

CARACTÉRISATION DES TEMPÉRATURES DE CHACUNE DES FACES D'UN VERRE À VITRE PAR DES METHODES SPECTROSCOPIQUES

Laure RAFFAËLLY^a, Bernard CHAMPAGNON^a, N. OLLIER^b

Résumé

Durant l'Antiquité les verres à vitre pouvaient être soit soufflés (manchon), soit coulés. Le but de notre recherche est d'apporter des indices physico-chimiques qui permettent de distinguer les deux procédés. Nous nous proposons d'utiliser pour cela les spectroscopies vibrationnelles Infra-Rouge et Raman afin de déterminer les températures fictives de chacune des faces des vitres et d'accéder ainsi à leur histoire thermique. L'étude de la position d'un pic du spectre en fonction de la température d'échantillons recuits permet de tracer des courbes d'étalonnage utilisées par la suite sur des échantillons archéologiques.

Introduction

Les vitres antiques étaient fabriquées soit par une technique de soufflage en manchon : un cylindre de verre est soufflé, les deux extrémités sont coupées, puis ce cylindre est ouvert le long de la génératrice pour donner une plaque de verre une fois étalé ; soit par coulage du verre sur un support plan suivi d'étirement du verre dans les coins. Comme le montre l'étude de la littérature relative aux vitres, il est parfois difficile de distinguer entre les deux principaux procédés antiques de fabrication du verre à vitre, par une simple observation des échantillons. Les différents auteurs qui se sont penchés sur la reconnaissance du procédé de fabrication n'utilisent pas tous les mêmes caractéristiques pour les distinguer. Le tableau suivant regroupe les différentes caractéristiques évoquées.

Les différents auteurs précisent souvent que toutes les caractéristiques citées ne se retrouvent pas de façon systématique. De plus en l'absence des bords portant d'éventuels traces d'outils, il est parfois difficile de trancher quant à l'épaisseur, la qualité (mate, brillante, lisse, piquetée, avec ou sans filandres...) des deux faces et ce particulièrement si la surface est un peu altérée.

C'est pour cela que nous avons choisi de nous intéresser à l'histoire thermique du verre. En effet suivant le procédé utilisé le verre ne s'est pas refroidi de la même façon :

- * dans le cas du verre soufflé en manchon, les deux faces se sont refroidies par convection avec l'air ambiant à la même vitesse,
- * dans le cas du verre moulé, l'une s'est refroidi par convection avec l'air, l'autre par conduction avec le support, leurs vitesses de refroidissement sont donc différentes.

Auteurs	Moulé	Soufflé en Manchon
[1]	Épaisseur inégale. Une face brillante et polie, l'autre mate et piquetée	Épaisseur constante brillant sur les 2 faces
[2]	Bords de forme carrée comme ceux du moule, rugueux ou non structure feuilletée Bulles suivant la structure en feuilletés, sous des angles différents	Bords arrondis Épaisseur fine (1-2 mm) Brillant sur les deux faces Structure feuilletée Élongation et alignement d'une grande partie des bulles incluses
[3]	Épaisseur variable (1 à 4 mm) bords tranchants ou arrondis de profil complexe 1 face plate, lisse et brillante, l'autre mate et présentant une surface de couches tournoyantes (impression du support ou cordes ou refroidissement rapide dans l'air ?)	2 faces lisses et brillantes Bulles allongées Épaisseur < 2mm
[4], [5], [6]	Une face rugueuse, plane et mate L'autre lisse irrégulière et brillante Le bord est arrondi et plus épais que le centre de la vitre	Alignement de bulles d'air en réseau rectiligne et parallèle 2 faces brillantes - l'une lisse (intérieur du manchon), l'autre avec effet de filandres simulates (extérieur du manchon avec un refroidissement plus rapide) Bulles ovales, bords arrondis
[7]	Une face lisse l'autre rugueuse Bords épais (jusqu'à 1 cm) Épaisseur irrégulière Traces d'outils pour étirer le verre	2 surfaces régulières et lisses Rebord grossièrement rectiligne Épaisseur fine Bulles étirées parallèlement aux bords

Verre, histoire thermique et spectroscopies

Le verre est un solide non cristallin, hors d'équilibre. On peut se le représenter comme un liquide figé. Le verre présente le phénomène de transition vitreuse :

* lors du refroidissement d'un cristal on passe brutalement (à la température de fusion) d'un liquide à un solide

* pour un verre, lors du refroidissement cette transition du liquide au solide est progressive : on parle alors de transition vitreuse.

