élevée en

vue d'une fabrication rapide mais sa viscosité être telle qu'il puisse résister à un échauffement progressif pendant qu'on fait le vide ; il importe aussi qu'il ne se dévitriifie pas et que son coefficient de dilatation se rapproche le plus possible de celui du filament.

Verre de thermomètre

Le Verre de thermomètres, celui pour indicateurs de niveau d'eau ont, eux aussi, des compositions spéciales répondant à des qualités bien déterminées.

Pâtes de Verre

La Pâte de Verre se fabrique à l'aide de verre pilé, par des procédés empruntés à la céramique.

Les pièces sont formées dans des moules faits d'une composition spéciale et pourvus d'un réservoir de matière destinée à combler de façon continue les vides provenant du tassement du verre ramolli. En dehors de la préparation des moules, toute la science de la préparation des pâtes de verre réside dans le choix et la préparation des verres colorés, dans l'arrangement des teintes, dans la cuisson, enfin, qui doit être conduite avec un doigté spécial, car il importe d'éviter la dévitrification et les réductions qui détruiraient le but à atteindre. Les plus belles pâtes de verre ont été obtenues par le maître verrier français G. DESPRET dont on a pu admirer la superbe collection, à Paris, à la dernière Exposition des Arts décoratifs.

2, Rue du Lombard, 2
LILLE

Les Procédés trouvés par G. DESPRET lui permettent de mouler dans la pâte de verre des objets doués de la beauté la plus pure. Avec la matière ordinaire du verre et quelques oxydes, il obtient les formes les plus délicates teintées des tons les plus subtils. Tout dans son œuvre concourt à la Beauté, et l'harmonie des couleurs et les variations d'intensité, et les contrastes et les dégradés.

G. DESPRET est et restera un des Maîtres de la Pâte de Verre. Admirateurs d'une belle œuvre nous nous plaisons à rendre hommage à un grand nom.

On le voit, la famille du Verre est grande et nous sommes loin de l'énumération complète de ses membres !

Nous pourrions — mais nous sortirions du cadre de ce modeste exposé — parler des Laitiers, des Scories, qui sont des parents plus éloignés, de même que du Verre Basique dont l'emploi en architecture s'est fortement répandu, du verre soluble, utilisé dans la confection des routes, etc.¹.

Nous pourrions aussi nous étendre sur la série des Verres spéciaux perméables aux rayons ultra-violet, aux rayons infra-rouges, aux rayons X. Tous jouent, et dans la science et dans l'économie générale, un rôle de plus en plus important.

Nous nous bornerons à ne pas les méconnaître et à affirmer leur grande utilité.

¹ P. GILARD : *Le Verre Soluble*, « R. U. M. », t. V, n° 5, 1920.



Pâte de Verre de G. Despret

CHAPITRE V

Les qualités du verre

Indépendamment des caractères inhérents à l'état vitreux, la plupart des membres de la famille du Verre ont des traits de ressemblance qui pourraient porter à les confondre, si l'on ne disposait de moyens propres à les identifier.

Ils ont un « air de famille » sur lequel nous ne nous méprenons que très rarement. Ils ont de grandes qualités dont nous disposons largement et aussi quelques défauts.

Mais la perfection est-elle de ce monde ? Nous leur pardonnons aisément ces défauts en présence des services qu'ils nous rendent, et souvent nous nous plaisons à chanter leurs louanges.

Parmi les qualités communes aux verres, celle qui peut-être frappe de prime abord, c'est la « transparence ».

Transparence

Transparence aux radiations visibles du spectre, d'abord, sous une épaisseur appréciable. Nous disons sous une épaisseur appréciable car c'est en cela que réside sa caractéristique.

La transparence, on le sait, est une propriété générale de la matière. Tous les corps sont transparents, mais ils le sont plus ou moins selon l'épaisseur que l'on considère et la plupart, même sous une épaisseur très faible, sont complètement

opaques. La transparence d'un corps est directement fonction de son épaisseur ; l'or, en feuilles de 0,1 micron est transparent ; le grès, le calcaire, toutes les roches, en somme, qui sous les épaisseurs sous lesquelles nous les voyons journellement sont tout à fait opaques, deviennent à une épaisseur de 0,04 mm. parfaitement transparentes, et l'on peut sans la moindre difficulté lire l'écriture au travers.

Le gros avantage de la plupart des verres, c'est d'être transparents au spectre visible à des épaisseurs sous lesquelles tous les autres corps sont opaques. La transparence du verre toutefois n'est pas parfaite et chaque traversée du verre par la lumière est accompagnée de deux pertes : une par réflexion au passage de la lumière de l'air dans le verre ou du verre dans l'air, due à la différence d'indice des deux milieux ; une seconde par absorption à l'intérieur de la masse elle-même.

Certains verres cependant ne laissent pas passer la lumière ; d'autres n'en laissent passer qu'une faible partie : ils la diffusent ; ils sont « translucides » : c'est le cas des verres opales ou opalins et du verre de silice dit « satiné ». Dans les premiers, la translucidité est due à la présence d'un composé en suspension dans la masse ; dans le second, à la présence de myriades de bulles d'air microscopiques.

Les verres — sauf les verres ferreux qui constituent une exception — sont aussi transparents aux radiations infra-rouges du spectre, à la chaleur, mais ils opposent à celle-ci une barrière infranchissable quand elle veut pénétrer la masse. Ils

se laissent traverser par la chaleur, mais ils ne la conduisent pas : ils sont diathermanes.

En général, les verres ne sont pas non plus transparents aux radiations ultra-violettes, sauf toutefois la silice fondue ou verre de silice qui, lui, est très perméable à ce rayonnement invisible et est, de ce chef, couramment employé dans la confection des lampes à vapeur de mercure qui servent à le produire.

Mais, comme il a été dit déjà, la perméabilité aux radiations est une fonction de la composition des verres ; on parvient, en agissant sur elle, à la modifier dans le sens désiré. C'est ainsi, par exemple, qu'on est parvenu, dans l'industrie des verres à lunettes, à réduire la perméabilité à l'infra-rouge funeste à la vue, et à augmenter très sensiblement celle des verres à vitres à l'ultra-violet solaire dont l'influence salutaire sur l'organisme humain est maintenant bien établie.

L'on ne s'est par arrêté à ces frontières du spectre et l'on réalise aujourd'hui des verres de plus en plus perméables aux rayons de ROENTGEN.

Fragilité

Une autre propriété caractéristique des verres — qui, si l'on veut, est un défaut qu'on est amené souvent à regretter — est leur « fragilité ». Ils ne supportent ni la violence ni la brutalité, et les chocs leur sont très souvent funestes. Et encore parvient-on, dans certains cas, à réduire cette fragilité en faisant subir aux pièces, immédiatement après leur confection, un traitement spécial

qui consiste à les plonger brusquement dans un bain d'huile à une température déterminée.

Ce traitement, qui a reçu le nom de *trempe*, augmente dans une mesure considérable la résistance des pièces au bris. Elles peuvent alors être manipulées sans les moindres précautions. Elles ne sont pas « incassables », comme on le proclame quelquefois, mais peuvent néanmoins résister à des manipulations qui en briseraient ou ébrécheraient d'autres.

La question de la fragilité du verre a fait l'objet de nombreuses études ; plusieurs théories ont été émises pour expliquer les causes du bris, dont aucune, à vrai dire, n'a résolu le problème. Les travaux de M. PRESTON toutefois, qui s'est appliqué à préciser le moment et l'endroit où la rupture s'amorce, ainsi que les conditions dans lesquelles elle se continue et le sens dans lequel elle se poursuit, ont apporté à la solution de la question une importante contribution.

Dureté

Tout en étant fragile, le verre est dur. Cette qualité — la dureté — présente, au point de vue du travail du verre à froid, une grande importance et on s'est efforcé de la mesurer. Mais comme actuellement encore on n'est pas exactement fixé sur sa définition scientifique, il est bien difficile d'en donner la valeur absolue ou de traduire en chiffres exacts son importance relative.

Plusieurs méthodes ont été préconisées. L'une des plus connues et des plus généralement employées consiste à déterminer si un corps peut

enrayer un autre choisi comme terme de comparaison, ou être rayé par lui. Le corps essayé est plus dur que celui qu'il raie et moins dur que celui qui le raie. On adopte alors une échelle de comparaison, celle de MOH, par exemple, couramment utilisée en minéralogie.

En ce qui concerne les Verres industriels, les résultats obtenus ne sont guère intéressants car leurs duretés sont assez voisines, et les différences sont de l'ordre de la précision de la méthode. La dureté moyenne est celle de l'orthose, n° 6 de l'échelle de MOH.

D'autres méthodes proposées par CRACE, CALVERT, JOHNSON, HUGENY, BOTTONE et PFAFF constituent un progrès sur la précédente, mais elles offrent dans la pratique des difficultés d'application sérieuses et ne permettent aucune évaluation de la valeur absolue de la dureté.

Le procédé le plus intéressant est celui d'AUERBACH qui appliqua une idée formulée par HERTZ.

Il consiste à placer l'une sur l'autre une surface plane et une surface sphérique de la même substance, sous une pression connue poussée jusqu'à la limite d'élasticité. AUERBACH appelle dureté, la valeur de la pression maxima au centre de la surface pressée, au moment où, soit la première déformation permanente, soit la rupture, se produit. Une formule simple permet de la déterminer.

L'un de nous¹, en 1905, a proposé de mesurer

¹ Ad. LECRENIER : *Notes de Verrerie*. « R. U. M. », 1903, t. XI et XII.

la dureté du verre par la méthode utilisée industriellement dans l'opération de la « taille », et a recherché la relation qui pourrait exister entre cette dernière et la dureté théorique déterminée par AUERBACH.

Le mode opératoire consistait à tailler, à l'aide d'une meule en grès de dimensions prévues, fonctionnant sous pression constante, des faces plates à la surface de gobelets de forme rigoureusement identique — faits de verres différents — et à mesurer le poids de verre enlevé dans un temps fixé.

Aucune relation ne fut trouvée entre la dureté ainsi déterminée et les résultats calculés d'après la formule d'AUERBACH, mais l'application de la méthode envisagée fit nettement ressortir que, en général, les verres à base de soude sont plus durs que ceux à base de potasse contenant la même quantité de silice ; que pour les verres sodico-calciques à même teneur en silice, la dureté augmente avec la teneur en chaux ; que l'acide borique communique au verre une grande dureté et qu'enfin, dans les verres à base de plomb, l'introduction de soude et de calcaire ajoute notablement à la dureté.

Résistance

Comme certains tubes ou récipients en verre sont destinés parfois à contenir des gaz sous forte pression, les qualités de « résistance » méritent, elles aussi, de retenir l'attention.

En général, les verres résistent mal à la traction. Leur résistance à l'extension, variable avec la composition, du reste, est de 4 à 7 kg. par mm^2

environ. Par contre ils résistent bien à la compression ; certains verres ont sous ce rapport une résistance supérieure à 100 kg./mm^2 .

L'on s'est efforcé d'établir des formules donnant, en fonction de la composition, la résistance des verres. Les résultats qu'elles fournissent sont très aléatoires, souvent contradictoires, et seules les mesures directes, bien que délicates, peuvent procurer quelque certitude. Le coefficient d'élasticité du verre est d'environ 7.500 kg./mm^2 .

M. LE CHATELIER fait cette remarque, que le temps a dans toutes ces expériences une très grande importance. Son influence a été mise en relief par les travaux de M. GRENET qui ont permis de conclure que tous les verres ont des ténacités peu différentes l'une de l'autre, et qu'il est prudent, pour des efforts très longtemps prolongés, de ne pas les faire travailler à plus de 1 kg./mm^2 .

Loi d'additivité

Nous avons insisté déjà sur l'influence de la composition sur les propriétés des verres. Comme il est relativement aisé de rechercher leur composition quantitative exacte, de trouver donc le pourcentage des différents oxydes et anhydrides qui les constituent, on s'est appliqué à établir des formules permettant de calculer certaines propriétés plutôt que de les déterminer par la méthode expérimentale.

On admet alors la loi dite d'« additivité », laquelle établit que la propriété résultante est la somme des propriétés des différents constituants. Cette loi fut notamment appliquée au calcul de la

densité, de la chaleur spécifique et de la dilatation des Verres.

Pour la densité, par exemple, SCHOTT et WINKELMANN ont arrêté la relation suivante dans laquelle $a_1, a_2, a_3 \dots a_n$ représentent les % d'oxydes, et $z_1, z_2, z_3 \dots$ les poids spécifiques correspondant à chacun d'eux :

$$\frac{100}{d} = \frac{a_1}{z_1} + \frac{a_2}{z_2} + \dots + \frac{a_n}{z_n}$$

Les valeurs des coefficients $z, z_2 \dots$, qui vérifient le plus rigoureusement la formule, varient quelque peu selon les différents expérimentateurs. Nous donnons ci-après celles qui sont le plus généralement employées.

TABLEAU I

Coefficients de densité

Si O ²	2,3	Ca O	3,3
B ² O ³	1,9	Ba O	7,
P ² O ⁵	2,55	Mg O	3,8
As ² O ⁵	4,1	Zn O	5,9
Na ² O	2,6	Pb O	9,6
K ² O	2,8		

Pour la chaleur spécifique du Verre, la formule suivante a été préconisée, dans laquelle $w, w_2 \dots w_n$ représentent les chaleurs spécifiques des dif-

férents oxydes existant dans le verre à raison de $x_1 \dots x_n$ %.

$$W = w_1 x_1 + w_2 x_2 + \dots + w_n x_n,$$

les valeurs de w se rapportant aux différents corps étant les suivantes :

TABLEAU II

Chaleurs spécifiques

Si O ²	0,1913	Ba O	0,0673
B ² O ³	0,2272	Ca O	0,1903
Zn O	0,1248	Na ² O	0,2674
Pb O	0,0512	K ² O	0,1860
Mg O	0,2439	Li ² O	0,5497
Al ² O ³	0,2074	P ² O ⁵	0,1902
As ₂ O ⁵	0,1276	Mn ² O ³	0,1661

La conductibilité thermique, elle aussi, a fait l'objet de recherches et l'on s'est demandé si, comme la chaleur spécifique et la densité, elle n'obéissait pas à la loi d'additivité.

On reconnut qu'il en est ainsi et les coefficients à attribuer à chacun des oxydes constituants, pour calculer la conductibilité en fonction de la composition chimique, sont les suivants qu'il suffit d'introduire dans une formule analogue à celle qui donne la chaleur spécifique :

TABLEAU III

Conductibilité thermique

Si O ²	0,0000220	As ² O ⁵	0,0000020
B ² O ³	0,0000150	Ba O	100
Zn O	100	Na ² O	160
Pb O	080	K ² O	010
Mg O	084	Ca O	320
Al ² O ³	200	P ² O ⁵	160

La dilatation enfin peut se calculer par une formule semblable :

$$3 \alpha = a_1 x_1 + a_2 x_2 + \dots + a_n x_n,$$

dans laquelle les coefficients x ont les valeurs suivantes :

TABLEAU IV

Nombres de dilatation

	Winkelman et Schott	Mayer et Havas	English et Turner
Si O ²	0.8		0.15
Na ² O	10.0		12.96
K ² O	8.5		11.70
Li ² O	2.0		

Nombres de dilatation (suite)

	Winkelman et Schott	Mayer et Havas	English et Turner
Mg O	0.1		1.35
Ca O	5.0		4.89
Ba O	3.0		4.2
Zn O	1.8	2.0	2.1
Al ² O ³	5.5		0.42
Ti O ²		4.1	
Zr O ²		2.1	
Cu O ²		2.1	
Ce O ²		4.2	
Th O ²		6.3	
As ² S ⁵		2.0	
P ² O ⁵		2.0	
Sb ² O ³		3.6	
Cr ² O ³		5.1	
Mn O		2.2	
Fe O		4.0	
Co O		4.4	
Ni O		4.0	
Cu O		2.2	
Pb O	3.0	4.2	
Al ² F ³		4.4	
Ca F ²		2.5	

En ce qui concerne la dilatation, l'exactitude de la loi d'additivité a été mise en doute par les travaux de M. GRENET qui l'a étudiée en opérant sur des verres très simples constitués essentiellement de silice ou d'acide borique et d'une base.

L'application que nous en avons faite aux verres industriels nous a cependant presque toujours donné une concordance suffisante avec les résultats obtenus par des méthodes expérimentales et confirmés par la pratique.

La dilatation des verres est très variable avec leur composition. Elle augmente en général avec leur teneur en alcalis et diminue avec celle en acide borique.

La silice fondue a un coefficient de dilatation extrêmement faible : 0,0000007, et l'on peut, sans risque de bris, plonger des pièces fortement chauffées dans l'eau glacée.

Avec certains verres par contre, la moindre variation brusque de température est préjudiciable.

Dilatation

La dilatation a, en verrerie, une importance capitale ; nous aurons l'occasion de revenir sur cette propriété.

Les diverses formules exposées plus haut constituent un mode de calcul facile et souvent suffisant pour les besoins de la pratique. Mais il importe de ne pas perdre de vue que les propriétés des verres varient généralement avec la température et, comme nous le verrons, avec l'état du verre lui-même, un verre plusieurs fois refondu

ayant — à sa composition centésimale identique — des propriétés différentes de celles du verre résultant d'une première fusion des éléments.

Conductibilité électrique

Au point de vue électrique, les verres sont de très bons isolants. Ils opposent au passage du courant, à la température ordinaire, une résistance comparable à celle de la porcelaine. Cette résistance diminue toutefois rapidement avec l'élévation de la température. La conductibilité électrique du verre est, en effet, d'ordre électrolytique et dépend de la mobilité interne de la masse. Il y a lieu cependant de distinguer la conductibilité superficielle de la conductibilité interne ; celle-là est due à la condensation superficielle de vapeur d'eau avec dissolution d'alcali et peut être assez élevée ; on peut l'éviter par recouvrement à l'aide de vernis isolants.

Propriétés optiques

Par suite de sa transparence aux radiations visibles, le verre était tout désigné pour servir aux usages de l'optique. Aussi l'a-t-on largement utilisé dans la confection des lentilles et des prismes.

La propriété que l'on exploite ici est la « réfringence ». Un rayon lumineux frappant la surface est dévié de sa direction et se rapproche de la normale à la surface au point frappé.

La déviation subie par le rayon est fonction de la composition du verre et diffère selon la longueur

d'onde de la radiation. Chaque verre est caractérisé par sa réfringence ou si l'on veut, par son indice de réfraction, rapport constant du sinus de l'angle d'incidence à l'angle de réfraction.

La réfringence étant différente pour les diverses radiations d'une lumière composée, on a désigné sous le nom de « dispersion » cette inégale réfraction des radiations.

La dispersion d'un verre est caractérisée par son pouvoir dispersif

$$V = \frac{N_K - N_H}{N_D - 1}$$

formule dans laquelle N_K N_H N_D sont les indices de réfraction par rapport aux raies du potassium, de l'hydrogène et du sodium.

Cette dispersion est une grande cause de difficultés dans la construction des systèmes optiques destinés à travailler à la lumière blanche. On y remédie par l'achromatisme ou combinaison de plusieurs verres ramenant en coïncidence les foyers correspondant aux différentes longueurs d'onde.

On a pu se rendre compte déjà de ce que le verre possède un ensemble de propriétés qui en font une matière des plus précieuses. Et ce ne sont là cependant que qualités de basses températures.

Il en est d'autres qu'il possède aux températures moyennes, c'est-à-dire quelque peu supérieures au point de ramollissement, et d'autres encore aux températures élevées auxquelles il est tout à fait fluide.

Nous aurons l'occasion d'étudier avec quelques détails l'influence de la température sur les propriétés du verre. Rappelons immédiatement qu'à mesure qu'on lui fournit de la chaleur, le verre d'abord rigide se ramollit, et il se ramollit de plus en plus jusqu'à atteindre une fluidité plus ou moins marquée.

Viscosité

L'élévation de température produit une réduction du frottement interne, de la viscosité de la masse; et cette viscosité, grâce à laquelle une masse de verre fondu reste pâteuse à une température sensiblement inférieure à celle de fluidité complète, est une propriété des plus importantes car elle est à la base de tout le travail de façonnage du verrier.

