

## COMMENT ANALYSER UN VERRE ?

Laure RAFFAËLLY – VESLIN, Bernard CHAMPAGNON (1)

Le verre est sans doute l'un des matériaux les plus anciennement fabriqués par l'homme. Nous proposons ici d'en faire une présentation du point de vue physico-chimique : comment peut-on décrire le verre, de quoi est-il composé, quelles en sont les caractéristiques, comment peut-on l'analyser ?

### Qu'est-ce que le verre ?

Le verre est souvent défini comme un solide non-cristallin, isotrope présentant le phénomène de transition vitreuse. Un **solide** est caractérisé par son incapacité à prendre la forme du récipient dans lequel il prend place et par sa grande résistance aux forces de cisaillement (fig. 1).



Fig. 1.- Solide et liquide dans un récipient.

Dans un solide cristallin, les constituants sont répartis de façon régulière et périodique dans les trois dimensions de l'espace. En revanche pour un solide **non-cristallin**, une telle périodicité n'existe pas. Le verre peut aussi être décrit comme un solide désordonné. (fig. 2)

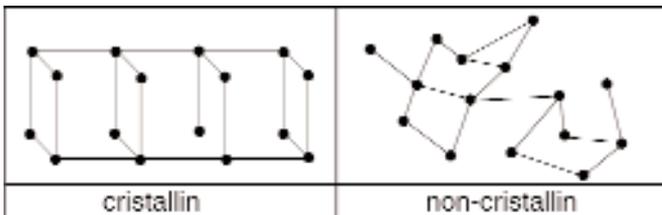


Fig. 2.- Différence entre un solide cristallin et un solide non-cristallin.

Du fait du désordre, les propriétés de ce solide sont les mêmes dans les trois dimensions de l'espace. Il n'existe pas de direction privilégiée, d'où le qualificatif d'**isotrope**.

Le **phénomène de transition vitreuse** caractérise la façon dont se réalise le changement de phase entre la phase liquide et la phase solide vitreuse.

Pour un solide cristallin, le changement de phase se fait brusquement à une température et une pression données. On peut alors définir une température de fusion (pour une pression donnée) qui est la température à laquelle va avoir lieu la

fusion (ou la solidification) et qui est la seule température pour laquelle il existe un équilibre entre la phase liquide et la phase solide cristalline. Par exemple si l'on chauffe de la glace à pression atmosphérique, c'est à 0°C que va s'opérer la transformation brusque en eau liquide.

Au contraire pour un verre, il n'y a pas de changement brutal de phase.

Considérons le refroidissement d'un liquide (fig. 3). La température diminuant, il va devenir de plus en plus visqueux en passant dans un état métastable dit de « liquide surfondu ». Cet état peut être atteint par un refroidissement rapide. La viscosité va ensuite continuer à augmenter, rendant les réarrangements structuraux (appelés aussi relaxation) de plus en plus longs et difficiles. Ainsi se fige le verre qui possède le désordre structural du liquide et les propriétés du solide.

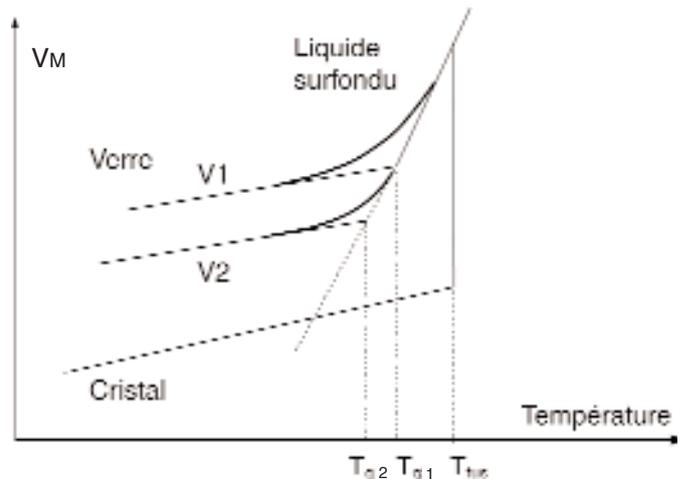


Fig. 3.- Evolution du volume molaire  $V_M$  en fonction de la température, phénomène de transition vitreuse.