On peut suivre cette transition en étudiant par exemple le

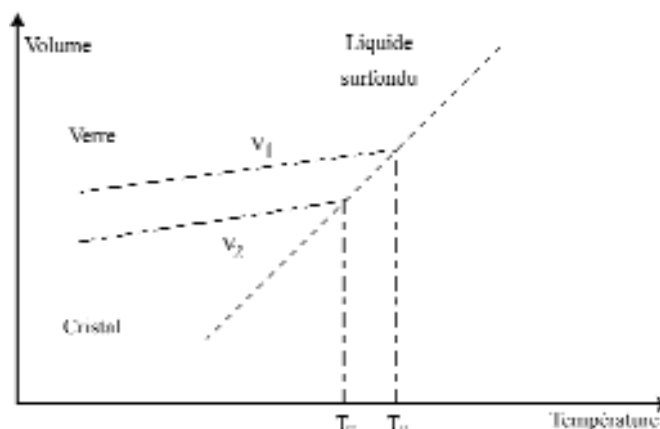


Fig. 1.- Volume massique d'un verre en fonction de la température

a.- Université de Lyon, Lyon, F-69003, France ; université Lyon 1, Villeurbanne, F-69622, France ; CNRS, UMR5620, Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, Villeurbanne, F-69622, France.

b.- Laboratoire des Solides Irradiés, Ecole Polytechnique, CEA/DSM, CNRS 91128 Palaiseau, France

volume d'une masse donnée de verre (figure 1). On remarque alors que la structure du verre obtenu va dépendre de la vitesse de refroidissement. La température fictive peut être déterminée par l'abscisse de l'intersection de la droite représentant le verre et celle relative au liquide. Le verre V1 est ici refroidi avec une vitesse plus grande que le verre V2, il aura un volume figé plus important et une température fictive T_{f1} plus grande que celle du verre V2, T_{f2} . En effet en se refroidissant rapidement, le verre V1 disposera de moins de temps pour que les atomes ou molécules qui le composent se réorganisent avant d'être figés par l'abaissement de température, il « ressemble » donc à un liquide de température plus grande, d'où une température fictive plus élevée. En résumé, le paramètre température fictive permet de caractériser l'histoire thermique du verre : pour des verres de même composition, plus T_f est élevée, plus la vitesse de refroidissement est importante. On peut donc attendre des températures fictives différentes pour les deux faces d'un verre moulé qui se sont refroidit à des vitesses différentes et des températures fictives égales ou très proches pour les deux faces d'un verre soufflé.

Les verres de silicates sont composés de tétraèdres avec un atome de silicium au centre lié à 4 atomes d'oxygène. Les tétraèdres sont reliés entre eux par un atome d'oxygène (Figure 2). Les liaisons Si-O-Si entre les tétraèdres forment un angle θ qui peut varier de façon significative selon la structure du verre. Plus le verre sera dense (c'est-à-dire plus son volume massique sera faible), plus cet angle θ sera petit. Or comme nous l'avons vu dans la figure 1 la température fictive dépend de la structure du verre et de son volume massique. La température fictive peut donc être reliée à la valeur moyenne de θ .

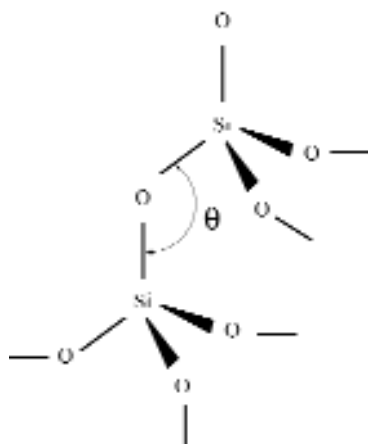


Fig. 2.- Structure d'un verre de silice

Or il se trouve que certaines vibrations visibles en spectroscopie IR ou Raman dépendent de cet angle θ . La diffusion Raman et la réflexion IR consistent en l'envoi d'un faisceau lumineux sur l'échantillon, lequel faisceau va apporter de l'énergie aux molécules de l'échantillon et leur permettre de « vibrer ». Le faisceau diffusé ou réfléchi est ensuite recueilli. Ces vibrations correspondent aux pics observés dans les spectres. Par exemple le pic à 1060 cm^{-1} en réflexion IR correspond à des vibrations d'élongation asymétrique des

liaisons Si-O-Si, le pic à 1100 cm^{-1} en Raman correspond à des vibrations d'élongation des liaisons Si-O entre les tétraèdres avec deux oxygènes non-pontant par tétraèdre (oxygène non pontant = oxygène qui n'est lié qu'à un atome de silicium et non deux ; dû à la présence de modificateurs comme le sodium dans le verre). Suivant la valeur de l'angle séparant ces liaisons, la vibration ne va pas impliquer la même énergie, ainsi la position du pic va évoluer en fonction de θ , donc aussi en fonction de la température fictive. Ces évolutions ont déjà été étudiées pour des verres de silice [8-13] et des silicates [14, 15]. La figure 3 résume les relations entre les