Elle joue aussi le rôle principal dans l'opération de la recuisson des pièces après fabrication, au moyen de laquelle se compensent les tensions internes qui prennent naissance au cours du travail, par suite du refroidissement, et dont la présence dans les pièces finies constitue une cause presque infaillible de bris.

De nombreuses méthodes ont été proposées pour déterminer la viscosité. Nous citerons celle de GREINER qui mesure la vitesse à laquelle sort d'une masse de verre fondu, une tige de platine soulevée par l'action d'une force constante; celle de ARNDT qui observe la vitesse de chute d'un corps de platine oblong dans un bain de verre fondu; celle de VESELY qui mesure la vitesse de pénétration d'un fil dans le verre fondu; celles de FRINCK, de

STALEY, de DOELTER, de WILLIAM et COX, de FIELD, et plus récemment de WASHBURN et SHELTON. Dans cette dernière, le verre est contenu dans un vase cylindrique en porcelaine, dans lequel est plongé un autre cylindre, également en porcelaine, animé d'un mouvement de rotation. La viscosité est mesurée par la force requise pour produire la rotation du cylindre intérieur. Elle est exprimée en unités absolues après tarage préalable de l'instrument par des liquides visqueux appropriés.

Ces diverses méthodes ne sont, en général, applicables qu'avec une certaine fluidité du verre. Celles de ZSCHIMMER et de TWYMAN permettent d'opérer à des températures voisines du ramollissement.

Mentionnons aussi les méthodes d'ENGLISH, différentes suivant qu'il s'agit de basses ou de hautes températures, et par lesquelles il arrive à obtenir la mobilité des Verres dans un intervalle de température s'étendant du point de cuisson à la fluidité à peu près complète.

Ces méthodes donnent, soit la viscosité absolue, soit la viscosité relative. La première, incontestablement utile au point de vue scientifique, l'est peut-être moins au point de vue industriel : le fait, pour le verrier, de savoir que telle modification apportée à la composition entraîne pour le Verre une viscosité tant pour cent plus élevée que celle du Verre qu'il travaille, est bien plus concret que celui de savoir que la viscosité augmente de tant d'unités C. G. S. Il est enclin naturellement à faire la comparaison avec le Verre dont il se sert le plus couramment.

Pour mesurer la viscosité relative, nous avons

adopté une méthode simple¹ qui consiste à noter l'intervalle de temps moyen qui sépare la chute de deux gouttes consécutives d'un verre donné, s'écoulant par un orifice de section circulaire de diamètre connu, et à calculer le temps nécessaire à l'écoulement d'un gramme de ce verre. Les résultats sont exprimés en secondes et l'on adopte, comme nombre de viscosité, le rapport entre le chiffre trouvé et celui donné par un Verre type pris comme unité.

Cette méthode nous a permis à maintes reprises de constater que la substitution de la potasse à la soude accroît la viscosité du Verre, lui donne plus de corps et rend le travail plus aisé ; le remplacement de la chaux par la magnésie se marque par une réduction de mobilité ; l'oxyde de baryum diminue sensiblement la viscosité et la substitution partielle de l'alumine à la chaux l'augmente au contraire fortement.

*
**

Le système d'écoulement de gouttes de Verre par un orifice de section déterminée nous a servi également à évaluer la « fusibilité » relative : nous estimons le degré de fusibilité en mesurant le temps que nécessite, à une température donnée, la fusion d'un poids de verre exactement connu. Ce temps est pris entre le moment où un creuset en platine, à tubulure contenant du verre froid,

¹ Ad. LECRENIER et P. GILARD : *Méthode de mesure pratique de la tension superficielle, de la viscosité et de la fusibilité des verres*. R. U. M. 1928, t. IV.

est introduit dans un four à la température de l'essai, et celui où s'écoule par la tubulure la première goutte de verre fondu.

Nous avons appelé « nombre de fusibilité », le nombre de secondes nécessaire, à la température donnée, à l'écoulement d'un gramme de verre, et « coefficient de fusibilité » le rapport de ce nombre à celui correspondant à un verre type pris comme terme de comparaison.

Par la méthode d'écoulement par goutte, nous avons pu déterminer également la tension superficielle du verre fondu dont la connaissance, dans certains procédés de fabrication mécanique, est de grande importance.

Les méthodes que nous avons préconisées ne sont certainement pas — comme nous l'avons nous-mêmes remarqué — exemptes de critique. Elles nous ont paru utiles et suffisantes pour les besoins de la pratique.

Nous ne nous étendrons pas davantage sur les qualités du verre. Nous aurons l'occasion de revenir sur certaines d'entre elles dans la suite de notre exposé.

CHAPITRE VI

La parure du Verre¹

L'art d'ornementer le verre est certainement aussi ancien que celui de le façonner. Les artistes de l'Antiquité sculptaient le bois, ciselaient les métaux, taillaient la pierre. Dès qu'ils eurent trouvé le moyen de fondre le verre, et de lui donner des formes gracieuses, harmonieuses, en général appropriées à la convenance cependant, les verriers s'efforcèrent de le décorer, de rehausser l'aspect des pièces à l'aide d'applications de caractère variable.

C'est au moulage, vraisemblablement, mode simple de décoration qui respecte la forme de l'objet, qu'ils eurent d'abord recours. Par des bandes droites ou brisées, des inscriptions, des côtes, des spires, ils modifièrent la surface unie des pièces et réalisèrent des motifs décoratifs dont certains d'un très heureux effet.

Ils s'appliquèrent ensuite à provoquer le relief des pièces déjà en forme, à l'aide de cordons rapportés. Cette manière de faire donna naissance notamment aux vases réticulés dont celui de Strasbourg est un des plus beaux spécimens.

Par la suite, on alla plus loin. Les multiples

¹ P. GILARD : *Le Verre. Le Problème de sa nature intime. Ses principales Propriétés. La Gobeleterie aux Cristalleries du Val-Saint-Lambert*. R. U. M., 15 mai 1926.

objets que l'on fabriquait avaient une surface unie, plaisante à l'œil, sans doute, mais que l'on pouvait néanmoins embellir encore. N'était-il pas possible, à l'imitation des pierres précieuses, d'y tailler des facettes étincelantes aux lumières, d'y tracer des tableaux dont le coloris serait plus chatoyant de ressortir sur un fond lumineux et plus transparent, d'y ciseler des bas-reliefs ? Dans chacune de ces directions, l'esprit inventif de l'homme s'est donné libre cours et l'Antiquité connut ainsi la décoration à froid qui fut réalisée de trois manières : par la taille, par la gravure en creux et par la ciselure en relief.

Le vase PORTLAND, provenant de la collection Barberini, conservé au British Museum, et le vase des Vendanges, du musée de Naples, sont des chefs-d'œuvre qui montrent nettement le degré de perfection qu'avait atteint la verrerie antique dans l'art de ciseler le verre.

Dans le procédé de gravure en creux, l'ouvrier usait le verre suivant le motif à obtenir ; dans le procédé par ciselure, il dessinait vraisemblablement le motif et par le système de gravure en creux, usait la masse de fond pour faire ressortir le relief.

Le principe des différents modes de décoration du verre n'a guère changé ; les moyens de réalisation, s'adaptant à l'évolution technique qui s'est marquée au cours des siècles, ont seulement facilité, mais dans une mesure considérable, le travail autrefois lent et pénible, et permis d'obtenir des effets remarquables.

De nombreuses recherches, associées parfois à d'heureux hasards, ont multiplié les méthodes de

décoration, et par elles l'on a pu donner au verre une parure variable à l'infini.

En même temps qu'une industrie délicate, la verrerie est devenue un art d'autant plus difficile qu'il est astreint à des techniques plus spéciales.

Actuellement — indépendamment de l'ornementation par moulure dont certains artistes ont tiré un merveilleux parti — le verre est décoré par la taille, la gravure à la roue, la gravure à l'acide et au sable, la peinture, la dorure et la métallisation.

C'est en gobeletterie et en cristallerie surtout que la coquetterie du verre s'est donné libre cours bien que l'industrie du verre à vitres, occasionnellement, ne la dédaigne pas, qu'il soit d'usage courant de biseauter et d'argenter les glaces pour en faire des miroirs et que la peinture sur verre ait porté à la perfection l'art merveilleux des vitraux, primitivement obtenus par l'assemblage de verres colorés et dont le moyen âge a laissé des témoins de toute beauté.

En dehors des effets décoratifs que l'on peut obtenir par modification de la surface du verre, la coloration qu'il est susceptible de prendre a été d'un grand appoint dans son ornementation et l'on a largement utilisé la gamme infinie des tons dont est prodigue la Nature.

Coloration

D'abord inhérente à l'impureté des matières premières employées, la coloration fut dans la suite provoquée par introduction dans la masse

d'une série d'éléments chromogènes qui permettent d'obtenir les nuances les plus variées.

La fabrication du verre blanc, clair et transparent, constitue une difficulté. Elle implique l'emploi de matières d'une pureté absolue ou la mise en œuvre d'artifices destinés à faire disparaître, en les compensant, les colorations produites par l'usage de composants plus ou moins impurs.

La coloration peut s'obtenir dans la masse qui est alors entièrement teintée ou par la superposition de verres, blanc et coloré, procédé qui est largement exploité et qui, combiné aux méthodes appliquées dans la décoration, permet d'obtenir des effets réellement surprenants.

L'opération qui consiste à recouvrir le verre blanc d'un verre coloré, en général en pellicule très mince, a reçu le nom de « doublage » ou « plaquage » du verre.

Sous une apparence relativement simple, la question de la coloration du verre est très complexe car les divers éléments chromogènes agissent de façon fort différente selon le milieu auquel ils sont incorporés et suivant aussi les conditions de la fusion.

Le mode d'action des colorants, lui-même, est variable d'après leur nature et, pour préciser quelque peu la façon dont ils se comportent, l'un de nous¹ a été amené à les ranger en trois catégories et à distinguer les colorants immédiats, les colorants de saturation et les colorants de cémentation.

¹ Ad. LECRENIER : *Notes de Verrerie*. « R. U. M. », 1903, t. XI et XII.

Les premiers produisent dans les verres des teintes dont l'intensité est directement en rapport avec la proportion dans laquelle ils sont employés. A ce groupe appartiennent l'oxyde de cobalt, l'oxyde de nickel, les oxydes ferriques et ferreux, l'oxyde cuivrique, l'oxyde chromique, les oxydes manganiques et manganeux, l'oxyde d'urane, les sulfures et les séléniures alcalins et alcalino-terreux. Tous ces corps donnent au verre une coloration propre, quelle que soit leur teneur, et la teinte obtenue pourrait servir, dans des conditions identiques de composition de verre et d'épaisseur, à un dosage colorimétrique de la proportion d'oxyde incorporé.

Les seconds, les colorants de saturation, ne colorent le verre qu'à partir d'une certaine teneur, et généralement dans certaines conditions de température seulement.

A cette catégorie appartiennent l'oxyde cuivreux, les composés d'or, les sels argentiques, l'oxyde stannique, les phosphates, les arséniates, les fluorures.

L'oxyde cuivreux, par exemple, colore le verre en rouge mais il ne suffit pas de l'introduire en quantité quelconque pour obtenir la coloration. Au contraire, le verre reste absolument incolore jusqu'au moment où l'on a atteint une certaine teneur, variable du reste avec la composition chimique du verre. Lorsque ce minimum de teneur est atteint, le verre devient alors rouge et la coloration obtenue est subitement très intense. Il est pratiquement impossible d'obtenir avec l'oxyde cuivreux, un verre coloré dans la masse et présentant, suivant la teneur en colorant, une teinte

croissant de façon continue du rose pâle au rouge foncé.

L'or se comporte d'une façon analogue mais la coloration ne se produit pas aussi brusquement que dans le cas précédent. La teinte que l'on obtient le plus couramment est le pourpre mais, suivant les conditions de réchauffement, selon la température, les conditions de la fusion et la composition du verre, on peut avoir du violet, du bleu, du vert et même du jaune-brun.

Dans les deux cas cités, il s'agit cependant bien du même processus dans la coloration mais l'état du chromogène est différent et nous verrons à quoi sont dues les divergences constatées dans les teintes obtenues.

Les phosphates, les arséniate, les fluorures provoquent l'« opalisation » du verre. Celle-ci ne se produit qu'avec un minimum de colorant et la place de ces produits est ainsi toute désignée parmi les colorants de saturation.

Le verre peut être aussi coloré par teinture ou cémentation.

Le jaune et le rouge rubis peuvent être obtenus en faisant pénétrer à l'intérieur du verre solidifié et façonné, certaines substances appliquées à la surface et en chauffant le verre ainsi garni à une température nettement inférieure au ramollissement.

La teinture du verre en jaune par l'argent est réalisée en recouvrant la pièce à teindre d'un enduit composé d'une poudre inerte (ocre rouge) et de chlorure ou de sulfure d'argent, et en chauffant légèrement au rouge sombre. Après refroidissement,

dissement, un lavage à l'eau enlève l'enduit, et la surface du verre, sans avoir rien perdu de son brillant, apparaît colorée.

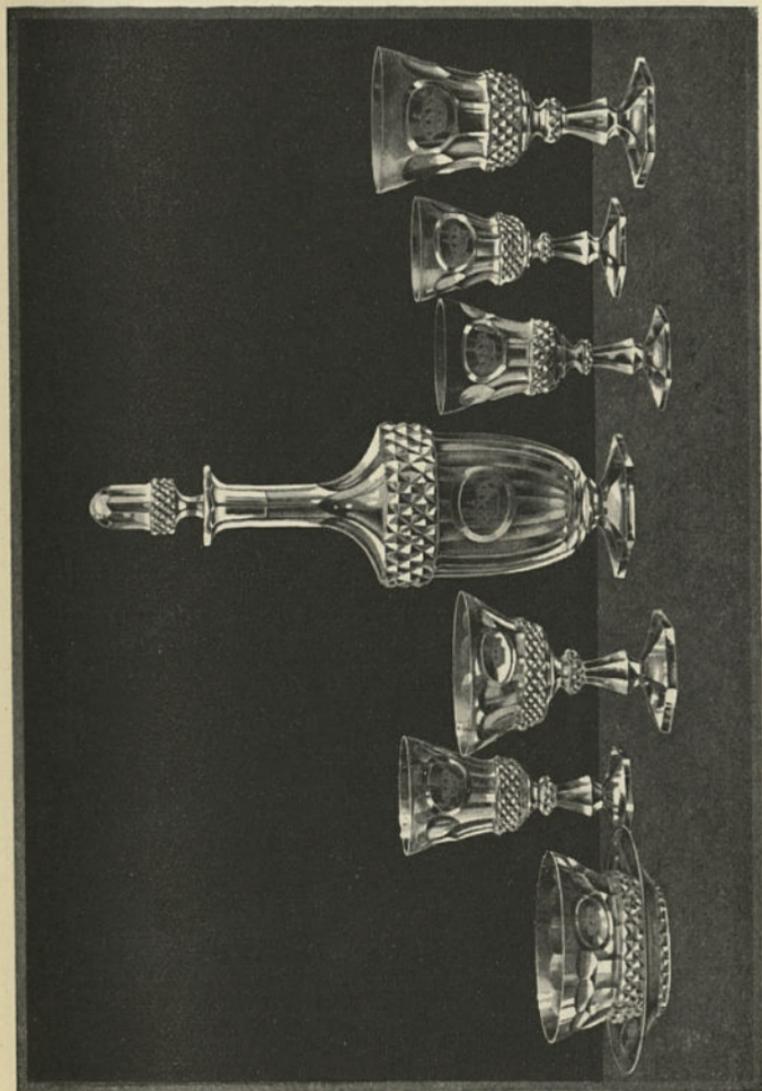
Le rouge s'obtient d'une façon analogue en remplaçant le sel d'argent par de l'oxyde cuivrique. Deux cuissons sont toutefois nécessaires : la première en atmosphère oxydante (suivie du lavage de la pièce), la seconde en atmosphère réductrice.

Les moyens dont on dispose pour colorer le verre sont donc assez variés et la teinte qu'on lui communique suffit souvent à elle seule à le parer, à lui donner un aspect plus attrayant. Car il importe de ne pas perdre de vue que le verre, par les qualités de transparence et de brillant qu'il possède à un degré élevé, se suffit souvent à lui-même. Le cristal se présente à nous sous forme de vases, de coupes à parois très minces, superbes dans leur simplicité et dont tout enjolivement ne pourrait que nuire à la beauté. Qui ne connaît ces coupes sur haute tige, oscillant parfois tels des calices de fleurs diaphanes ? Qui n'a admiré ces vases clairs ou teintés dont la paroi semble presque immatérielle ?

Taille

La taille du verre et surtout du cristal permet cependant l'obtention de facettes et de surfaces fortement réfléchissantes où se joue la lumière et qui le font paraître illuminé de mille feux.

Le procédé consiste à tracer, sur la surface des pièces, des entailles plus ou moins profondes, selon des motifs déterminés.



Service de table en cristal taillé et gravé

L'opération comporte plusieurs phases :

1° Le dégrossissage qui s'effectue à l'aide de roues en fer et d'un abrasif très dur, le carborundum, par exemple, ou à l'aide de roues en carborundum ;

2° La taille proprement dite qui se fait au moyen de meules en grès ou en alundum ;

3° Le polissage des creux que l'on réalise par l'emploi de roues en liège et de pierre ponce ;

4° Le lustrage des parties polies qui s'effectue au moyen de meules en liège ou en feutre et de potée stannifère.

Le dégrossissage donne une surface rugueuse, grossière, à gros grains ; la taille, une surface mate d'un grain très fin ; le polissage ramène au verre son éclat ; le lustrage lui rend son brillant.

Le lustrage s'est effectué longtemps à l'aide de potée d'étain, produit qui en réalité contenait 66 % d'oxyde de plomb, PbO.

Après de multiples essais, l'un de nous¹ remplaça ce produit toxique par une potée non plombifère, innovation d'une importante portée sociale puisqu'elle supprima dans une large mesure les cas de saturnisme, si fréquents auparavant dans l'industrie de la cristallerie et dans d'autres, notamment celle du polissage des marbres.

¹ Ad. LECRENIER : *Résultats obtenus dans la lutte contre le Saturnisme aux Cristalleries du Val-Saint-Lambert.* « Annales des Mines de Belgique », 1921.

Gravure

La *gravure à la roue* s'opère à l'aide de petites meules en cuivre et d'émeri de différentes grosseurs ; le polissage de la gravure se fait avec des roues en plomb. La gravure à la roue ne laisse dans le verre que des creux peu prononcés en général, mais permet de réaliser les décors les plus complexes. Certaines roues ont un diamètre de 10 cm. ; d'autres ont les dimensions d'une tête d'épingle.

La gravure à la roue, dont la délicate morsure donne aux motifs gravés un relief puissant et une incomparable expression, est une réelle ciselure du verre et le grand art du graveur, se combinant au talent de l'artiste, conduit à la réalisation de merveilleux effets.

*
* *

La *gravure au sable* s'obtient en projetant un jet de sable très fin à la surface des pièces. Durant l'opération, celles-ci sont enfermées ou protégées dans une enveloppe métallique dans laquelle est découpé le motif à graver.

*
* *

Le décor du verre par le procédé de *gravure chimique* a pour base l'action sur le verre de l'acide fluorhydrique — le seul qui attaque les silicates — dilué dans l'eau et additionné d'un peu d'acide sulfurique.

La méthode consiste à barbouiller de cire la pièce à graver, en enlevant avec une pointe la cire selon le motif à réaliser, et en plongeant

ensuite les pièces ainsi préparées dans un bain d'acide dont la composition varie suivant les cas. L'acide attaque la partie dégarnie de cire. Un savonnage élimine la cire après gravure.