Un solide cristallin possède une température de fusion. On définit pour le verre une température dite de transition vitreuse ( $T_g$ ). C'est la température pour laquelle la viscosité du verre est de l'ordre de  $10^{12}$  Pa.s (=  $10^{13}$  Po) : à partir de cette viscosité le système n'a plus le temps de se réorganiser pour atteindre l'équilibre métastable : il est « bloqué », il est devenu trop visqueux pour que les atomes puissent bouger les uns par rapport aux autres (par rapport au temps d'observation).

La température de transition vitreuse dépend de la vitesse de refroidissement (ou de chauffe) du verre. Plus la vitesse de trempe est grande, plus le verre aura une  $T_g$  importante. Contrairement au changement d'état liquide/cristal, le phénomène de transition vitreuse n'a pas lieu à une

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

température donnée pour une pression donnée, mais a lieu sur un certain domaine de température dit domaine de transition vitreuse.

La température de transition vitreuse peut être déterminée par [2] :

\* dilatométrie : étude de la dilatation d'une éprouvette de verre en fonction de la température.

\* analyse thermique différentielle (ATD) : on étudie les variations de température entre l'échantillon de verre à analyser et un témoin inerte lorsque l'on élève leur température.

\* conductibilité électrique : on étudie la résistance d'un échantillon en fonction de la température.

Pour toutes ces analyses, les courbes présentent des variations de pentes ou des points d'inflexion au niveau de  $T_g$ .

### Approche structurale

#### Les différentes familles de verre

Il existe différentes familles de matériaux vitrifiables [3] :

- Les verres inorganiques d'oxydes qui représentent la plus grande famille de verres industriels (silicates, borates, phosphates ou mélanges)
- Les verres d'halogénures (fluorures et chlorures)
- Les verres de chalcogénures
- Les verres métalliques

#### Les verres d'oxydes

Zachariasen [4] étudia les verres d'oxydes et proposa le modèle de réseau continu désordonné. Il s'agit d'un réseau à 3 dimensions étendu mais non symétrique et non périodique, formé de petits cations entourés d'oxygènes. Les oxygènes se répartissent en un polyèdre autour du cation et chacun des sommets du polyèdre est partagé avec le polyèdre voisin. Les angles et longueurs de liaisons ne sont pas tous identiques contrairement au cas d'un cristal, ce qui mène à une distribution désordonnée des polyèdres. Par exemple pour le verre de silice, le cation  $Si^{4+}$  est entouré de 4 oxygènes qui forment un tétraèdre. Sur une vue en 2D du verre de silice, il faut donc imaginer le 4<sup>ème</sup> oxygène autour de chaque atome de

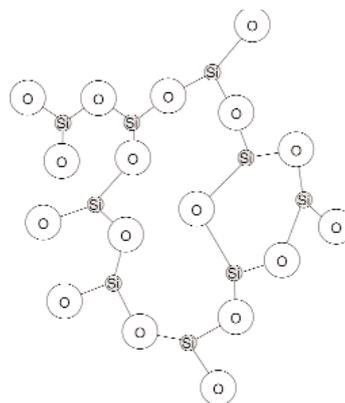


Fig.- 4.- Exemple du verre de silice  $SiO_2$

silicium (fig. 4).

Zachariasen énonça un ensemble de règles portant sur le nombre d'oxygènes, leur répartition et l'organisation spatiale. Ces règles topologiques doivent être suivies par un oxyde pour qu'il puisse former un réseau vitreux [1].

#### Oxydes formateurs

Seuls un certain nombre d'oxydes satisfont les règles de Zachariasen et sont capables de former du verre. Ces règles entraînent des conditions sur la taille du cation.  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $As_2O_5$  et  $V_2O_5$  sont ainsi appelés « oxydes formateurs ». Ces oxydes simples forment facilement des verres par refroidissement.

#### Oxydes modificateurs

La température de fusion des oxydes formateurs (pour  $SiO_2$  cristobalite :  $T_{fus} = 1723 \text{ }^\circ C$ ) étant très élevée, des oxydes alcalins ou alcalino-terreux sont souvent ajoutés pour jouer le rôle de fondants : ils permettent d'abaisser la température nécessaire pour obtenir un mélange liquide homogène. Dans les verres romains, du sodium est ajouté. Cependant l'ajout d'alcalin a tendance à altérer la durabilité du verre. Des alcalino-terreux (pour l'époque romaine du calcium) sont ajoutés pour contrecarrer cet effet négatif du fondant. Ces fondants sont appelés modificateurs de réseau. L'ajout de  $Na_2O$  va provoquer la rupture de liaisons Si-O-Si (fig. 5).