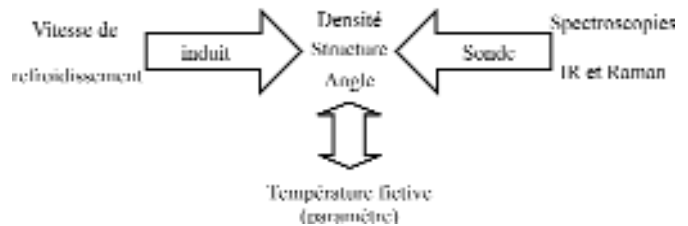


Fig. 3.- Résumé des différentes données physico-chimiques évoquées différentes données physico-chimiques évoquées.

Application au verre à vitre des Embiez

Nous avons travaillé avec deux types d'échantillon : un fragment de vitre trouvé dans l'épave des Embiez et un analogue synthétique moderne fabriqué par Allain Guillot (verrier à Boisse). Pour chaque échantillon, nous avons fait des prélèvements (cubes de 3 à 4 mm de côté). Les prélèvements ont été ensuite recuits pendant 3 heures à 487 °C et pendant 30 minutes à 533, 580, 627, 675 and 721°C, puis polis. Sont ainsi fabriqués des échantillons de température fictive connue. Pour chacun de ces recuits, les spectres de diffusion Raman et de réflexion Infra-Rouge sont enregistrés.

La position des pics (pics à 1060 cm^{-1} en IR et 1100 cm^{-1} en Raman) est ensuite étudiée en fonction de la température fictive de l'échantillon, ce qui permet de tracer les courbes d'étalonnages présentées en figure 4 et 5.

L'évolution structurale et donc la variation de la position de ces pics dépendent de la composition de l'échantillon. Il faut donc tracer les courbes d'étalonnage pour chaque composition. Un fragment de vitre des Embiez (cube de 3 à 4 mm de côté) a été poli sans cuisson et les spectres de chacune des faces sont enregistrés. En spectroscopie IR on trouve un maximum à 1061,53 cm^{-1} pour la face granuleuse et 1061,25 cm^{-1} pour la face lisse. En utilisant la courbe d'étalonnage de la figure 4 on trouve une température fictive de 602°C ($\pm 27^\circ\text{C}$) pour la face granuleuse et de 573°C ($\pm 27^\circ\text{C}$) pour la face lisse (étoiles sur la figure 4). En spectroscopie Raman on trouve également une différence entre les faces : 1094,88 cm^{-1} pour l'une et 1094,54 cm^{-1} pour l'autre, ce qui correspond à des températures fictives de respectivement 592 et 571 °C ($\pm 17^\circ\text{C}$).

On trouve donc à l'aide de chacune des spectroscopies une température fictive différente pour chacune des faces de l'échantillon archéologique. Ceci est donc la trace d'une différence de vitesse de refroidissement entre les 2 faces. Ce résultat nous

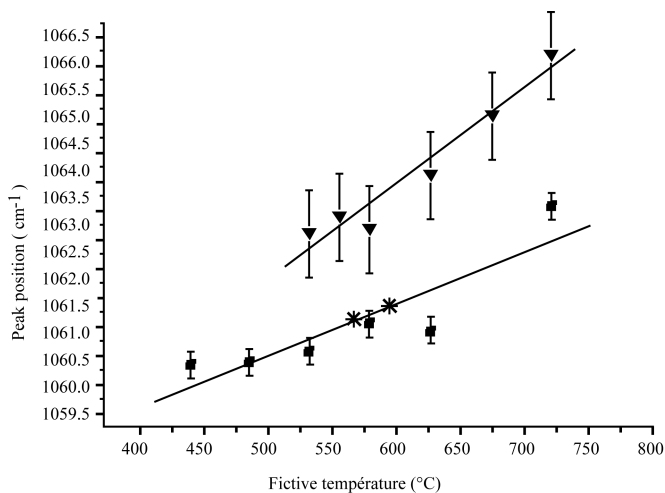


Fig. 4.- Courbe d'étalonnage de la position du pic à 1060 cm⁻¹ (réflexion IR) en fonction de la température fictive de l'échantillon, pour la vitre des Embiez (carrés) et pour l'analogue moderne (triangle). Position des pics des deux faces de vitre des Embiez sans recuit (étoiles).