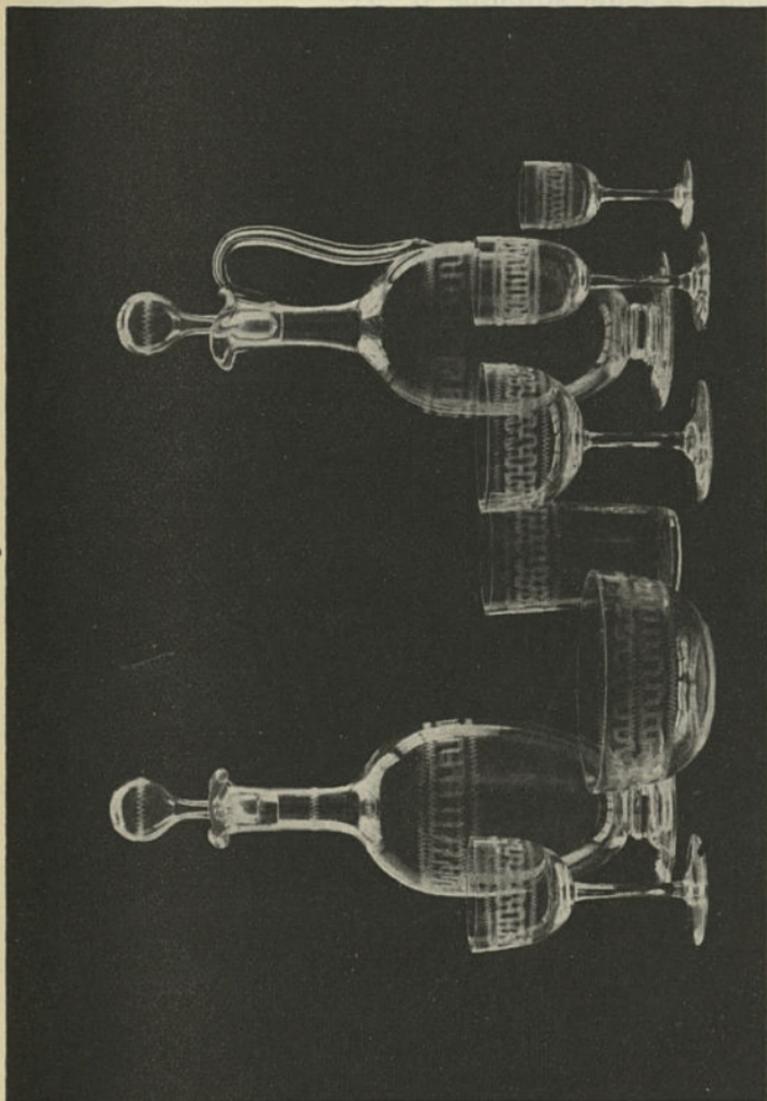
L'enlèvement de la cire suivant le décor à obtenir se fait au moyen de machines à guillocher et de pantographes. Les premières donnent des dessins géométriques ayant un axe de symétrie, tels des grecques, des arceaux, etc.

Les secondes machines, complexes puisqu'elles doivent reproduire sur des surfaces quelconques, souvent bombées et de dimensions variables, des dessins gravés dans une plaque d'acier dont l'ouvrier suit les contours avec un stylet, actionnant lui-même les pointes gravantes, fournissent la représentation absolue de ces dessins.

La gravure chimique peut aussi se faire par impression. Dans ce cas, les parties destinées à être préservées de l'action de l'acide sont recouvertes par décalcomanie d'une réserve de cire molle transportée d'une plaque d'acier dans laquelle on a préalablement gravé le dessin à reproduire.

Dans tous les cas, les pièces une fois barbouillées sont fixées sur des supports appropriés et plongées dans les bains d'acide pendant des temps variables selon l'importance du dessin, sa nature, l'importance du creux à réaliser, la force du bain — celle-ci variant elle-même avec la concentration —, la température et le nombre des pièces traitées.

Lors de l'attaque du verre par l'acide fluorhydrique, il se forme de l'eau et du fluorure de silicium Si F_4 qui, sous l'action de l'eau, se trans-



Pièces décorées par le procédé de guillochage

forme en acide fluosilicique avec formation simultanée d'acide silicique $H^4 Si O^4$.

C'est aussi dans cette réaction de l'acide fluorhydrique sur la silice que le matage du verre trouve son fondement. Celui-ci toutefois n'est pas dû seulement à la corrosion du verre : il résulte également d'une action ultérieure consistant en une cristallisation provoquée par l'acide fluosilicique instable qui se produit dans les conditions précitées.

La surface du verre matée chimiquement est formée, en effet, d'une infinité de cristaux transparents qui réfractent les rayons lumineux ; comme ils sont orientés dans toutes les directions, les surfaces qu'ils constituent paraissent mates. Ces cristaux qui adhèrent fortement à la surface du verre sont des fluosilicates insolubles dans l'eau. Ils se forment par action de l' $H^2 Si F^6$ instable sur des fluorures alcalins solubles dans l'eau et ajoutés au bain.

Pour que la gravure soit mate, il importe que la cristallisation du fluosilicate marche d'elle-même de façon que les cristaux adhèrent au verre au moment de leur formation.

Peinture

La peinture sur verre s'obtient à l'aide d'émaux vitrifiables à une température inférieure au point de ramollissement du verre.

Elle se fait au pinceau comme la peinture ordinaire et les pièces sont alors passées au moufle, à une température bien déterminée à laquelle

l'émail se vitrifie sans que les pièces soient déformées.

Comme nous l'avons dit déjà, la peinture sur verre a été largement utilisée dans la réalisation des vitraux qui sont faits de morceaux de verres peints, assemblés par des plombs disposés souvent suivant l'inspiration de l'artiste, placés de façon à ne pas apporter de perturbation dans l'ensemble et parfois même à le rehausser.

La conduite du feu dans la cuisson des verres de vitraux est très délicate, car les émaux employés ne se vitrifient pas tous à la même température. La cuisson se fait en moufle, les émaux se vitrifient, s'associent pour donner un tout dorénavant inaltérable. Au sortir du moufle, les différents fragments sont soigneusement nettoyés, assemblés entre eux et l'ensemble fixé alors aux armatures qui doivent le maintenir en place dans la baie, où la lumière, en le traversant, fera valoir toute sa splendeur.

Fluogravure

La *fluogravure* est une combinaison de la peinture sur verre et de la gravure à l'acide.

Grâce à la facilité avec laquelle s'étendent au pinceau les émaux des colorations les plus diverses, on a pu par la combinaison de ces deux procédés, obtenir les effets les plus variés, et la décoration du verre n'a plus connu de bornes. L'art a trouvé dans le verre un auxiliaire précieux qui lui a apporté sans réserve le concours de ses merveilleuses propriétés.

La fabrication de formes esthétiques, la superposition des teintes, la réalisation des dégradés, les reliefs brusques, les creux accentués ont permis à l'artiste de donner libre cours à son talent pour l'obtention d'effets relevant de l'art le plus pur. C'est ainsi que sont nés les chefs-d'œuvre des MULLER, des DAUM, des GALLÉ, dont la merveilleuse technique traduit une poésie intense, anime en quelque sorte la matière et nous force à l'aimer.

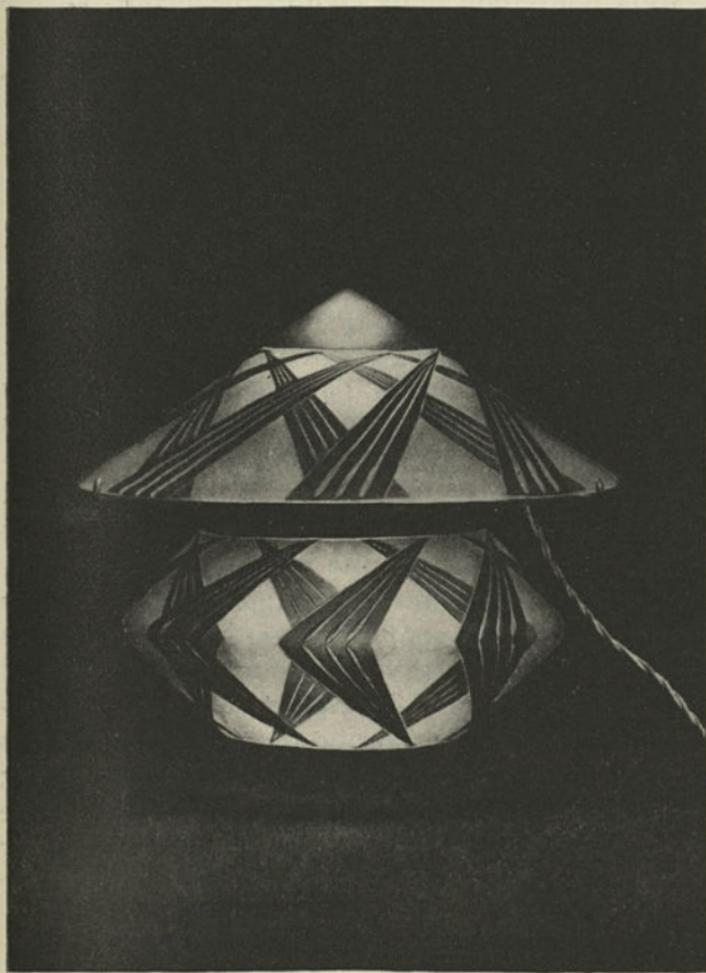
Que ne pourrions-nous dire sur ces pièces uniques où le cristal retient l'insaisissable, où le vapoureux des nuages s'associe aux clartés lunaires, où le dernier rayonnement d'un soleil automnal s'épand sur les feuilles jaunes ou rougeoyantes des buissons, où la blancheur des neiges ouate des toits perdus parmi les arbres dénudés !

Dans ces œuvres qui relèvent de l'art dans toute sa pureté, le verrier est devenu poète : la technique s'est associée à la poésie dans sa marche vers le Beau !

Métallisation

La *métallisation du verre*, qui consiste en principe à le rendre conducteur de l'électricité et à le recouvrir d'un métal approprié, à l'argenter, par exemple, ou à le dorer, a donné lieu, elle aussi, à d'intéressantes applications.

Grâce à la facilité relative avec laquelle on peut produire sur la surface du verre des motifs décoratifs, en creux ou en relief, que le dépôt métallique épouse jusque dans leurs moindres recoins, on a pu aisément imiter, à des prix relativement



Lampe décorée par le procédé de la fluogravure

réduits, les pièces les plus riches en ces précieux métaux.

Nous pourrions nous étendre beaucoup encore sur la décoration du verre car la ressource est grande. Nous nous sommes bornés à indiquer les procédés d'ornementation les plus couramment employés.

*
* *

Nous pouvons toutefois citer encore l'association des émaux colorés dans les *verres murrhins*, véritables poudingues artificiels résultant de l'agglomération par du verre incolore de fragments de verres colorés ; dans les *verres filigranés* — ceux à l'intérieur desquels on perçoit des filets teints arrangés suivant des dessins variés, — qui sont fabriqués à l'aide de baguettes colorées, englobées dans le verre clair de façon à former des ballottes travaillées ensuite par les procédés ordinaires ; et dans les *millefioris*, presse-papier dans la masse desquels sont incluses des fleurs ou des concrétions de pâtes vitreuses multicolores.

Mentionnons aussi le *givrage du verre*, préconisé par BAY, en vue de reproduire les magnifiques efflorescences que le givre imprime sur les vitres ; le procédé consiste à dépolir la pièce au sable de façon à réaliser une surface rugueuse, à recouvrir cette surface d'un enduit dont l'adhérence au verre est très forte et à sécher la pièce à l'étuve. Par suite de la contraction qui se produit sous l'effet de la chaleur, l'enduit se resserre fortement, arrachant des éclats de la pellicule de verre superficielle, ce qui donne à l'ensemble l'aspect d'un givrage réel.

Le *craquelage* enfin résulte de la production d'un réseau de fines craquelures dans le verre au moment de sa préparation. Il s'obtient en refroidissant brusquement la paraison dans l'eau ; elle se fendille aussitôt en tous sens. Il suffit alors de la réchauffer suffisamment pour ressouder les fragments mais non pour faire disparaître complètement les fissures qui les séparaient.

*
**

C'est par ces nombreux moyens que l'homme, toujours ingénieux, a réussi à tirer d'une admirable substance les effets les plus variés, dont certains rehaussent, en faisant valoir mieux ses brillantes propriétés, l'attrait que le verre présente toujours pour nous.



CHAPITRE VII

Les énigmes du Verre¹

Bien qu'existant depuis une très haute antiquité, bien que répandu dans tous les milieux de par le monde, quelle que soit la forme sous laquelle il se présente, tesson vulgaire ou cristal sonore et magnifique, le verre est resté pour nous un grand inconnu.

Il vit entouré de mystère. Sa nature intime se dérobe à nos investigations et nul encore, jusqu'ici, n'est parvenu à le doter d'une définition précise. Il ne constitue pas — empressons-nous de le dire — un cas unique. Il n'est pas le seul corps qui soit très répandu, très connu, que l'on ne « connaît » pas, et l'eau qui inonde le monde ne l'est, croyons-nous, pas beaucoup plus que lui.

La matière elle-même, du reste, quelle qu'elle soit, se livre-t-elle complètement à l'homme et la science moderne ne nous révèle-t-elle pas chaque jour des faits nouveaux ouvrant sur sa constitution des horizons insoupçonnés ?

Les choses, très souvent, ne sont pas toujours aussi simples qu'elle le paraissent de prime abord et les points d'interrogation qui hérissent l'étude du verre n'ont rien qui doive trop nous étonner.

¹ P. GILARD : *Le Verre et ses Enigmes*. « Bulletin Soc. Chim. de Belgique », t. 37, 1928.

La première énigme qui se pose est celle de sa constitution.

Nous avons énuméré les matières qui servent à le fabriquer, de sorte qu'au point de vue élémentaire, la composition d'un verre, si complexe soit-elle, peut être rapidement et parfaitement déterminée : une simple analyse chimique résout le problème. Mais si l'on se place au point de vue physico-chimique, si l'on cherche la façon dont les éléments sont associés, la question revêt un caractère complexe.

Il y a une cinquantaine d'années, on pouvait encore, au point de vue chimique, définir le verre comme un trisilicate double répondant à la formule approximative $6 \text{ SiO}^2 \cdot \text{MO} \cdot \text{M}^2\text{O}$, dans laquelle MO représentait la chaux ou l'oxyde de plomb, M^2O l'oxyde de sodium ou de potassium.

Depuis lors, la composition du verre a, comme nous l'avons vu, subi des transformations profondes. La science, en ces dernières années, a fait un pas énorme. Elle a mis en œuvre des procédés d'investigation d'une extrême précision qui ont nécessité des perfectionnements sans nombre d'appareils connus, ou la création d'appareils nouveaux. Le verre joue, dans la majeure partie d'entre eux, un rôle primordial.

Pour faire face aux exigences de la science moderne, pour suivre l'ascension vers la connaissance toujours plus parfaite des choses, on a dû modifier l'outil et créer des verres nouveaux. Aux constituants ordinaires ont été adjoints des éléments qui, en tout ou en partie, ont remplacé les premiers et communiqué au produit final les précieuses qualités que l'on attendait de lui.

La silice fut partiellement remplacée par l'anhydride borique, les anhydrides titanique, phosphorique, arsénique ; à la chaux et à l'oxyde de plomb furent adjoints l'oxyde zincique, l'oxyde magnésique, l'alumine, l'oxyde barytique, etc., tandis que les bases alcalines étaient complétées par l'oxyde lithique. Et à côté des verres complexes ainsi obtenus, auxquels les éléments ci-dessus énumérés apportent l'appui de leurs propriétés spéciales, un autre verre, — de composition simple, celui-là, puisqu'il n'est constitué que de silice, — le « verre de quartz », vit le jour et par ses qualités précieuses, non seulement fournit à la science des possibilités insoupçonnées, mais introduisit dans l'industrie, en particulier dans l'industrie chimique, de remarquables perfectionnements.

On est donc bien loin maintenant des trisilicates simples puisque l'on peut se trouver en présence de verres qui n'ont de commun entre eux que l'oxygène qui entre dans la composition des anhydrides comme dans celle des bases.

Sous l'action du feu, les composants s'associent entre eux, mais que donne la fusion des éléments réunis dans un même creuset, dont certains sont plus fusibles que leurs voisins ; dont d'autres renferment des constituants volatils qui se dégagent sous l'influence de la chaleur, mais dans une mesure différente selon leur nature ; dont d'aucuns encore sont susceptibles de cristalliser dans certaines conditions, si pas eux, les composés auxquels ils donnent naissance, composés qui au cours d'une même fonte peuvent se dissocier et se recombinaer dans des conditions différentes ?

La question, dans son ensemble, est dominée par la loi des équilibres chimiques, mais à quoi conduisent-ils ?

Le verre est-il une combinaison chimique définie complexe, un mélange simple de composés chimiques définis, un mélange de certains composés formés avec les oxydes constituants, une dissolution de composants l'un dans l'autre, une dissolution de composants et de composés formés au cours de la fusion dans un composant en excès ? Si oui, dans quelle mesure s'effectue la dissolution des constituants et ces constituants eux-mêmes, quels sont-ils ?

Nous avons fait remarquer déjà qu'une des caractéristiques des verres est de pouvoir subsister à l'état surfondu, propriété qu'en général ils tiennent de la silice, laquelle la possède à un haut degré et la communique à tous les composés qu'elle forme et qui, dans les verres complexes, peuvent être très nombreux. Ces composés, amorphes eux-mêmes, sont miscibles les uns aux autres et miscibles à la silice si elle est en excès, de sorte que l'ensemble que donne la fusion des éléments constitutifs est vraisemblablement une solution réciproque de silicates en état permanent de sursaturation. Le problème se complique encore du fait que cette solution peut dissoudre et conserver à l'état amorphe des corps comme le chlorure et le sulfate de Na qui, considérés isolément, n'auraient pas la faculté de prendre cet état.

On est donc ici en plein mystère, et si l'on peut affirmer avec certitude que les verres sont des solutions solides hors d'équilibre à la tempé-

pérature ordinaire, on ne peut rien préjuger des composés qui les forment.

Les quelques données que l'on possède actuellement sur les systèmes simples des oxydes entrant dans leur composition, les études se rapportant aux variations des propriétés en fonction de cette composition sont trop incomplètes, et tout à fait insuffisantes pour mettre en relief l'existence de l'un ou l'autre composant bien défini. La seule chose que l'on soit autorisé à croire d'après l'étude des propriétés des constituants, c'est que ces derniers exercent sur le produit fini une influence nettement caractérisée, ce qui fait penser qu'ils sont loin d'être intégralement dans le verre à l'état combiné et qu'ils s'y incorporent souvent en conservant leurs qualités propres. Dans le solvant comme dans la partie dissoute, il existe des indices de la présence de constituants individuels, ce qui laisse croire que le verre n'est pas une solution idéale homogène.

Les solutions réciproques de silicates ou, si l'on veut, les solutions de silicates dans un verre de base ($6 \text{ Si O}^2 \cdot \text{MO} \cdot \text{M}^2\text{O}$), sont analogues aux dissolutions des sels dans l'eau, et les phénomènes divers que l'on rencontre dans les solutions aqueuses se retrouvent dans ces dissolutions de silicates. Nous en voyons la preuve dans les phénomènes colloïdaux et les phénomènes de coloration qui constituent des bases intéressantes de comparaison.

Dans le verre comme dans l'eau, par exemple, les sels manganoux sont incolores et, dans l'un comme dans l'autre cas, ne décèlent leur présence que par un certain degré d'oxydation et, quand les conditions sont identiques, les teintes obtenues

sont elles-mêmes semblables. Il en est de même pour les oxydes du chrome, du nickel, du cobalt, de l'urane, pour les polysulfures, etc.

A côté des dissolutions simples, on rencontre aussi dans les solutions de silicates, le cas des suspensions colloïdales, tels le rouge, le pourpre, le bleu, toute la gamme en somme des teintes produites par l'or, les solutions opales ou opalescentes obtenues dans les verres par addition à la composition de phosphates, de fluorures, de composés stanniques ou titaniques.

Il n'est pas douteux qu'il s'agit bien là de phénomènes colloïdaux, l'ultra-microscope montre nettement les particules, mais, étant donné la viscosité du milieu où elles se meuvent, leurs déplacements sont fortement réduits.

Nous évoquerons ici la mémoire de notre savant professeur W. SPRING et nous rappellerons ses remarquables travaux *Sur l'Illumination de certains Verres* — travaux dont la littérature semble souvent oublieuse et qui cependant constituent les premiers jalons dans l'étude de la constitution colloïdale des verres.

Utilisant, en 1900, la découverte qu'il avait faite peu avant, qu'un éclairage lumineux intense décèle dans un liquide non seulement les particules microscopiques qui composent les solutions colloïdales mais encore les particules que le microscope est impuissant à faire voir, il reconnut que « le verre comme l'eau admet deux sortes de solutions, bien distinctes dans une lumière d'une intensité déterminée : les solutions colloïdales et les solutions non colloïdales » et, en étudiant ainsi d'une part la dissolution dans le verre de certains

métaux dont l'or, l'argent, le cuivre, et d'autre part celles d'oxydes chromogènes, il émet sur la coloration des verres un ensemble de considérations dont l'avenir a vérifié le bien-fondé.

Nous avons dit que le verre est une solution surfondue.

Au point de vue physique, il n'est donc pas un liquide normal ; à l'état de surfusion, il est instable et la moindre cause peut être de nature à détruire son faux équilibre. Dans certaines conditions, il peut cristalliser, certains de ses constituants du moins peuvent le faire. Mais cette cristallisation qui est courante avec la plupart des liquides surfondus et qu'il est même difficile d'éviter, ne se produit qu'assez rarement avec le verre.

Pour que la cristallisation, la dévitrification se produise, il faut en effet deux choses : d'abord que la masse contienne un ou des centres de cristallisation, ensuite que ces centres se développent plus ou moins rapidement pour devenir sensibles, ce qui implique une certaine vitesse de cristallisation.

Il est possible et même probable que le verre contient des germes, des centres de cristallisation et s'il n'en contient pas initialement, il se peut qu'à certaines températures et dans certaines conditions des combinaisons ou des décompositions se produisent, qui en introduisent. Mais leur accroissement est vraisemblablement tellement lent qu'ils n'arrivent pas à des dimensions perceptibles.

Au reste, à partir d'une certaine limite, la vitesse de cristallisation diminue avec la surfusion et comme les verres sont des liquides très surfondus,

la vitesse de cristallisation en leur masse est vraisemblablement très faible.

La cristallisation est un phénomène moléculaire : elle exige pour se produire une certaine mobilité des molécules. Si celles-ci sont gênées dans leurs mouvements par le frottement intérieur, il leur est difficile de s'orienter, de se grouper.

Précisément, les verres ont, à la température ordinaire, un très grand frottement intérieur. Ils sont visqueux surtout à partir d'une certaine température. A un moment donné même, la viscosité est telle que les molécules sont complètement immobilisées. On conçoit dès lors qu'ils soient un milieu peu propice à la cristallisation. Néanmoins, comme nous le verrons, celle-ci peut se produire et comme elle est cause de multiples ennuis, il est heureux que la grande viscosité du verre soit un obstacle à ce phénomène dangereux.

Indépendamment du rôle qu'elle joue dans la dévitrification, et dans de nombreux autres phénomènes du reste, la viscosité du verre a une influence marquée sur la constitution intime. Celle-ci résulte, en effet, directement des réactions qui se produisent entre les composants, réactions qui sont elles-mêmes fonction de la mobilité moléculaire et seront plus ou moins parfaites selon qu'elles auront eu ou non le temps de s'opérer.

Suivant la température et sa durée d'action, selon la viscosité du verre à ce moment, de nouveaux équilibres s'établissent, des réactions s'achèvent et c'est ce qui explique que du verre refondu n'a pas les mêmes propriétés physiques que le même verre obtenu par fusion directe des

éléments, et que les refontes successives donnent pour une même composition centésimale des produits physiquement différents.

Les différences constatées dans l'allure des courbes de dilatation, dans la densité, dans la viscosité d'un même verre plusieurs fois refondu, sont suggestives à cet égard. Aussi ne peut-on guère définir avec certitude les propriétés d'un verre qu'en précisant au préalable son passé thermique.

L'énigme de la constitution du verre est donc bien réelle. Elle détermine, au fond, toutes celles qui jalonnent son étude et notamment tous les phénomènes encore inexplicables qui se présentent dans la zone qui sépare l'état rigide, apparemment solide, du verre, de celle où il est complètement ramolli, où il approche de la fluidité, intervalle que par suite des particularités qu'il présente on a nommé « zone critique » et qui depuis quelques années a vivement retenu l'attention.

Le verre qui, ainsi que nous l'avons vu, présente à l'état apparemment solide, — donc jusqu'aux températures voisines du ramollissement, — des caractéristiques et des propriétés régulièrement variables avec la température, indique lorsqu'on dépasse ce point, des anomalies dans ses propriétés physiques qui montrent que la masse subit à ce moment des transformations profondes.

Ces modifications se produisent entre des limites de température qu'il est assez aisé de déterminer et au delà desquelles, dans un sens et dans l'autre, les propriétés varient de façon régulière.

C'est à l'intervalle de température compris entre ces limites, à la zone intermédiaire, en

somme, entre l'état apparemment solide et l'état nettement visqueux, que l'on a donné le nom de « zone critique ».

On y a découvert :

- 1° Des modifications thermiques ;
- 2° Des anomalies de dilatation ;
- 3° Des variations de réfringence et de densité ;
- 4° Des variations de résistance électrique.

Tous ces phénomènes ont été mis nettement en évidence par des mesures physiques de haute précision. Leur accentuation varie en général selon que l'on a affaire à du verre recuit ou à du verre trempé, ce dernier caractérisé comme nous l'avons dit par la présence dans sa masse de tensions internes plus ou moins prononcées, introduites par un refroidissement brusque ou irrégulier de la matière.

L'étude systématique des effets thermiques qui se produisent lors de la chauffe du verre est due à MM. TOOL et VALASEK et MM. TOOL et HILL, qui les ont décelés en traçant les courbes de chauffe du verre par la méthode du thermocouple différentiel, ordinairement employée en analyse thermique.

Les courbes sont établies de façon que les variations d'ordonnées représentent les variations de température entre le verre et le corps neutre ; les abscisses, les températures du verre à ce moment (fig. 1). Par cette méthode, on a pu non seulement établir l'existence de manifestations thermiques lors de la chauffe du verre, mais montrer aussi que les effets endothermiques ou exothermiques décelables par la forme des courbes de

chauffe d'un verre varie en grandeur selon le traitement thermique auquel le verre a été soumis et fait ressortir aussi que le traitement thermique initial qu'un verre a subi est toujours le facteur déterminant des variations observées.

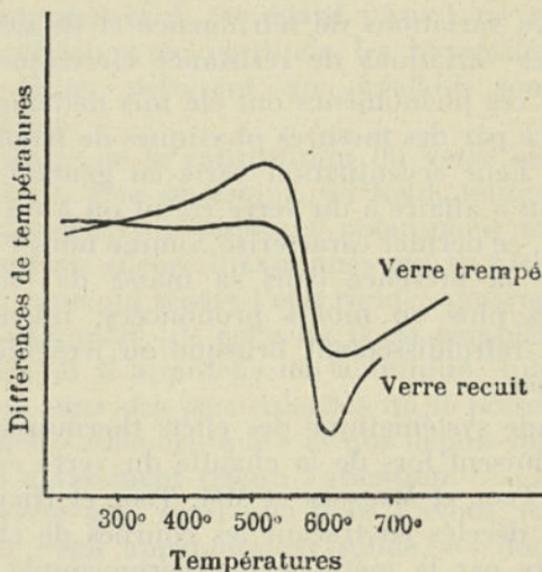


Fig. 1

Au cours de l'échauffement d'un verre, il se produit, à un moment donné, une absorption de chaleur anormale par rapport à l'absorption uniforme qui s'opère aux températures plus basses ou plus élevées. L'intervalle dans lequel se produit cet effet thermique correspond aux températures ordinairement adoptées pour la cuisson du verre. Une fois cet intervalle passé, le verre — recuit — tend à s'échauffer de façon régulière.

Nous disons le verre « *recuit* » car avec le verre trempé les phénomènes sont tout à fait différents. Comme le montre la courbe, la quantité de chaleur absorbée par un verre trempé est plus faible que celle absorbée par un verre recuit. En outre, avec le verre trempé, on note souvent l'existence d'un effet exothermique qui précède et parfois s'étend dans la région où l'effet endothermique est normalement observé. Ces différences entre le verre recuit et le verre trempé sont d'autant plus marquées que la trempe est plus importante, c'est-à-dire que la rapidité du refroidissement antérieur à travers l'intervalle critique a été plus grande ou que la température initiale du refroidissement a été plus élevée, et l'on a pu démontrer que les différences entre les deux états d'un même verre sont affectées par la durée pendant laquelle le verre a été maintenu aux températures à partir desquelles la trempe prend naissance, fait qui se conçoit aisément si l'on songe que le maintien du verre pendant un certain temps à une température donnée lui permet de prendre un état d'équilibre particulier à cette température.

L'étude des courbes thermiques du verre est de très grand intérêt pour le problème de la recuisson. Nous ne faisons ici que signaler les phénomènes thermiques qui se produisent et ne nous y arrêtons pas davantage.

La dilatation du verre est une de ses propriétés importantes. Elle est à la base de l'industrie de l'émaillage et de la fabrication des pièces doublées en cristallerie. Pour qu'un émail adhère bien à un métal sans se fissurer, sans se craqueler ; pour qu'un verre recouvre intimement un autre verre,

il importe que la pièce à doubler et la matière de couverture aient absolument le même coefficient de dilatation. S'il en est autrement, la moindre variation de température portant les deux corps en contact à se dilater différemment entraîne le bris de l'émail, en général le moins résistant.

L'une des méthodes les plus précises pour mesurer la dilatation du verre est celle des interférences (anneaux de NEWTON) appliquée par M. LE CHATELIER notamment, dans un dilatomètre très pratique auquel nous avons eu parfois recours et qui nous a toujours donné des résultats satisfaisants.

Cet appareil malheureusement ne permet de faire des mesures qu'à des températures relativement basses, 100° ou un peu au delà, alors qu'il est très désirable, au contraire, que les mesures s'étendent à un grand intervalle de température. Toutefois, comme les résultats obtenus montrent que la dilatation est linéaire pour le verre recuit, il suffit d'établir les valeurs de la dilatation dans ces conditions et d'extrapoler les résultats pour obtenir celles correspondant aux températures plus élevées. C'est de cette façon que l'on a toujours opéré jusqu'en ces derniers temps et c'est pourquoi certains faits d'une importance capitale ont échappé à l'attention des chercheurs.

Car, en établissant la courbe de dilatation des verres par des méthodes directement applicables jusqu'au ramollissement, on ne tarda pas à constater que la dilatation du verre, d'abord régulière et absolument linéaire, subit, aux températures quelque peu inférieures au ramollissement, des variations remarquables. Comme le montre la

fig. 2, à la ligne droite qui indique la régularité parfaite de la dilatation, succède une portion courbe qui marque un accroissement de dilatation et à laquelle succède enfin une nouvelle droite montrant que la dilatation est à nouveau régulière mais plus accentuée. Cette dernière allure se maintient jusqu'au ramollissement qui se marque par une chute brusque de la courbe de dilatation.

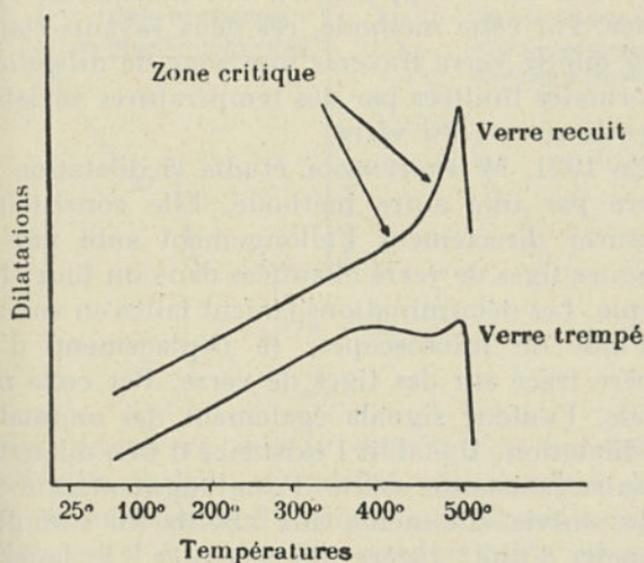


Fig. 2

Les anomalies de dilatation ont été signalées en 1920 par PETERS et CRAGOË qui établirent les courbes en utilisant la méthode des interférences et en l'adaptant aux mesures à haute température. Cette méthode est très précise car elle n'exige que de petits échantillons de verre qui peuvent dès lors être maintenus à des températures absolument

constantes dans toute leur masse. Elle consiste à observer à l'aide d'un appareil de PULFRICK, par exemple, les franges produites par les rayons d'une source monochromatique réfléchis par les deux plaques d'un interféromètre entre lesquelles se trouve l'échantillon à étudier.

Toute élongation de l'échantillon provoque un déplacement des franges d'interférence qu'il suffit d'évaluer en se rapportant à une marque de référence. Par cette méthode, ces deux savants établirent que le verre traverse une zone de dilatations anormales limitées par des températures variables avec la nature du verre.

En 1921, M. PIETENPOOL étudia la dilatation du verre par une autre méthode. Elle consistait à mesurer directement l'allongement subi par de longues tiges de verre chauffées dans un four électrique. Les déterminations étaient faites en suivant à l'aide de microscopes, le déplacement d'un repère tracé sur des tiges de verre. Par cette méthode, l'auteur signala également des anomalies de dilatation. Il établit l'existence d'une dilatation linéaire constante suivie d'une augmentation rapide, suivie elle-même aux abords du ramollissement d'une légère décroissance, à laquelle correspondent toutefois des valeurs supérieures encore à celles des températures moins élevées.

En 1922 enfin, M. LE CHATELIER présenta à l'Académie des Sciences les résultats des recherches de M. P. LAFONT qui, à l'aide du différentiel de CHEVENARD, décela également trois parties dans la ligne de dilatation du verre recuit : une partie rectiligne correspondant à une dilatation parfaitement régulière, une partie courbe et à nouveau

une partie droite s'étendant jusqu'au ramollissement marqué par la chute brusque de la ligne. Les figures 3 donnent les courbes qui ont été obtenues dans notre laboratoire, avec ce même appareil, à l'aide d'une éprouvette en boromica, recuite et trempée.

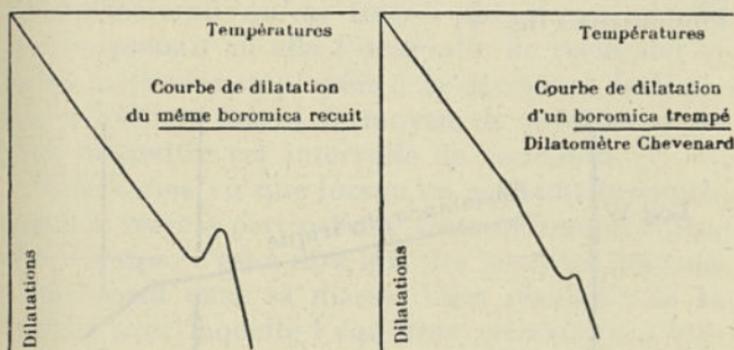


Fig. 3

*
**

Nous avons vu que le verre qu'on considère comme un isolant, en réalité n'en est pas un ; mais sa résistance électrique aux basses températures est si élevée que sa conductibilité est tout à fait négligeable. A mesure que la température augmente, la conductibilité s'accroît rapidement et si l'on figure en diagramme les variations du log de la résistance par rapport à la température, on obtient une ligne droite qui indique donc la constance de la variation. A un moment donné toutefois, la conductibilité augmente brusquement, augmentation qui se marque par un coude dans la ligne et qui indique qu'à ce moment le

verre subit une transformation. Et il se fait que les variations de conductibilité électrique, les effets thermiques, les anomalies de dilatation et autres se produisent à des températures variables avec la nature du verre mais qui se correspondent et sont localisées dans la zone critique. Elles indiquent que le verre à ce moment se modifie profondément (fig. 4).

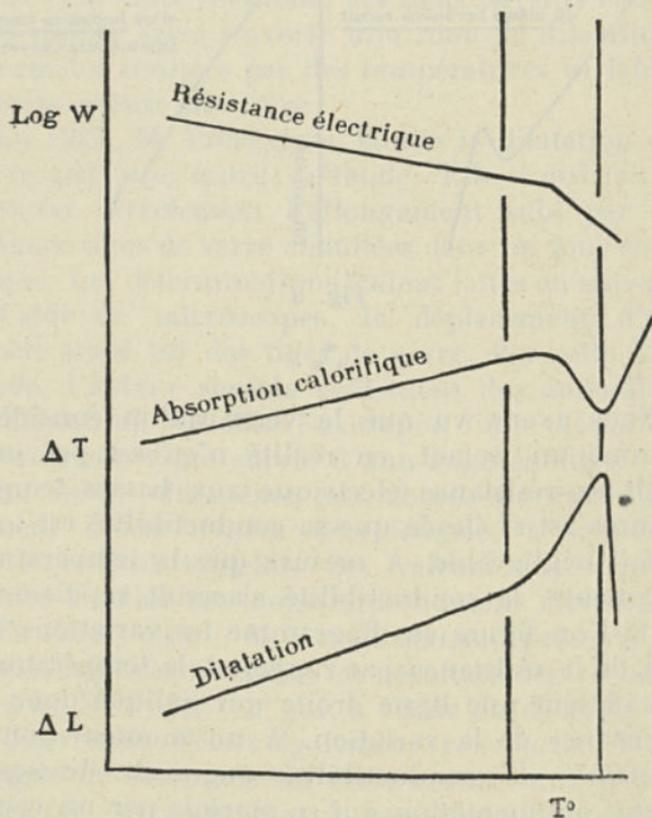


Fig. 4

Si nous avons décrit avec quelques détails — bien que sommairement encore — les méthodes mettant en relief l'existence de la zone critique, c'est parce qu'elles résument en elles les derniers progrès réalisés dans la physico-chimie du verre. Mais l'existence de cette zone critique du verre ne présenterait qu'un intérêt théorique, si elle ne comprenait en elle l'intervalle de recuisson et si les méthodes employées à la déceler, à la limiter, n'avaient fourni le moyen de préciser et de bien connaître cet intervalle de recuisson.

Nous avons vu que lorsqu'on refroidit brusquement le verre à partir d'une certaine température, il se trempe, c'est-à-dire que des tensions internes s'établissent dans sa masse. Elles résultent de la lenteur avec laquelle l'équilibre calorifique s'installe dans le verre, mauvais conducteur de la chaleur, et des dilatations et retraits différents qui en sont la conséquence, et se marquent par le fait que les pièces examinées entre nicols croisés montrent des colorations plus ou moins intenses.

Il importe de faire disparaître ces tensions qui compromettent la solidité des objets, et pour y arriver il faut réchauffer le verre à une température appropriée, le recuire. Le tout est de bien choisir la température de l'opération, et il n'est guère possible de la préciser rigoureusement.

Mais on peut établir des limites entre lesquelles elle se trouve, et la gamme des températures qui les sépare constitue l'intervalle de recuisson. TOOL et VALASEK ont adopté d'une part la température à laquelle la biréfringence commence à disparaître, d'autre part celle où elle s'évanouit complètement.

Remarquons que les mesures de biréfringence sont très délicates et très difficiles sinon impossibles dans certains cas, par exemple dans celui des verres intensément colorés. C'est pourquoi la connaissance de la zone critique acquiert une importance capitale car elle correspond à l'intervalle de recuisson. On a démontré, en effet, qu'il existe une étroite dépendance entre les températures de compensation des tensions optiquement déterminées par TOOL et VALASEK, et les températures établies par les méthodes que nous avons précédemment décrites, caractérisant la zone critique. Et s'il est difficile d'établir la variation, avec la température, de la biréfringence, il est relativement facile d'étudier celle des autres propriétés et de repérer ainsi la zone critique.