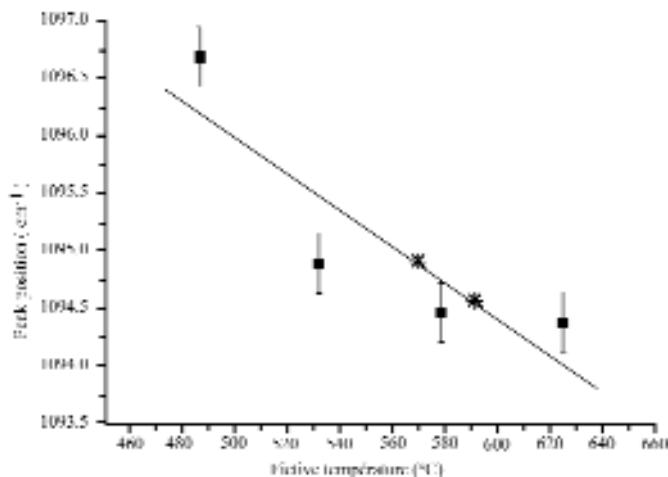


Fig. 5.- Courbe d'étalonnage de la position du pic à 1100 cm⁻¹ (Raman) en fonction de la température fictive de l'échantillon pour la vitre des Embiez (carrés). Position des pics des deux faces de vitre des Embiez sans recuit (étoiles)

laisse à penser que la vitre des Embiez a été coulée et non soufflée, ce qui est en accord avec les observations visuelles de cet échantillon : une face mate et granuleuse, l'autre lisse et plus brillante, une épaisseur inégale, plus grande au niveau des bords.

Conclusion

Cette méthode spectroscopique permet donc de déterminer la température fictive des faces d'une vitre, donc de remonter aux vitesses de refroidissement. L'histoire thermique du verre peut nous permettre de distinguer les deux procédés utilisés (soufflage en manchon ou coulé). L'application à un fragment de vitre trouvé aux Embiez montre une différence de T_f entre les deux faces, ce qui est un argument en faveur d'une vitre coulée. Nous souhaitons maintenant appliquer cette méthode à un échantillon archéologique de vitre soufflée afin de vérifier que l'on ne trouve pas de différence entre les faces. La question de l'influence sur la température fictive finale de l'échantillon du passage du verre dans un four de recuisson

après mise en forme reste à préciser.

Cet article résume une communication présentée à la conférence « XI PNCS » à Rhodes en Novembre 2006 et soumise au *Journal of Non-Crystalline Solids* à paraître en 2007.

1. M. Taylor, No pane, no gain ! An experiment in the manufacture of Roman window glass, in www.romanglassmakers.co.uk/articles.htm. 2000
2. Boon (G.C.), *Journal of Glass Studies* 8, 1966, p. 41-45.
3. Wolf (S.), Kessler (C.M.), Stern (W.B.), Gerber (Y.), *Archaeometry* 47 (2005) 361-380.
4. Guerit (M.), "Approche du verre à vitre à Chartres", *Bulletin de l'AFAV* (2006), p. 19-20.
5. Badois (A.), "Approche archéologique du vitrail sur le site épiscopal de Lyon", *Bulletin de l'AFAV* (2006), p. 38-42.
6. Blin (O.), Vanpeene (N.), " Les verres de vitrage du bâtiment à plan basilical de Jouars-Pontchartrain (78)", *Bulletin de l'AFAV* (2006), p. 46-49.
7. Fontaine (S.D.), Foy (D.), in *De transparentes spéculations*. Musée/Site Archéologique de Bavay (Eds), 2005
8. Geissberger (A.E.), Galeener (F.L.), *Phys. Rev. B* 28 (1983) p.3266-3271.
9. Champagnon (B.), Chemarin (C.), Duval (E.), Parc (R.L.), *J. Non-Cryst. Solids* 274 (2000) p. 81-86.
10. LeParc (R.), Champagnon (B.), Guenot (P.), Dubois (S.), *J. Non-Cryst. Solids* 293-295 (2001) p. 366-369.
11. Tomozawa (M.), Hong (J.-W.), Ryu (S.-R.), *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) p. 1054-1060.
12. Agarwal (A.), Davis (K.M.), Tomozawa (M.), *J. Non-Cryst. Solids* 185 (1995) p.191-198.
13. Levelut (C.), Parc (R.L.), Faivre (A.), Champagnon (B.), *J. Non-Cryst. Solids* (2006)
14. Agarwal (A.), Tomozawa (M.), *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) p. 827-829.
15. Fujita (S.), Sakamoto (A.), Tomozawa (M.), *J. Non-Cryst. Solids* 330 (2003) p. 252-258.

AVIS de RECHERCHE

L'AFAV recherche une personne dynamique, compétente et bénévole pour s'occuper d'un nouveau site sur internet, qui n'est encore qu'à l'état de projet

Elle serait amenée à mettre en ligne des articles, à mettre à jour régulièrement les actualités de la recherche (expositions, parutions d'ouvrages, etc...).

Faire offre de service à : D. FOY

foy@msh.univ-aix.fr