Profond est encore, on le voit, le mystère du verre. Mais l'espoir est permis que l'on arrivera un jour à le dissiper. Peu à peu s'effaceront les brumes qui entourent sa connaissance. Les découvertes récentes dont nous venons sommairement de résumer les résultats, bien que n'étant pas encore expliquées, nous le font mieux connaître déjà. Elles nous permettent d'augurer de l'avenir qui dissipe tant d'inconnu.

CHAPITRE VIII

La vie interne du Verre ¹

Nous avons vu que le verre est un liquide qui, à la température ordinaire, a l'aspect solide par suite de la très forte viscosité qu'il acquiert au refroidissement et qui ne lui permet pas de prendre l'état solide parfait qui correspond à sa nature et qui est l'état cristallisé ; qu'étant en permanente surfusion, il se présente un état de déséquilibre physique et chimique qui est le siège d'une série de phénomènes de différentes natures, provoquant dans la masse des modifications parfois profondes.

Nous avons signalé celles qu'il subit par refontes successives et qui se conçoivent, du reste, assez aisément.

Ce que la chaleur fait à des températures supérieures au point de ramollissement, elle le fait aussi à des températures bien moins élevées et elle n'est pas le seul agent qui ait ce pouvoir : la lumière, les radiations diverses (rayons ultraviolets, rayons X, émanations du radium), le temps lui-même, tels de puissants magiciens, ont sur le verre, à la température ordinaire même, une action plus ou moins marquée.

Ces différents agents déplacent des équilibres

¹ Ad. LECRENIER : *La Vie interne du Verre*. VI^e Congrès Int. de Chimie Pure et Appliquée, Bruxelles 1926.

et leur puissance s'affirme par des phénomènes souvent sensibles, telles des cristallisations spontanées, des variations de coloration, des dévitrifications partielles, tous faits, en somme, qui nous révèlent que le verre n'est pas, comme le diamant par exemple, un corps mort ayant atteint son maximum de stabilité ; qu'il porte en lui-même une vie non apparente, il est vrai, latente plutôt, mais continue néanmoins.

Et cette vie cachée, que peuvent animer des agents externes, semblable au feu qui couve sous la cendre et qu'un souffle ranime, il la vit pendant des périodes séculaires.

Un coup d'œil jeté sur une série de verres anciens nous montre qu'il en est bien ainsi. Les pièces ont une teinte blanchâtre et semblent embuées. Il n'est pas douteux qu'elles ont subi une altération. Dans certains cas, l'humidité ou d'autres agents atmosphériques en sont des facteurs importants, mais souvent aussi l'aspect de la matière indique que la cause est autre, qu'elle tient à une transformation de la masse elle-même, et que seul le Temps a été le facteur en jeu. La masse s'est cristallisée ou du moins tend vers l'état cristallin : il s'est produit un déplacement de son équilibre métastable vers un équilibre plus stable.

Sous la seule influence du temps, le verre peut évoluer lentement, progressivement vers l'état stable qui correspond à la cristallisation de ses éléments. Avec certains verres, même, cette transformation intime se produit assez rapidement, d'une façon qui n'est pas directement sensible,

mais qui se révèle quand on les chauffe légèrement. Le fait est bien connu. Il a été maintes fois constaté par les verriers qui travaillent le verre au chalumeau et qui, pour éviter tout mécompte au cours du façonnage des pièces, n'emploient que du verre de fabrication récente.

La cristallisation du verre s'observe aussi souvent dans certaines vieilles glaces et vieux miroirs qui finissent par devenir complètement opaques.

Une des preuves les plus frappantes de la possibilité de cristallisation du verre sous la seule influence du temps, nettement sensible celle-là, puisqu'on assiste pour ainsi dire à la naissance des cristaux, se trouve dans les collections de l'Institut chimique de la Faculté des Sciences de Nancy. On peut y voir un bloc de verre de 600 à 700 gr., vieux d'une cinquantaine d'années environ. M. GÜNTZ, membre de l'Institut de France, le savant directeur de la Faculté des Sciences de Nancy, a bien voulu nous le confier quelques jours pour l'examiner et nous autoriser à le photographier.

Il est représenté par les fig. 5 et 6.

Il comporte un grand nombre de cristaux sphérolitiques. Il y a 40 ans, M. GÜNTZ n'en avait compté que trois. Tous les autres se sont formés avec le temps, spontanément et, à leur nombre, on peut aisément se rendre compte de la façon dont, depuis lors, la cristallisation a progressé.

Un second cas, non moins intéressant, de cristallisation spontanée nous a été communiqué par M. Michel LARONDE, administrateur-directeur de la Société anonyme des Verreries et Manufactures de glaces d'Aniche.

C'est un bloc de verre de glacerie contenant un énorme sphérolite, dont le diamètre s'accroît de façon continue.

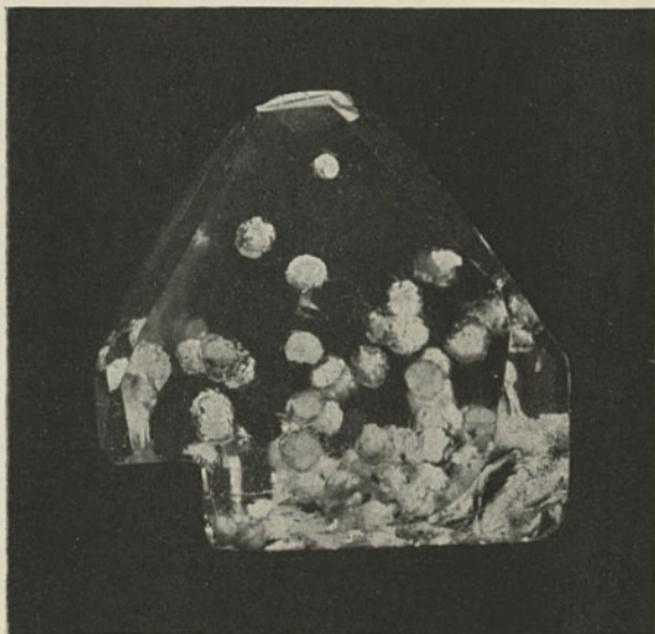


Fig. 5. — *Verre de Nancy*

Ce remarquable échantillon est représenté par la fig. 7.

Ce sont là des exemples éclatants de la transformation intime que subit le verre et qui révèle sa vie cachée.

Il en est d'autres et, parmi eux, un des plus frappants, des plus intéressants aussi parce qu'il tombe également sous nos sens, est le déplacement du zéro des thermomètres.

L'on sait que la mesure précise des températures au moyen de thermomètres à mercure présente de sérieuses difficultés, par suite de ce phénomène qui a sa cause, précisément, dans la nature du verre.

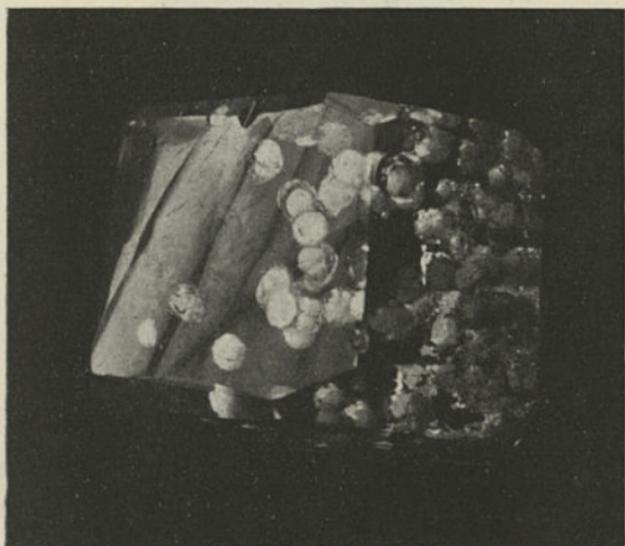


Fig. 6. — *Verre de Nancy*

Si, en effet, on porte une masse de verre d'une température T^0 à une température T^1 et qu'on la ramène ensuite à la température T^0 , c'est-à-dire si l'on produit une oscillation entre T^0 et T^1 , on observe qu'après l'oscillation, le volume du verre a subi une modification permanente. Le verre présente de l'hystérésis de dilatation : c'est à elle qu'est due la variation du zéro des thermomètres et c'est par la méthode thermométrique que

M. MARCHIS¹ a pu préciser les causes de ce phénomène important. Étudié avant lui depuis près de cent ans par de nombreux chercheurs, la variation du zéro a donné lieu à des travaux qui, il est vrai, n'avaient d'autre guide que l'expérience, mais qui, néanmoins, conduisirent à des résultats remarquables : au fait, notamment, que certains verres possèdent un déplacement minimum du zéro et que, grâce à certaines précautions, il est possible de rendre ce déplacement à peu près insensible. Le mérite de M. MARCHIS est d'avoir étudié mathématiquement le phénomène, d'avoir recherché les lois qui le régissent, et par ses travaux et les expériences sur lesquelles il les a étayés, d'avoir jeté sur la question un jour nouveau.

En établissant les lois des déformations permanentes du verre, il a pu se rendre compte des modes opératoires des constructeurs et leur donner l'apparence et le sens logique qui leur manquaient jusqu'à lui, et le moindre mérite de sa remarquable étude n'est pas d'avoir résolu, d'une façon aussi satisfaisante que possible, la question relative à l'influence des oscillations de la température sur les déformations permanentes du verre.

On sait qu'immédiatement après son façonnage, toute pièce en verre est fortement « trempée » par suite de la brusque chute de la température, lors du passage du verre quasi liquide au verre apparemment solide.

La masse est, comme nous l'avons dit, dans un état de déséquilibre interne qui compromettrait

¹ MARCHIS, *Les modifications permanentes du Verre et le déplacement du zéro des thermomètres.*

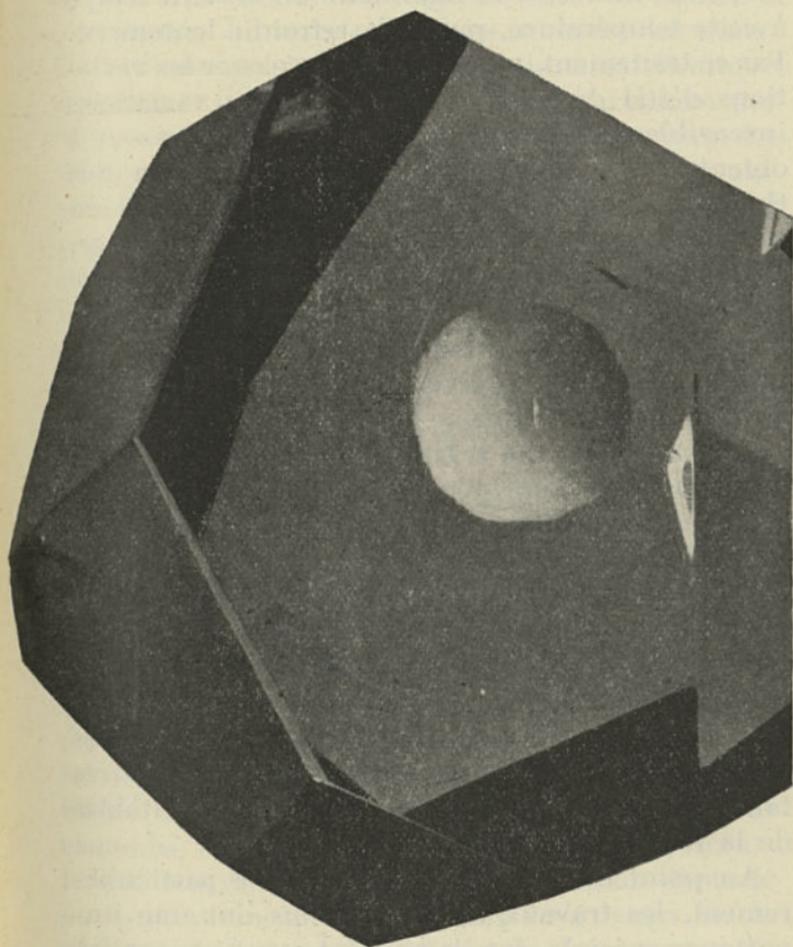


Fig. 7. — Verre dévitrifié des Verreries et Manufactures de Glaces d'Aniche (grandeur naturelle).

sa solidité, si on ne le faisait disparaître. Nous avons vu qu'on y arrive par l'opération du recuit, qui consiste à réchauffer la pièce à une température déterminée, à la maintenir un certain temps à cette température, puis à la refroidir lentement. Par ce traitement, on arrive à faire passer les variations d'état du verre dans l'ordre des variations insensibles, des variations dites « séculaires » et à obtenir, par exemple, dans la construction des thermomètres, une fixité à peu près absolue du zéro. Par des considérations thermodynamiques, M. MARCHIS démontre qu'il y a avantage à recuire le verre à la plus haute température compatible avec son état, car plus la température est élevée, plus vite le recuit arrive à être séculaire. Mais il montre que le résultat peut être atteint également à basse température. Il faut, dans ce cas, un temps beaucoup plus long pour pénétrer dans la région des variations séculaires, et le mode opératoire le plus efficace pour atteindre le but est de produire des successions d'échauffements et de refroidissements lents, c'est-à-dire des oscillations lentes de la température entre des limites déterminées. On réalise ainsi des variations cycliques qui finissent par conduire à l'équilibre dans la masse. Les oscillations de la température peuvent être très faibles, de l'ordre même des variations inévitables de la température ambiante.

Au point de vue qui nous intéresse particulièrement, les travaux de M. MARCHIS ont une importance spéciale, car ils révèlent que pour rendre compte des déformations permanentes du verre, il importe de mettre en ligne des modifications permanentes chimiques et des modifications perma-

nentes élastiques, dont les effets se superposent dans la majorité des cas. Ils nous confirment que le verre est susceptible de modifications internes, que des causes, même légères, sont de nature à provoquer. Le verre subit dans sa masse des transformations qu'aucun moyen optique ni chimique ne permet d'identifier, mais qui apparaissent par des manières d'être différentes de la matière. Le déplacement du zéro des thermomètres en est une preuve sensible. Les variations cycliques que l'on obtient à basse température, sous l'influence de refroidissements et de réchauffements répétés, sont le résultat de l'avancement ou de la régression de transformations internes de la masse.

Elles ne sont du reste qu'un cas particulier d'un phénomène plus général, auquel nous nous arrêterons quelque peu.

Nous avons vu que, sauf exception, les verres sont caractérisés par l'existence d'une période visqueuse intermédiaire entre l'état apparemment solide, qui correspond aux basses températures, et l'état quasi fluide, qui correspond aux températures élevées. En d'autres termes, on obtient un verre quand la structure de la masse fondue est de nature à produire une viscosité élevée, à des températures auxquelles il existe encore des possibilités de transformation, de cristallisation, par exemple. Cette viscosité élevée entrave ces transformations et, d'autre part, constitue un obstacle ou tout au moins un élément retardateur de la réalisation des modifications de la masse qui, sans elle, seraient possibles à ces températures. La masse est en quelque sorte resserrée par des liens invisibles qui la maintiennent dans un équilibre

fictif. Mais les liens, soit avec le temps, soit sous l'action d'influences extérieures, peuvent se distendre. La masse s'adapte alors à des conditions nouvelles. Son équilibre se déplace, sa structure se modifie, des réactions d'abord entravées se poursuivent et il en résulte une nouvelle manière d'être qui diffère parfois totalement de la manière d'être primitive et qui s'en écartera d'autant plus que les influences agissantes auront été plus actives et pendant un temps plus long.

Parmi ces influences, la plus marquante est la température. Elle a sur l'état du verre une influence dominante. La constitution même de la masse dépend de sa valeur et de sa durée d'action, non seulement à un instant donné, mais dans la suite des temps. Elle est le résultat de la série des états thermiques antérieurs. En un mot, la constitution du verre à un instant donné dépend non seulement de son état initial, mais aussi et surtout du temps qui lui a été nécessaire pour s'adapter de lui-même à l'équilibre qui correspond à la température à laquelle on le considère.

De nouveau, nous trouvons une preuve de la vie latente que possède le verre. Elle se traduit ici par la variation des propriétés avec le traitement thermique et se marque notamment par des modifications de la densité et des constantes optiques, modifications qui souvent avaient été constatées, mais n'avaient pu être logiquement expliquées.

C'est ainsi qu'un verre présente des densités et des réfringences différentes, selon qu'il a été refroidi lentement ou rapidement, qu'il a subi des réchauffages successifs, etc. L'influence du

traitement thermique se marque du reste aussi sur les propriétés chimiques.

Un exemple assez probant de ces idées se présente dans un verre, anormal au sens industriel du mot, et qui n'a qu'un intérêt scientifique : c'est un tétrasilicate double de plomb et de sodium. Il contient donc deux molécules supplémentaires de SiO_2 . Ce verre s'obtient complètement transparent, mais quand on le réchauffe légèrement, il se remplit de cristaux très nets et devient opaque. L'examen microscopique a montré que ces cristaux étaient constitués par de la silice sous forme de cristaux de cristobalite, noyés dans une masse vitreuse.

Il y a donc élimination d'une certaine quantité de SiO_2 qui, à certaines températures est, soit dissoute, soit combinée dans le verre.

A son tour, la partie vitreuse et englobant les cristaux cristallisera dans la suite des temps et il est possible que la cristobalite passera elle-même à une variété plus dense de silice, au quartz, peut-être. Les géologues pourront, sans doute, tirer des conclusions intéressantes de ces constatations au point de vue de la formation des roches cristallines.

On peut aussi, dans le cas de verres d'une basicité plus grande que la normale, assister à la séparation d'une partie d'une base : le cas s'observe journallement dans les flints lourds très riches en PbO ; le verre du fond du creuset est plus riche en PbO que celui de la surface. Il se produit une liquation.

Nous attirons l'attention sur la formation possible, dans le verre, d'agrégats moléculaires pou-

vant conduire à des structures hétérogènes qui, cependant, ne sont en général pas toujours sensibles. Aussi le verre à l'état amorphe et parfaitement recuit est-il considéré comme isotrope. Ses propriétés sont les mêmes dans toute la masse, quelle que soit la direction que l'on considère. Il est alors sans aucune action sur le plan de polarisation de la lumière et, examiné au microscope pétrographique entre nicols croisés, donne un champ uniformément noir. Il est dans un état d'équilibre physique qui peut se prolonger durant de longues années, mais qui cependant, un jour, disparaîtra, car l'équilibre chimique de la masse n'est pas, lui, réalisé, et tend toujours à s'établir par une cristallisation des éléments. Le caractère vitreux disparaît alors pour faire place à un aspect porcelanique, sur lequel RÉAUMUR a le premier attiré l'attention. L'état d'isotropie du verre ne se maintient toutefois que si les conditions dans lesquelles se trouvent les pièces sont rigoureusement constantes. De très faibles variations de température, la chaleur de la main, par exemple, sont de nature à introduire dans le verre d'optique des tensions internes très faibles, il est vrai, mais réelles, et qui s'accusent par des variations de biréfringence nettement décelables à l'aide d'un polariscope sensible. Les efforts mécaniques ont un effet analogue et le poids propre des grands objectifs provoque en certains points de leur masse des hétérogénéités physiques analogues aux précédentes.

En prenant comme preuves le verre de Nancy et le verre d'Aniche, nous avons parlé de l'action du temps. Emprasons-nous de dire que ces verres

constituent des exceptions car, à la température ordinaire, la dévitrification demande en général un temps très long et ce phénomène qui, à haute température, est très fréquent, par suite de la mobilité des molécules et de leur aisance à s'orienter, ne se marque que rarement d'une façon aussi nette à basse température. Il dépend essentiellement de la nature du verre et de la température à laquelle il est maintenu. Certains verres ne cristallisent que très difficilement, d'autres assez facilement, mais uniquement dans un intervalle donné de température. On peut cependant considérer la cristallisation comme un phénomène général. Ce que le temps peut faire, des conditions appropriées peuvent le réaliser plus rapidement.

Le verre représenté par la fig. 8 présente, au point de vue de la cristallisation, un caractère analogue à celui du verre de Nancy. On remarquera les nombreux sphérolites qui se sont formés dans son sein.

Il a été obtenu, cependant, en quelques jours, en soumettant à un refroidissement approprié un crown léger au baryum.

La localisation des sphérolites en certains points de la masse peut constituer une preuve des agrégations moléculaires locales, auxquelles nous avons fait allusion, et qui, pour peu que les conditions s'y prêtent, peuvent servir de centres de cristallisation.

Comme sur tout ce qui vit, *la lumière* exerce sur le verre une influence très marquée, et de même qu'elle communique aux feuilles leurs belles colorations vertes et aux fleurs la gamme superbe des teintes que nous leur connaissons,

de même elle développe dans le verre des colorations variées. Elle agit sur lui en provoquant des réactions internes, en déplaçant des équilibres, tout comme peuvent le faire des radiations calorifiques. Elle opère en mettant en œuvre la partie chimique de son spectre. Les expériences que nous avons effectuées en notre laboratoire nous ont conduits à des résultats intéressants.

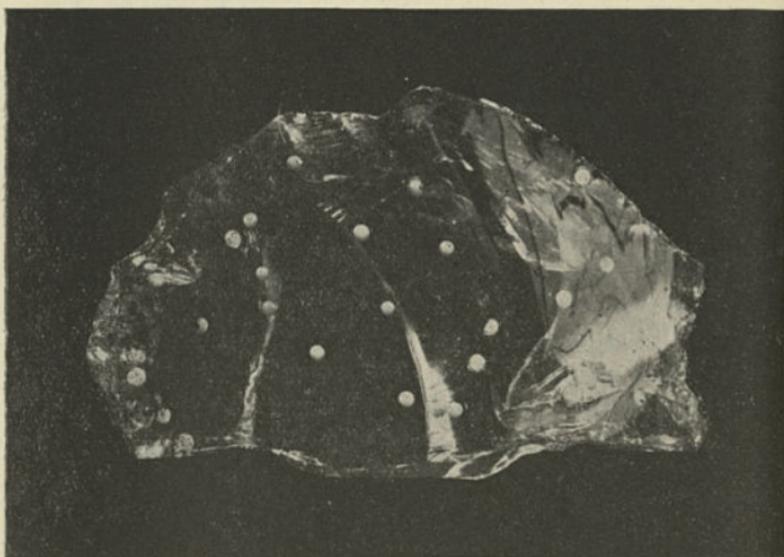


Fig. 8. — *Crown léger au baryum dévitriifié.*

Un des plus frappants est la coloration violette que prennent, à la longue, sous l'action de la lumière solaire, très rapidement sous l'action des rayons ultra-violetts produits par la lampe à vapeur de mercure, les verres blancs contenant du manganèse.

Rappelons que les matières premières les plus pures qui entrent dans la fabrication du verre contiennent toutes de petites quantités de produits ferrugineux qui, après fusion, communiquent au verre une teinte vert-jaunâtre qu'on fait disparaître en incorporant dans la composition une certaine quantité de bioxyde de manganèse. Certains auteurs attribuent uniquement le processus de la décoloration à une action physique consistant dans l'extinction de la teinte vert-jaunâtre due à l'oxyde ferroso-ferrique, par la couleur violacée complémentaire apportée par le manganèse. D'autres ne trouvent dans ce procédé qu'une action chimique, une oxydation des oxydes ferreux ou ferroso-ferriques très colorés et leur transformation en oxyde ferrique jaune-rougeâtre très pâle.

L'un de nous¹ avait été conduit à adopter l'existence de ces deux causes simultanément et avait justifié cette manière de voir, vérifiée et partagée dans la suite par W. CROOKES². Les expériences récentes auxquelles nous nous sommes livrés nous portent à croire surtout à une action chimique, à la réalité d'échanges moléculaires entre les oxydes existants, car, grâce à la lumière, nous avons pu provoquer les réactions inverses et colorer les verres en violet, déplacer l'équilibre établi pendant la fusion et le recuit du verre, et c'est surtout ce qui nous incite à nous rallier aujourd'hui à la prédominance d'une action chimique.

L'action de la lumière est plus complexe tou-

¹ Ad. LECRENIER, *Notes sur la verrerie* (« Rev. Univ. Mines », t. XI et XII, 1903).

² W. CROOKES, *Proc. Roy. Soc.*, 26 janvier 1905.

tefois, et, comme cela a été précédemment indiqué, l' As^2O^3 et le Sb^2O^3 interviennent aussi dans les phénomènes de colorations. Le verre sodico-calcique ordinaire, sans manganèse, mais contenant de l'arsenic, devient jaune — comme on peut le constater sur des échantillons exposés depuis douze ans à la lumière du jour. Le verre calcico-sodico-potassique décoloré à l'oxyde de nickel devient également jaune à la lumière et revient à nouveau à sa couleur primitive par réchauffement à une température déterminée. Le verre au cérium se comporte d'une façon analogue. En général, on constate que dans les verres contenant du manganèse et dépourvus d'arsenic, l'oxygène du fer se porte sur le manganèse.

Dans les verres contenant du fer et de l'arsenic mais dépourvus de manganèse, l'oxygène de As^2O^3 se porte sur le fer et l'oxyde à un degré supérieur.

Tous ces verres dont la coloration est modifiée par la lumière reprennent leur couleur primitive sous l'action de la chaleur.

Les nombreux résultats des essais auxquels nous nous sommes livrés sont probants, mais il n'est pas sans intérêt de faire ressortir encore combien le verre est susceptible de modifications internes et combien activement la lumière peut éveiller sa vie cachée.

L'activité moléculaire qui, à la température ordinaire, se manifeste sous l'action de la lumière, se révèle également à température plus élevée toutefois, mais encore nettement inférieure au point de ramollissement, dans les phénomènes de coloration du verre par cémentation (fig. 9).

On sait que la coloration superficielle du verre

en jaune et en rouge rubis peut être obtenue en faisant pénétrer, à l'intérieur de la masse solidifiée et façonnée, certaines substances appliquées à sa surface et en chauffant le verre ainsi garni à une température nettement inférieure au ramollissement.

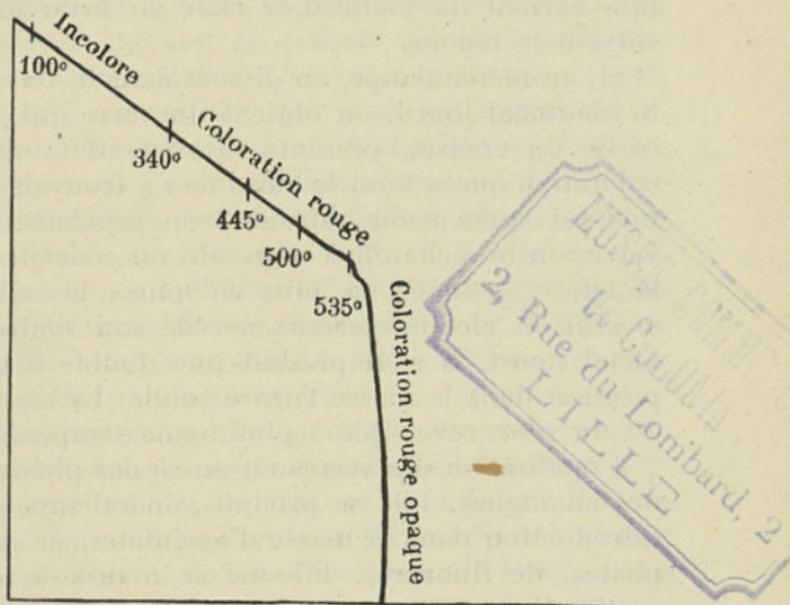


Fig. 9

Courbe de dilatation du verre rouge au cuivre, tracée au dilatomètre Chevenard

Dans le cas du cuivre, toutefois, deux cuissons sont nécessaires. La coloration rouge n'apparaît qu'après un réchauffement, en atmosphère réductrice, des pièces préalablement cémentées en atmosphère oxydante. L'oxyde cuivrique qui, d'abord, a pénétré dans le verre, est transformé à l'état cuivreux et lui communique une couleur intense.

La réduction se produit sous l'influence de la chaleur, mais dans un verre nettement rigide Ce n'est pas un cas isolé, du reste. Des doubles décompositions s'opèrent également dans ces conditions : les sulfures des métaux alcalins et alcalino-terreux communiquent au verre une coloration variant du jaune d'or clair au brun foncé, suivant la teneur.

Si, en même temps, on dissout dans le verre un oxyde-métal lourd, on obtient un verre qui, à la sortie du creuset, présente exactement la même coloration que si l'oxyde lourd ne s'y trouvait pas ; mais si après avoir refroidi trop rapidement le verre, on le réchauffe à nouveau, on constate que la teinte se fonce de plus en plus ; le sulfure alcalin ou alcalino-terreux a cédé son soufre au métal lourd. Il s'est produit une double décomposition dans la masse encore solide. La réaction est du reste réversible à plus haute température.

L'opalisation des verres est due à des phénomènes analogues. Elle se produit généralement par introduction dans la masse d'arséniates, de phosphates, de fluorures. Elle ne se manifeste qu'à partir d'une certaine teneur et même, celle-ci atteinte, ne se marque pas tant que le verre est à la température de fusion. Ce n'est que par un réchauffement après refroidissement complet que la teinte laiteuse apparaît, si l'opalisant est en quantité minima, ou par simple refroidissement, si la quantité d'opalisant est très forte.

*
**

Comme la lumière, comme le temps, les éma-

nations du radium animent, à la température ordinaire, la vie interne du verre.

Leur action, sans avoir fait l'objet d'une étude suivie, a fixé déjà l'attention de plusieurs savants. M. et M^{me} CURIE, les premiers, ont noté son action sur le verre et remarqué que les tubes en verre contenant le radium se coloraient fortement. Le professeur BORDAS, en faisant agir les radiations du précieux métal sur les verres naturels, cependant déjà cristallisés que sont les pierres précieuses, est parvenu à modifier leur couleur, à teinter en jaune du corindon incolore, à changer en émeraude le corindon bleu, à donner au corindon violet le bleu du saphir. Le professeur K. PZCHIBRAM a étudié l'action des rayonnements β et γ sur certains sels, notamment sur le Na Cl et a publié sur cette importante question des mémoires du plus haut intérêt.

Afin de nous rendre compte par nous-mêmes de ses effets, nous avons entrepris une série de recherches méthodiques et grâce à l'amabilité de M. Leemans, Administrateur de la Société Métallurgique de Hoboken, et de son Directeur, M. Jacob, nous avons pu soumettre à l'action des radiations magiques toute une série de corps, dont de très nombreux verres.

Nos essais ont porté sur des verres répondant approximativement à la formule générale $6 \text{ Si O}^2 \cdot \text{MO} \cdot \text{M}^2 \text{O}$, à la composition desquels avaient été ajoutés, soit pour la décoloration, soit pour l'affinage, du peroxyde de Mn, de l'anhydride arsénieux, de l'oxyde de nickel, de l'oxyde d'antimoine, en proportions variables. Les verres étaient soit à base de chaux, d'oxyde de plomb,

d'oxyde de baryum, de strontium et de rhubidium comme éléments MO, d'oxyde de potassium et de sodium comme constituant M^2O . L'un des verres sodico-calciques contenait quelques traces d'oxyde de cérium.

Tous ces verres, avant traitement, étaient parfaitement blancs. Après exposition pendant des temps déterminés à l'action du rayonnement du radium, tous, sauf le verre au cérium qui resta inchangé, prirent des colorations variables avec leur composition.

Il ne nous est pas possible ici d'entrer dans le détail des colorations obtenues mais nous pouvons affirmer le fait, ayant soumis aux radiations ultraviolettes et aux émanations du radium, les mêmes échantillons, que l'action de ces dernières est tout à fait différente de celle des précédentes, comme elle est différente de celle de la chaleur.

Le verre au cérium, par exemple, resté inchangé sous l'influence du rayonnement β et γ , s'était fortement coloré en brun sous les rayons U.V.; le cristal plombifère qui ne se colore pas sous l'action des rayons U.V., prend sous celle du radium une belle teinte jaune d'or. Nombreuses sont les différences que nous pourrions citer. Et le fait cependant n'a rien qui doive nous étonner, les rayons du radium étant, sous le rapport de la longueur d'onde, aussi différents des rayons U.V., que les ondes hertziennes employées en T.S.F. le sont des ondes lumineuses.

Nous ne discuterons pas ici le processus possible de la coloration qui, au reste, n'est pas bien connu et nous nous contenterons d'acter combien puis-

samment plaide l'action des radiations en faveur de la vie interne du verre.

*
**

Etant admis que le verre est une solution, complexe peut-être, mais solution quand même, il était intéressant d'étudier quelle serait sur lui l'action du courant électrique.

De nombreux chercheurs se sont attelés à cette tâche, mais c'est FARADAY qui, le premier, en 1834, reconnut la nature électrolytique de la conductibilité des verres et déclara qu'on peut les considérer comme de simples solutions de substances l'une dans l'autre. Une vingtaine d'années plus tard, BUFF remarqua que lors de l'électrolyse d'un verre à température constante, la conductibilité du verre diminue rapidement, fait qu'il attribua à une force de polarisation contrariant le courant direct, et que WARBURG confirma dans la suite.

L'expérience qu'il réalisa est devenue classique : un tube à réaction est rempli de mercure et plonge dans un autre tube contenant également du mercure. Des fils de platine plongeant dans le mercure conduisent le courant dont l'intensité est mesurée par un galvanomètre. L'expérience se fait à 300°. Dès que le courant passe, on note au galvanomètre une déviation qui diminue avec le temps. Le circuit est donc continu. Le verre à cette température conduit le courant. De plus, il y a transport de matière car la cathode contient du sodium.

Que conclure, sinon que le courant par son passage à travers le verre décompose les silicates

en raison de leur propre conductibilité. Ce qu'il est intéressant de noter, c'est qu'en utilisant comme cathodes des amalgames de métaux alcalins, on a pu introduire dans le verre ces métaux. Le sodium du verre se substitue à eux dans l'amalgame tandis qu'ils s'incorporent au verre en lui communiquant des propriétés spéciales. HEYDWEILER, en employant comme électrodes des sels des métaux, obtint des résultats plus complets encore et, en utilisant des sels d'argent, par exemple, parvint à teinter le verre en jaune.

Nous avons, dans l'étude de ses propriétés, considéré le verre comme un isolant, en remarquant toutefois que sa conductibilité augmente avec la température.

Le rapport entre la température et la résistance du verre peut se traduire par une équation de la forme

$$\log R = \frac{\gamma}{T} + C$$

dans laquelle R est la résistance, T la température absolue, γ et C des constantes se rapportant au verre considéré.

La représentation graphique de cette équation donne un système de deux droites qui se coupent dans l'intervalle critique, et dont l'ensemble montre nettement qu'à partir d'une certaine température, la conductibilité électrique subit un accroissement marqué.

La question de l'électrolyse du verre, l'étude de sa conductibilité aux diverses températures impliquent encore de longues recherches, mais les faits connus jusqu'ici établissent, de façon

probante que le verre se transforme sous l'action du courant, comme il le fait sous celle de la température, du temps, ou des diverses radiations, et ce à des températures bien éloignées du ramollissement.

Il s'anime sous son influence et les modifications qu'il subit ainsi sont un nouvel indice de sa vie latente.



CHAPITRE IX

Les maladies et la fin du verre

Rien n'est parfait en ce monde ! Le verre qui si souvent se présente à nous sous un aspect clair et riant, et dont la conservation paraît défier l'action des siècles, est sujet à des affections de nature à le déprécier.

Malgré les soins dont on entoure sa naissance, nonobstant les précautions dont, au cours de son existence, il est continuellement l'objet, il peut être frappé de maladies nombreuses dont certaines laissent sur lui des traces que rien n'efface, dont d'autres lui sont fatales.

Il en est de passagères que des remèdes appropriés parviennent à dissiper, il en est de chroniques, dont à l'aide de palliatifs on peut atténuer les effets mais contre lesquelles, au fond, la science n'a pas de recours.

Il en est qu'il tient de naissance, d'autres qu'il gagne durant sa croissance. Comme tout ce qui vit, il subit les atteintes du temps et, né de la poussière, il finit par retourner à la poussière.

Sa vie, heureusement, peut être très longue et la succession des siècles, parfois, n'ébranle pas sa robuste constitution.

Les maladies qui affectent le verre et qui se marquent pour nous par des défauts dans sa masse, peuvent provenir de sa fusion, se présenter au

cours de son travail, de son parachèvement, de son emmagasinage, de son usage.

Cordes et Stries

Durant la fonte du verre, on observe des phénomènes analogues à ceux que l'on rencontre lors du mélange de deux liquides miscibles, l'eau et la glycérine, par exemple, mais de densité nettement différente. Ce n'est que par agitation que la masse finit par s'homogénéiser.

Nous avons vu que les réactions entre les composants du verre conduisent à la formation de silicates mutuellement solubles. Au moment même de la fonte, les liquides visqueux engendrés n'existent pas sous forme d'une solution homogène mais se trouvent sous forme de traînées et de couches se cotoyant l'une l'autre. Seule l'agitation, le brassage provoqué par le départ des bulles gazeuses, parvient à réaliser un mélange suffisamment complet. Par suite de la grande viscosité des divers composés liquides formés, ce mélange n'est pas toujours aisé à obtenir et il est rare d'atteindre l'homogénéité parfaite de la masse.

Dans la grande majorité des verres commerciaux, cette homogénéité parfaite n'est pas nécessaire. Il n'en est pas de même dans les pièces d'optique, où elle doit être la plus parfaite possible. Le but du brassage est de la réaliser et il n'y arrive encore qu'incomplètement, ce qui fait que l'on ne peut garantir sous ce rapport que des pièces de faible volume.

A noter que l'examen à l'œil ne suffit pas toujours pour constater l'hétérogénéité du verre, et

des instruments spéciaux sont nécessaires pour déceler celle du verre d'optique.

Le manque d'homogénéité du verre se marque par l'apparition de cordes et de stries se présentant sous forme de traînées filamenteuses, lignes fines parfois parallèles, parfois régulièrement incurvées, parfois enfin distribuées très irrégulièrement, et souvent aussi par la présence de taches de forme et de contour irréguliers, rarement parallèles à la surface principale du verre et qu'il est difficile d'identifier.

Ces défauts sont attribuables à diverses causes dont les plus importantes sont un choix défectueux des matières premières, un mélange peu soigné, des conditions de fonte peu satisfaisantes, l'inclusion dans le verre de matières étrangères se délayant en donnant un produit de densité différente, la corrosion des pots ou des bassins, des conditions mal appropriées de travail, et enfin la naissance de la dévitrification, phénomène qui consiste dans la cristallisation d'un composant qui se sépare du reste de la masse, en modifiant sa nature et par suite sa densité.

Ces maux heureusement ne sont pas impossibles à éviter et l'énumération des causes qui les provoquent indique les précautions à prendre pour les écarter : composition balancée éloignant tout excès en l'un ou l'autre constituant de nature à donner un verre trop corrosif, choix de matières premières dégageant une quantité de gaz suffisante pour brasser la masse, mélange le plus parfait possible des éléments, température judicieuse de fonte, etc.

Bulles

Nous avons dit que la fonte du verre comporte deux périodes : une période de fusion et une période d'affinage. Pendant la première, les composants réagissent à haute température et durant son évolution, les gaz formés par la décomposition des matières du bain, ainsi que l'air qui les baignait avant enfournement, tendent à s'échapper et se répartissent en fines bulles dans le verre fondu.

Durant le second stade s'opère l'élimination de ces bulles, opération difficile à laquelle se heurte journellement le verrier et qui n'est jamais parfaite. Il arrive ainsi que lors du cueillage, on prélève des masses de verre piquées de « points », ou souillées de « bouillons » préjudiciables à l'aspect des pièces.

La persistance des bulles malgré les précautions prises lors de l'affinage dépend de plusieurs facteurs, parmi lesquels nous citerons la nature du gaz de la bulle, celle du verre fondu, celle de la composition dont il est fait, les conditions de la fusion et enfin la grosseur des bulles elle-même.

On a trouvé comme gaz des bulles l'anhydride carbonique, l'oxyde de carbone, l'anhydride sulfureux, l'oxygène, l'azote, les oxydes d'azote et la vapeur d'eau. Le premier d'entre eux est de loin le plus commun ; le second se rencontre surtout dans la composition au sulfate où le carbone est employé comme réducteur ; l'anhydride sulfureux résulte également de cette réduction. L'oxygène et l'azote forment les bulles des compositions au nitrate mais peuvent provenir aussi de l'air englobé dans les matières premières.

Au sujet des gaz du verre, il ne faut pas perdre de vue le rôle joué par la vapeur d'eau. La plupart des matières premières, en effet, sont plus ou moins humides et certaines contiennent de l'eau de combinaison. La mise en liberté de cette eau donne lieu à des bulles.

Il n'est guère possible à simple inspection de juger de la nature des bulles, bien que certaines révèlent leur origine par une apparence blanchâtre.

Quelle qu'en soit la cause, la formation des bulles est fortement influencée par les conditions de la fusion qui varient naturellement avec le genre de verre fondu, et le seul moyen pratique de les éliminer quand elles se sont formées, est d'élever la température qui peut agir, soit en rendant le verre plus fluide — ce qui permet aux bulles de gonfler et de s'échapper plus aisément, — soit en forçant les gaz à entrer dans le verre qui peut contenir plus que son propre volume de gaz, tout en paraissant néanmoins parfaitement homogène.

Par le fait que chaque sorte de verre doit être traitée selon sa nature, il n'est pas possible d'établir de règles bien nettes pour la prévention des bulles. Un maximum de précautions permet toutefois de les réduire au minimum possible.

Pierres

Une des affections assez fréquentes du verre est la présence de « pierres » en son sein. Ce terme a une signification très générale, et l'on peut comprendre sous ce nom toute particule étrangère

non vitrifiée se présentant dans la masse. Leur origine est variable et leur grosseur varie des particules infimes aux gros morceaux de matière. Elles diffèrent en forme et en couleur, et peuvent être opaques ou translucides. Quelles qu'en soient la forme ou la cause, elles constituent des points faibles par suite de la différence que présente leur coefficient de dilatation par rapport à celui du verre, une trempe locale les auréolant souvent.

On peut les classer en quatre catégories et l'on distingue les pierres de composition, les pierres de pots ou de bassins, les gouttages de couronne et les pierres de dévitrification.

Pour les éviter, il importe de les caractériser et d'en chercher la source. Le moyen le plus sûr pour y arriver est l'examen microscopique, en lame mince sous fort grossissement.

Les « pierres de pots ou de bassins » sont des fragments des récipients servant à la fonte du verre, donc d'argile réfractaire fortement calcinée. Elles ne se dissolvent que très difficilement dans le bain et sont constituées par des cristaux de « mullite », composé stable aux hautes températures de silice et d'alumine répondant à la formule $3 \text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 2 \text{SiO}^2$.

Occasionnellement et ayant la même source, on trouve dans le verre du corindon (Al^2O^3) reconnaissable à ses minces plaquettes hexagonales très réfringentes, et qui indique un séjour très prolongé de la pierre dans le bain fondu. Les pierres de pots et de bassins proviennent, soit de l'attaque des parois par le verre liquide ou d'une désagrégation par ses constituants, soit de l'action mécanique sur les parois des courants de verre. Toute

attaque est évidemment proportionnée à la résistance des parois et la qualité du réfractaire joue ici un rôle primordial.

Les « pierres de composition » sont des fragments infondus des matières enfournées ou des impuretés. Elles sont ordinairement blanches, de forme sphérique et constituées par de la silice. Selon la grosseur de la pierre et la durée de son séjour dans le bain, celle-ci se présente sous forme de tridymite, de cristobalite ou de plages de quartz entourées d'un réseau de ces deux variétés.

Les pierres de composition peuvent être dues à différentes causes : grains de sable trop gros pour être bien fondus, fragments de silex contenus dans le calcaire et n'ayant pu, par suite de leur dureté, être broyés au même degré de finesse, fragments d'argile dans certaines fabrications spéciales, de feldspath dans d'autres, etc. On peut assez aisément les éliminer en élevant la température et en prolongeant la fonte.

Les « gouttages de couronne » se rencontrent surtout dans la fusion en bassin : ils sont causés par la corrosion progressive des briques de voûtes ou de parois sous l'influence des vapeurs de la composition, et par la chute dans le verre de matières fondues entraînant des morceaux de briques. Ils sont presque toujours composés par de la silice et pourraient être confondus avec les pierres de composition, si la grandeur des plaquettes hexagonales de tridymite ne permettait à l'examen microscopique de les distinguer nettement des petits cristaux qui forment ces dernières.

Les « pierres de dévitrification » (fig. 10) résultent de la séparation, de la fonte, de particules solides et

sont formées souvent d'une agglomération de cristaux aisément visibles à l'œil nu. Contrairement aux autres espèces de pierres, la matière qui les forme était dissoute et faisait partie inhérente du



Fig. 10. — *Pierre de dévitrification*

bain, et ne pouvait se distinguer du reste de la masse. Les séparations qui se produisent sont de nature variable et l'on a distingué des formations

de particules cristallines suffisamment grosses et nettement distinctes de la masse de verre voisine, des agglomérations sphérolitiques, des séparations de particules cristallines très petites et très abondantes donnant au verre l'aspect laiteux ou opalin. Les avis sur l'origine de la dévitrification sont partagés, et tandis que certains la considèrent comme le résultat de la formation de composés définis infusibles à la température régnant au moment où se produit le phénomène, d'autres l'attribuent à la séparation à l'état cristallin de certains constituants à solubilité limitée, présents dans le verre, hypothèse qui nous paraît la plus vraisemblable.

Le phénomène est fonction de plusieurs facteurs. Il suit en cela les lois des solutions et dépend notamment de la composition du verre, de la température de fonte, de la présence d'un constituant en excès, des variations de température au cours de la fusion, de la durée d'action d'une température déterminée, de la viscosité du bain et de ses variations, de la vitesse de refroidissement et de la présence éventuelle, dans la masse, de matières étrangères pouvant constituer des centres de cristallisation.

L'action des oxydes alcalins sur la tendance à la dévitrification a été sérieusement étudiée, et la conclusion générale qui découle des travaux réalisés dans cet ordre d'idées est que les verres à la potasse sont moins sujets à dévitrifier que les verres à la soude. Les oxydes stabilisants — oxydes de Ca, Ba, Al, Pb — présentent au point de vue qui nous occupe, des différences assez marquées. Au cours de la fonte, ils entrent en combinaison

avec la silice en formant des silicates et si le verre fondu devient sursaturé en l'un d'eux, celui-ci, dans des conditions appropriées, est apte à se séparer à l'état cristallin. Les verres riches en chaux se dévitrifient aisément par chauffage prolongé et montrent alors de belles cristallisations de wollastonite (Ca Si O_3) se présentant, soit en sphérolites dont la coupe laisse voir un amas de cristaux en fines aiguilles rayonnant à partir du centre, constitué souvent par une bulle gazeuse ; soit en sphérolites abondants, disposés les uns sur les autres, leurs accroissements interférant entre eux ; soit encore en sphérolites dont la coupe a une apparence vitreuse mais est néanmoins constituée par des cristaux disposés en éventail, séparés par une masse vitreuse ; soit enfin en gros prismes de wollastonite noyés dans le verre.

La porcelaine de RÉAUMUR est un exemple intéressant de la cristallisation du silicate de Ca.

Les verres au plomb ne se dévitrifient en général qu'assez difficilement ; les verres à la magnésie et à l'alumine sont beaucoup plus stables sous ce rapport. Quant aux verres au baryum, ils cristallisent parfois aisément en séparant du silicate de Ba. Quelle que soit, au reste, la composition qualitative des verres, si la silice est en excès marqué, elle peut se séparer en donnant lieu à des formations de tridymite et de cristobalite très aisément reconnaissables au microscope polarisant.

Les phénomènes de dévitrifification qui se produisent spontanément lorsque les circonstances s'y prêtent, peuvent être reproduits — disons artificiellement — par une méthode, dite de la cristallisation forcée, à laquelle on a eu, en ces

dernières années, très souvent recours pour tâcher d'identifier les composants du verre. Plusieurs systèmes de corps ont été étudiés par ce moyen et parmi eux le système $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$, un des plus importants de l'industrie du verre, puisqu'il comprend une grande partie des verres industriels courants (verre à glaces, verre à vitres, verre à bouteilles, verre sodico-calciqque de gobeletterie, etc.).

En employant la méthode de TAMMANN — trempe par refroidissement très brusque — qui permet en quelque sorte de saisir la masse de verre dans l'état où elle se trouve au moment voulu, MOREY et BOWENS opéraient la solidification, dans la phase vitreuse, de masses de verre de composition déterminée. Ils les forçaient ensuite à cristalliser et déterminaient les cristaux qui se séparent dans des conditions données.

Le résultat de leurs recherches est résumé dans des diagrammes triangulaires qui donnent les projections des courbes de niveau des surfaces de températures d'équilibre entre les phases cristallines primaires et le reste de la masse fondue, ainsi que les champs d'existence des phases primaires. Pour plus de facilité, les résultats de MOREY et BOWENS ont été reportés sur un diagramme rectangulaire dans lequel la silice tombe au sommet de l'angle droit, les côtés étant réservés à la chaux et à l'oxyde de sodium (fig. 11).

Au point de vue théorique, l'étude de la dévitrification, de la cristallisation du verre a une importance considérable. Les noms de MOREY et BOWENS, ZSCHIMMER et DIETZEL, TAMMANN, KOZO

TABATA, y sont particulièrement attachés. Le travail de ZSCHIMMER et DIETZEL, tout spécialement, mérite l'attention. Les auteurs y étudient les différents facteurs affectant la dévitrification : pouvoir de cristallisation, vitesse de cristallisation, influence du passé thermique des fontes sur la

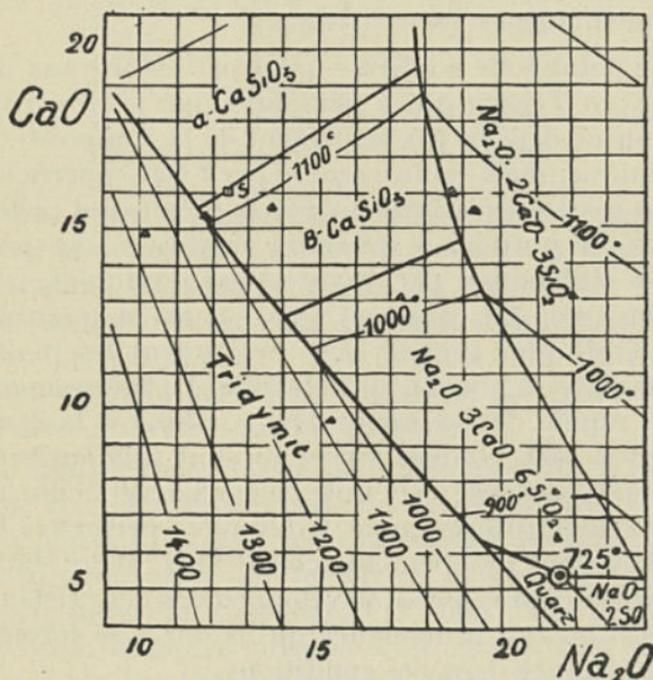


Fig. 11

dévitrification perceptible, différences dans la formation des centres cristallins à la surface et à l'intérieur des masses fondues, variation de la vitesse de cristallisation avec la position des cristaux, durée de la dévitrification, etc.

Il ne nous est pas possible de nous étendre sur ces différents points, mais nous soulignerons un point qui confirme nos observations, savoir que les cristaux se forment de préférence autour de bulles gazeuses que le verre contient ou à la surface libre, c'est-à-dire à la limite de séparation des phases gaz-verre, ce qui fait pressentir l'action de phénomènes superficiels.

Ce point a été confirmé aussi par les travaux de M. KOZO TABATA qui a démontré que la dévitrification ne dépend pas seulement de la composition chimique, mais est influencée par l'état superficiel de la masse et notamment par la présence d'arêtes vives, de portions à courbure accentuée, de cicatrices (obtenues par rayure, par exemple), de bulles, etc. La cause en serait dans la quantité d'énergie plus grande que contiennent les molécules dans la couche superficielle. Le mouvement plus rapide de ces molécules, combiné à la contraction bien connue qui se produit à la surface, quand la viscosité, par suite de la chaleur, acquiert une valeur suffisamment faible pour permettre le déplacement des éléments constitutifs, serait éminemment favorable au développement des cristaux et expliquerait la tendance qu'ils ont à se former de préférence dans ces conditions.

En étudiant analytiquement la partie cristallisée des verres, M. POMERANOFF constata qu'elle a une composition chimique identique à celle du reste de la masse. Cette constatation est assez surprenante. Nous avons pu la vérifier néanmoins dans un crown au baryum et l'on peut reconnaître, en comparant les résultats des analyses, que tous les

éléments du verre se retrouvent dans les sphérolites :

	<i>Analyse du verre</i>	<i>Analyse des sphérolites</i>
	Si O ² 48.08	47.52
	As O ³ 0.57	non dosé
	Ba O 29.83	31.09
Fe ² O ³ + Al ² O ³	1.65	0.64
	Zn O 8.09	8.55
	K ² O 6.87	6.38
	Na ² O 1.36	1.72
	B ² O ³ 3.55	3.75
	Ca O —	0.35

Nous avons à plusieurs reprises fait cette constatation et notamment encore dans un verre à glace présentant un superbe réseau de cristobalite fixé dans un magma vitreux. Au fond, il doit bien en être ainsi car il n'est guère possible, lors du prélèvement de la prise pour l'analyse, de séparer les cristaux du verre qui les entoure.

L'analyse moyenne de la partie cristallisée doit donc être identique à celle du verre primitif, et si l'on pouvait isoler le verre qui sépare les cristaux, on lui trouverait une teneur en silice plus faible que la moyenne constatée. Par suite de sa grande viscosité, la partie vitreuse d'où émanent les cristaux reste localisée à l'endroit de la séparation et fait corps pour ainsi dire avec la partie cristalline, ce qui explique aisément l'absence de toute différence avec le verre primitif.

M. POMERANOFF voit dans ce fait une caractéristique des verres et ne considère comme tels que les corps amorphes qui, par cristallisation, donnent des produits identiques au reste de la

masse. Il appelle « simili-verres » les corps amorphes qui ne satisfont pas à cette condition.

Le réchauffage enfin produit parfois de la dévitrification superficielle, et l'altération que subit le verre lors des chauffés répétées dans le travail au chalumeau en est un exemple bien concret.

Il est vraisemblable que dans ce cas la surface éprouve une perte progressive en alcalis, avec mise en liberté de silice à l'état de particules extrêmement ténues, dont l'ensemble donne au verre l'aspect laiteux. L'accentuation du phénomène varie avec la nature du verre, et l'emploi de certains oxydes comme l'alumine, les oxydes de titane, de zircon, d'arsenic et d'antimoine permet d'atténuer et même de supprimer l'altération.

*
* *

Parmi les maux qui affectent le verre dès sa naissance, il en est un auquel il n'échappe jamais, que la fonte s'opère en pots ou en bassin.

Ecume

Dès que la fusion est terminée, la surface du bain se recouvre d'« écume », agglomération malsaine de toutes les impuretés non fondues que contenaient les matières premières, restant de composés non dissous, fragments d'argile de lutage accidentellement introduits, gouttages éventuels de couronne, pierres du pot ou du bassin. Toutes s'élèvent peu à peu dans la masse à mesure que sa fluidité augmente et viennent former à sa surface une couche souillée qu'il importe d'enlever

avec le plus grand soin, sous peine de souiller tout le verre pur sous-jacent.

Le verre fondu à l'aide de compositions contenant du sulfate, notamment, est très apte à former de l'écume dont le composant principal est le sulfate de soude. Cette écume a reçu le nom particulier de « galle » ; parfois aussi on l'appelle « sel » ou « salive ».

L'emploi du sulfate donne lieu occasionnellement aussi à la production de taches bleues dues à des amas de sulfate de soude non réduit qui n'a pu parvenir à la surface du bain et est resté disséminé dans le verre.

Il peut arriver qu'accidentellement, au cours de la fusion, du fer métallique soit introduit dans le verre fondu. Il s'y dissout en colorant lentement la masse, ce qui donne lieu, lors du travail, à la production de bandes colorées. Le verre est alors dit « rayé ».

L'accident peut se produire avec toute espèce de colorant non également réparti dans la composition.

De même que l'on peut être trop vif ou trop apathique, très pâle ou très haut en couleur, le verre peut être trop fluide ou trop visqueux pour se prêter à un travail régulier, trop bas ou trop haut de couleur pour plaire. Ce sont là petits maux que l'on peut aisément éviter en surveillant soigneusement la fabrication.

Comme les êtres animés enfin, le verre, au cours de son travail, est très sensible au froid ; les courants d'air sont funestes et même, dans certains cas, les moindres variations de température ont sur lui un effet très marqué. Nous avons

vu qu'il se « trempe » sous ces influences et se trouve alors dans un état de déséquilibre interne qui compromet sa solidité et le rend en plus impropre à certains usages, ceux de l'optique notamment qui exigent une homogénéité physique parfaite.

Le remède, heureusement, contre cette affection inévitable, nous est aussi connu, la recuisson, à laquelle on ne saurait apporter trop de soins.

*
**

Ce n'est pas sans peine, on a pu s'en rendre compte, que le verre naît, grandit, se forme et acquiert les qualités de beauté et de robustesse qui nous le font tant apprécier.

Altérabilité

Même à ce stade de son existence, il n'est pas exempt de tourments car, comme les hommes, il subit l'influence du milieu qui l'entoure et peut se dégrader à son contact, perdre sa surface brillante, sa transparence et même se désagréger complètement.

Presque tous les verres sont soumis à l'action des agents atmosphériques et luttent constamment avec eux.

Le verre à vitre doit subir l'action solvante de l'eau chargée d'anhydride carbonique et d'autres impuretés, il doit résister à son action chimique ainsi qu'à l'action de frottement des particules de poussières ; le verre creux vient au contact de liquides, parfois à haute température ; le verre de chimie, au contact de réactifs variés ; tous les verres enfin sont sujets à condenser à leur surface

l'humidité de l'air, qui condense aussi les poussières qui parfois les recouvrent.

Ces agents ont sur eux une action plus ou moins prononcée selon leur nature et, bien que lente, toujours funeste, qui se traduit par un ternissement de la surface, d'abord, une efflorescence ensuite provoquant des reflets irisés, un écaillage enfin qui conduit à la destruction de la pièce.

L'humidité présente dans l'atmosphère est d'abord absorbée par la surface ; peu à peu elle diffuse dans les couches de verre sous-jacent ; des réactions se produisent avec libération d'alcali caustique qui absorbe de plus en plus d'eau, et réagit avec l'anhydride carbonique de l'air en donnant des carbonates hydratés qui perdent eux-mêmes leur eau de cristallisation, ternissent le verre. L'attaque une fois commencée ne fait que s'aggraver. Le phénomène d'altération superficielle est le plus marqué avec le verre à vitre, qui est le plus exposé surtout dans les pays chauds où le climat est humide.

Pour éviter le ternissement qui peut être produit lors du transport lorsque l'emballage est humide, on enduit les glaces de suif et l'on plonge préalablement le verre à vitre dans une solution d'acide chlorhydrique, afin d'enlever toute trace d'alcali superficielle. Ce sont celles-ci, en effet, qui communiquent à l'eau son action hydrolysante — laquelle est considérable. C'est ainsi que sur les côtes de la Bretagne, où l'on brûle le varech pour en retirer la soude, la petite quantité d'alcali qui échappe aux manipulations se mélange à l'eau de mer, et bien que la quantité soit infinitésimale, l'action hydrolysante de l'eau devient telle qu'on

remarque une désagrégation considérable des côtes granitiques.

L'attaque du verre peut se produire sous l'action de liquides divers qui, du fait de la libération des alcalis, sont sujets à s'altérer eux-mêmes.

Le cas se présente parfois avec les ampoules à médicaments, dont le verre doit être absolument neutre sous peine de dénaturation complète des produits.

Le ternissement des verres d'optique est aussi de nature à en proscrire l'usage.

La question de l'altérabilité du verre est donc, dans de nombreux cas, de prime importance. Comme l'attaque dépend essentiellement de la composition, on s'efforce de calculer cette dernière de façon à la réduire au minimum possible, et on soumet les verres à des essais très sévères.

Les principaux sont l'essai sur verre en poudre dans lequel le verre pulvérisé est soumis à l'action de l'eau bouillante dans des conditions déterminées, la quantité de matière dissoute étant prise comme criterium de la durabilité ; l'essai de ternissement, utilisé seulement pour le verre d'optique, qui consiste à exposer les surfaces polies du verre à l'action de l'humidité de l'air pendant un temps donné, à une température donnée ; l'essai à l'iodéosine, dans lequel on titre à l'aide de cet indicateur (soluble dans l'éther mais dont les composés colorés qu'elle forme avec les alcalis sont insolubles dans ce solvant), le quantum d'alcali libéré dans des conditions données ; l'essai à l'autoclave, qui permet d'accélérer l'attaque en soumettant les échantillons à l'action de l'eau à haute température sous pression ; l'essai de longue

exposition enfin, qui n'est qu'une extension de l'essai de ternissement, et dans lequel les pièces polies sont exposées pendant une année aux conditions atmosphériques ordinaires.

Comme, dans la conservation des vins et des liqueurs, la durabilité du verre peut jouer un rôle important, KROEBER a proposé pour les bouteilles, l'essai à l'hydrochlorure de narcotine dans lequel une solution à 0,1 % de ce corps est chauffée à l'ébullition et versée dans la bouteille. L'altérabilité du verre est appréciée par le trouble du liquide après un temps donné.

Quel que soit l'usage du verre, son altérabilité peut avoir des conséquences très fâcheuses et il importe avant tout d'assurer sa stabilité. On y arrive en réduisant l'alcali dans une mesure compatible avec les conditions de fonte et de travail, en remplaçant une partie de la silice par des oxydes dibasiques et par de l'alumine, en parant toutefois à la dévitrification, et en remplaçant enfin partiellement la silice par de l'acide borique qui augmente la résistance du verre à l'attaque des réactifs.

On voit que le verre est loin d'être le corps inerte qu'on serait tenté de le croire. Il est sensible à toutes les influences.

Plusieurs lui sont fatales et, comme toute chose, il a une fin. Sous l'influence du temps et des agents d'altération, il retourne à la poussière d'où il est né. Sous l'action du temps aussi et de facteurs physiques, il quitte la forme amorphe qui le caractérise ; la dévitrification le transporte dans la forme idéale de la matière solide à l'état cristallisé sous lequel dès lors il est immuable.

CHAPITRE X

Et maintenant, le verre ?

"Α ὁτιλον παντι πλην τι τῶ θεῶ.

(Platon)

Dans le domaine superbe du Feu, nous avons vu naître le verre, entouré de soins délicats et doté des dons les plus précieux. Nous avons assisté à sa croissance, nous l'avons suivi dans son existence utile. Nous l'avons vu aux prises avec la vie et les hommes, luttant contre des maux divers.

Nous l'avons contemplé comme un de ces personnages énigmatiques qui à un moment donné paraît, plaît, se dépense pour être utile et devient indispensable, Etre mystérieux que tous finissent par connaître mais que nul ne connaît, au fond, et qui se dérobe lorsqu'on cherche à pénétrer son identité.

Dans notre étude de la *Vie du verre*, nous avons rencontré bien des choses que nous sommes impuissants à expliquer et les sphinx se sont succédé sur notre route, posant des énigmes qu'on ne sait pas résoudre encore. L'une d'entre elles domine toutes les autres : celle de sa nature intime. Si elle était éclaircie, la clef de bien des mystères vraisemblablement serait trouvée, et les brumes qui entourent leur connaissance seraient rapidement dissipées.

C'est à elle que l'on se heurte à chaque pas et,

malgré tout, on reste étonné devant le verre, corps liquide qui paraît solide et possède de nombreuses propriétés caractéristiques de cet état ; qui, sous des influences variées se transforme de façon magique ; qui paraît inerte et est doué d'une vie interne parfois intense et qui, enfin, à l'égal des êtres animés, souffre et meurt.

Le fait de considérer le verre comme une solution mutuelle de silicates ne nous renseigne pas, en effet, sur la structure de la masse, et bien que plusieurs tentatives aient été faites pour la déterminer, les idées sur ce point sont encore très vagues.

Nous avons dit que le verre n'est pas une solution homogène idéale et que tant dans le solvant que dans la partie dissoute, il existe des indices de la présence de constituants individuels ; que la constitution du verre n'est pas immuable et qu'elle est fortement influencée par le passé thermique de la masse.

Le passé vit réellement dans le verre et détermine la façon dont il se comporte. Il agit sur sa nature. On peut admettre que les modifications résultant du traitement thermique, par exemple, se produisent surtout dans certaines conditions de composition ou de température, et sont la conséquence de la formation de molécules ou de groupements de molécules différents. Ainsi l'augmentation de densité semble impliquer une agrégation plus étroite, plus serrée des éléments en complexes plus compacts. Dans la plupart des cas, la formation des agrégats moléculaires ne nous est pas sensible et les hétérogénéités probables de la masse ne sont décelables que si elles donnent lieu

en même temps à des hétérogénéités optiques. De nombreuses structures sont ainsi possibles dont bien peu cependant peuvent être nettement définies.

C'est ce qui explique les difficultés auxquelles on se heurte quand on tente d'établir des formules de structure du verre.

Les travaux de ZULKOWSKY et des frères ASCH sont intéressants à cet égard. Il est certain puisque tous les silicates peuvent s'obtenir à l'état vitreux, qu'il existe des verres correspondant à des composés chimiques bien définis. Ceux-là peuvent être représentés par des formules de structure. Mais ces cas ne constituent qu'une infime partie de la gamme possible des verres et, en général, pour les verres complexes, on ignore encore complètement la nature des composants définis qu'ils comportent.

Par la considération du pentite et de l'hexite de silicium (deux radicaux très intéressants pour la chimie du verre), les frères ASCH ont pu établir la formule de structure de nombreux verres dont certaines correspondent à des types commerciaux, mais le problème n'est pas susceptible d'une solution complète, car le verre se transforme continuellement sous l'action d'influences les plus diverses, et la formule par laquelle on pourrait le représenter à une température donnée n'existe plus si celle-ci est modifiée.

Les aptitudes réactionnelles de la silice sont variables avec la température : une combinaison stable à un moment donné peut ne plus l'être à un autre et c'est ce qui explique pourquoi on ne

peut comparer entre eux que des verres ayant subi des traitements identiques.

Par la considération de formules charpentées sur les hexites et les pentites de silicium, les frères ASCH sont parvenus à donner de certains phénomènes une explication logique et leurs efforts sont à ce point de vue très intéressants. Ils ont été amenés, par exemple, à attribuer à des changements de position des molécules d'alcali dans la formule préconisée pour le verre, la dépression du zéro des thermomètres ; au fait de la liaison des hexites de silicium par des molécules d'alumine, l'influence favorable de cet élément sur les propriétés de certains verres ; à la transformation des hexites en pentites, l'attaque plus grande par l'eau que par les acides, etc.

Le nombre de verres qu'il est possible de représenter ainsi est malheureusement minime et l'on a cherché par d'autres voies la solution du problème de la structure.

TOOL et EICHLIN ont considéré le verre comme formé de deux sortes de composants : les uns simples, les autres complexes ; les uns gros et lourds réduisant la mobilité de l'ensemble, ne cristallisant que difficilement, soit par suite d'une tendance naturelle à ne pas cristalliser, soit par suite d'une difficulté trop grande à s'orienter, seraient de nature colloïdale ; les autres petits et mobiles, aptes à diffuser, cristallisant aisément, seraient des éléments cristalloïdes.

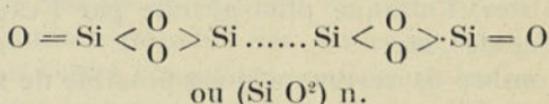
Dans un verre stable, les éléments colloïdaux seraient largement prépondérants et les verres, en général, seraient constitués par un ensemble de structures complexes entourées d'un magma de

composants simples, ou, si les agrégats complexes sont suffisamment nombreux, formés d'un réseau de ces derniers contenant en ses mailles les composants simples.

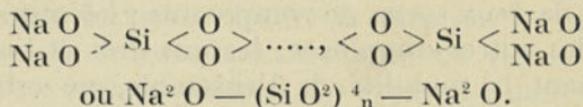
Cette hypothèse paraît s'accorder avec certains phénomènes couramment constatés. Bien que toute spéculative, elle permet d'expliquer un certain nombre de faits.

Nous citerons aussi l'hypothèse intéressante formulée par M. BARY, sur la composition physico-chimique du verre.

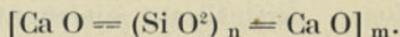
D'après lui, la silice est susceptible de donner une matière polymérisée qui peut se représenter par la chaîne de molécules



De même les silicates alcalins donnent des produits de condensation : le silicate de sodium, par exemple, se présente sous la forme

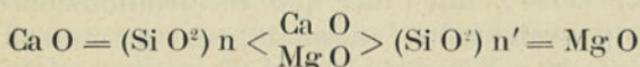


Les silicates des métaux bivalents (Ca, Pb, Ba, Mg, Zn, Fe), après condensation, sont aptes aussi à polymériser en chaînes indéfinies de la forme



M. BARY considère le verre comme une solution de silicates alcalins cristalloïdes et suppose la présence de $\text{K}^4 \text{Si O}^4$ et $\text{Na}^4 \text{Si O}^4$ dans des silicates condensés et polymérisés de métaux bivalents.

Les molécules polymérisées peuvent être simples ou complexes du type, par exemple,



Les grosses dimensions des molécules du solvant communiquent au verre sa rigidité à la température ordinaire ; mais ces molécules se brisant à la chauffe, la rigidité diminue à mesure que la température augmente.

Cette théorie est séduisante ; elle permet d'expliquer la viscosité, la dévitrification, la conductibilité électrique. Il importait de la signaler.

*
**

Afin d'identifier les constituants du verre, à une température déterminée, on s'est efforcé de les faire, en quelque sorte, sortir de la masse, de les isoler par la méthode de la cristallisation forcée, dont nous avons parlé.

Encore reste-t-il à savoir s'ils existent tels dans le verre ou si c'est le traitement appliqué qui provoque leur formation.

L'intérêt toutefois que présente la méthode est d'identifier les composés susceptibles de se former et de permettre l'étude méthodique des systèmes qui, elle, est de nature à jeter quelque clarté sur le problème de la constitution du verre.

*
**

Les anomalies constatées dans la zone critique des verres doivent être en rapport avec leur constitution et l'on s'est efforcé aussi, par leur intermédiaire, de résoudre le problème de la structure.

Dans une note qu'il publia sur le polymorphisme et la recuisson du verre, un savant russe, M. LEBEDEF, émit l'idée que les variations observées pouvaient être imputables à une transformation de quartz présent dans le verre.

La silice, on le sait, se rencontre sous différentes formes cristallines : le quartz, la cristobalite, la tridymite, trois variétés allotropiques qui se distinguent par leur structure physique.

Chacune de ces variétés cristallines comporte au moins deux formes que l'on a désignées sous le nom de forme α et forme β . Celles-ci ont elles-mêmes, pour une composition chimique identique des propriétés différentes. Dans certaines conditions et à des températures déterminées, se produisent des changements d'état qui sont réversibles.

A la température ordinaire, par exemple, la variété stable du quartz est la forme α . A 575° , le quartz passe à l'état β .

Il en est de même des autres variétés cristallines de la silice ; la tridymite comporte un point de transformation à 117° ; un autre à 163° . Elle peut se former en outre à partir du quartz en présence de minéralisateurs entre 800° et 1500° , et sans minéralisateurs par chauffe prolongée du sable à 1700° .

La cristobalite présente un point de transformation à 270° à la chauffe, et s'obtient également à partir du quartz cristallisé ou fondu, par l'action prolongée d'une température supérieure à 1000° .

Les trois variétés cristallines de la silice peuvent enfin se transformer l'une dans l'autre par chauffe

à 800°, mais le mécanisme de la transformation n'est pas bien connu.

LEBEDEFF remarque que les anomalies constatées dans les valeurs de la réfringence des verres correspondent à celles de la dilatation, de la résistance électrique, de la courbe thermique, et sont toutes localisées aux abords de 575°, qui est la température de transformation du quartz α en quartz β . Le caractère des variations, d'autre part, est analogue à celui présenté par le quartz. La transformation du quartz α en quartz β entraîne, en effet, d'après LE CHATELIER, une augmentation de volume de 2 %. Celle que subit le verre entre 540° et 600° est d'environ 1,5 %. La transformation du quartz est, d'après RINNE et KOBBS, accompagnée d'une diminution d'indice de réfraction de 400×10^{-5} . Celle que subit le verre est de 300×10^{-5} . Il y a là une concordance plus ou moins étonnante qui méritait de retenir l'attention.

M. LEBEDEFF l'a attribuée d'abord à la présence dans le verre, de cristaux de quartz associés à d'autres substances en solution solide et à leur transformation polymorphe à la température de recuisson.

Plus tard, à la suite des travaux de SOSMAN sur les causes de la transformation des différentes variétés cristallines de la silice aux basses températures, et d'après lesquels on peut conclure que toutes les modifications sont provoquées par des inversions dans la molécule de silice, les températures de transformation étant elles-mêmes influencées par action des molécules voisines, LEBEDEFF pensa qu'il n'est pas nécessaire d'invoquer la présence de cristaux de quartz dans le verre, mais simple-

ment celle de molécules de silice. Il est certain alors que les changements qu'elles subissent entraînent des modifications de la nature du verre et peuvent donner lieu à des structures complexes à l'édification desquelles l'influence des molécules voisines ne resterait pas étrangère.

Pour expliquer les anomalies du verre, M. LA-FONT a préconisé une transformation allotropique de la silice amorphe analogue à celle que l'on observe avec le soufre fondu.

Cette manière de voir fut d'abord partagée par M. LE CHATELIER qui, en interprétant les résultats des travaux d'ENGLISH sur la viscosité du verre, attribua à cette cause l'allure différente des deux portions de la ligne de viscosité obtenue, en représentant graphiquement les valeurs du double logarithme de la viscosité en fonction de la température.

Cette ligne, elle aussi, indique une transformation aux environs de 500° (fig. 12) et M. LE CHATELIER puisa que « les verres, de même que le soufre fondu présentent deux états allotropiques se succédant dans un intervalle de température, variable d'un verre à l'autre, mais généralement compris entre 500° et 600° ».

A la suite des travaux que M. SAMSOEN exécuta en son laboratoire, M. LE CHATELIER fut amené à modifier sa manière de voir, car il fut établi d'indiscutable façon que le problème du verre n'est qu'un cas particulier du problème plus vaste de la structure des corps amorphes. Les phénomènes considérés comme caractéristiques des verres sont communs à tous ces corps. Seules les limites de température entre lesquelles ils se produisent sont

différentes. L'anomalie de dilatation, par exemple, se rencontre dans le verre entre 500° et 600° ; dans les poix et les résines entre 100° et 200°, etc.

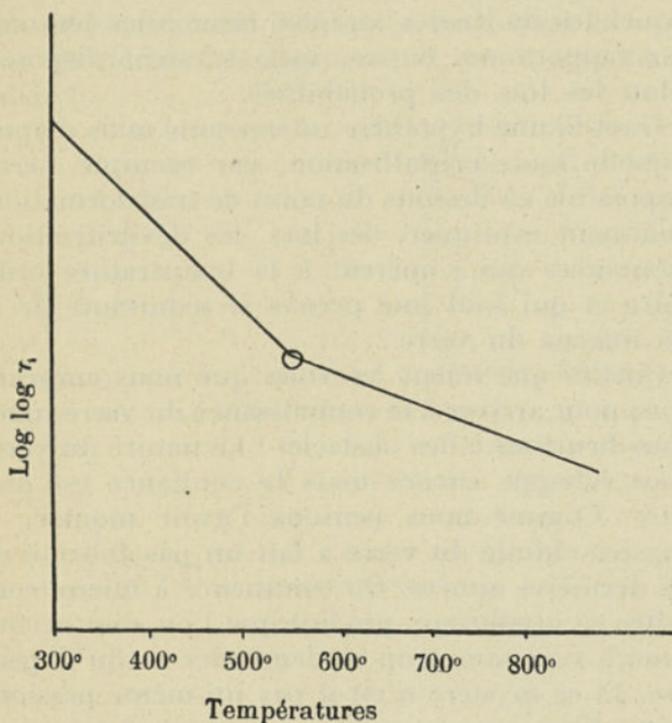


Fig. 12

D'après M. LE CHATELIER, elle se produit quand la viscosité atteint une valeur déterminée et elle résulte du fait que les corps vitreux ont, à basse température, un coefficient de dilatation analogue à celui des solides cristallisés, et à haute température, un coefficient de dilatation analogue à

celui des liquides, l'anomalie de dilatation traduit le passage de l'un à l'autre de ces coefficients.

L'intervalle de transformation séparerait de l'état liquide un véritable état solide amorphe dans lequel les molécules seraient immobiles les unes par rapport aux autres, mais seraient disposées selon les lois des probabilités.

C'est là une hypothèse intéressante mais d'après laquelle toute cristallisation, par exemple, serait impossible en dessous du point de transformation. Comment expliquer, dès lors, les dévitrifications spontanées qui s'opèrent à la température ordinaire et qui sont une preuve si séduisante de la vie interne du verre ?

Quelles que soient les voies que nous empruntons pour arriver à la connaissance du verre, nous nous heurtons à des obstacles ! La nature du verre nous échappe encore mais la confiance est permise. Comme nous pensons l'avoir montré, la physico-chimie du verre a fait un pas énorme en ces dernières années. On commence à mieux connaître ce mystérieux produit que l'on s'est accoutumé à voir sans trop se demander ce qu'il peut être. Et ce mystère n'est-il pas lui-même passionnant ? Nous sommes portés, en songeant au verre, à lui appliquer cette réflexion si juste que Pierre TERMIER faisait en parlant de la géologie: « L'abondance des énigmes est un de ses charmes, une des raisons de l'attrait qu'elle exerce sur les esprits. Parmi ces énigmes, il en est qui, de toute évidence, ne seront jamais résolues, sphinx dont le front et les yeux se cachent dans la brume à une hauteur inaccessible. D'autres sont moins hautaines, moins fermées, plus accueillantes... on peut espérer les

résoudre tôt ou tard ; tout au moins est-il possible d'en approcher, d'explorer et d'éclaircir leurs abords : et rien n'est plus passionnant que d'aborder ainsi de difficiles problèmes qui ne paraissent pas nécessairement insolubles mais dont la solution se dérobe au moment où nous croyons la saisir ? »

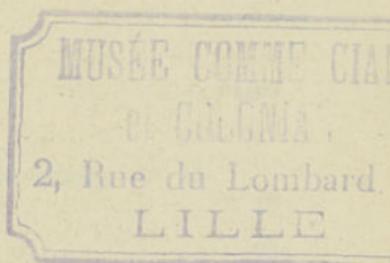


Table des Matières

	Pages
AVANT-PROPOS	9
CHAPITRE I. — Sur les états physiques de la matière solide	11
CHAPITRE II. — Les ancêtres du Verre	23
CHAPITRE III. — La naissance du Verre	36
CHAPITRE IV. — La famille du Verre	50
CHAPITRE V. — Les qualités du Verre	76
CHAPITRE VI. — La parure du Verre	94
CHAPITRE VII. — Les énigmes du Verre	112
CHAPITRE VIII. — La vie interne du Verre	131
CHAPITRE IX. — Les maladies et la fin du Verre	154
CHAPITRE X. — Et maintenant, le verre ?	174

Imp. G. Thone, Liège (Belgique) 7-30

Même collection
Jagot - Les moteurs à gaz

Handwritten initials

2, Rue de Lombard, 2
LILLE

Imp. G. THONE
LIÈGE (Belgique)