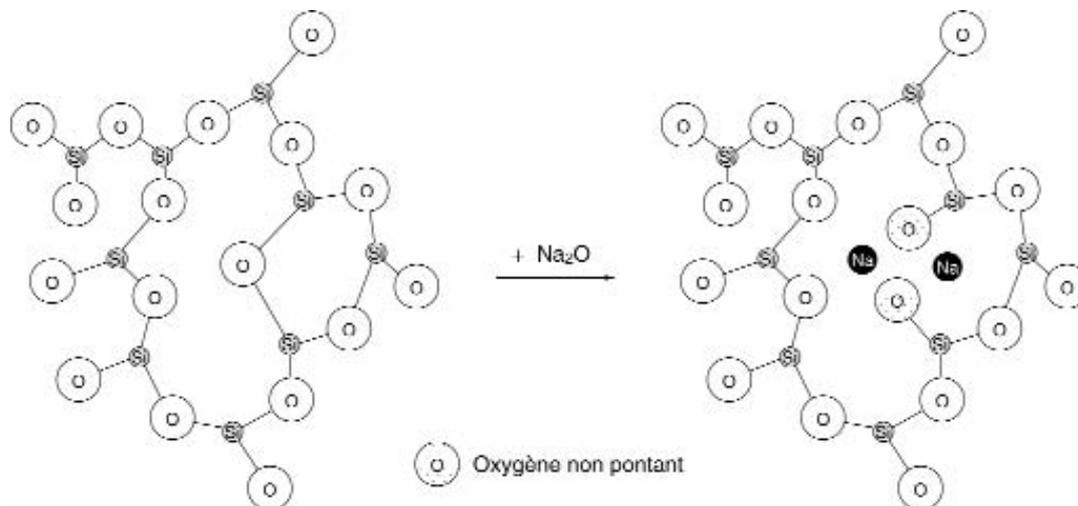


Fig.- 5.- Ajout d'un fondant  $Na_2O$ .

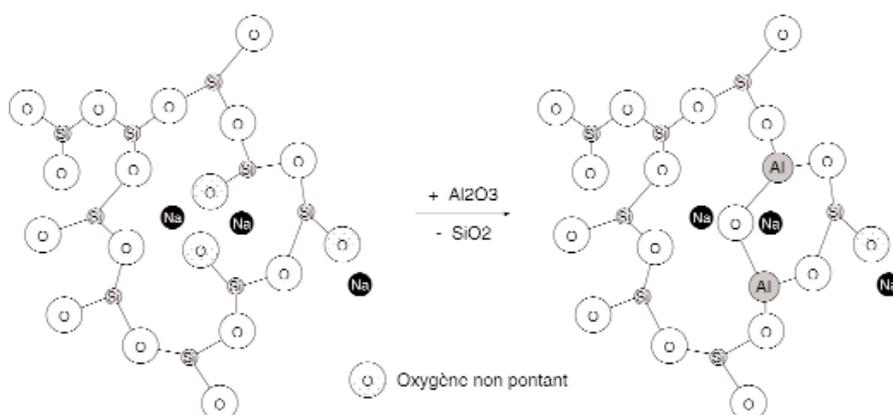


Fig.- 6.- Ajout d'aluminium, un oxyde intermédiaire.

### Oxydes intermédiaires

Il existe une troisième catégorie d'oxydes, les oxydes intermédiaires. Comme leur nom l'indique, ils se situent entre les modificateurs et les formateurs et peuvent jouer un rôle ou l'autre suivant la composition du verre.

TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, BeO, MgO, ZnO sont des oxydes modificateurs.

Al<sup>3+</sup> peut être un modificateur dans un verre de silice, mais prendre la place de Si<sup>4+</sup> dans le réseau d'un silicate contenant des alcalins (Na<sup>+</sup> compense la charge excédentaire) (fig. 6).

### Comment analyser le verre ?

Quels sont les moyens d'investigation physico-chimiques du verre ? Quelles réponses peuvent-ils apporter à la communauté archéologique sur l'étude de ce matériau ? Un article de Bernard Gratuze [5] de 1994 proposait de séparer ces questions en trois grandes problématiques archéologiques : la composition et l'origine des matières premières, les techniques de fabrication et la dégradation des objets en verre. Nous proposons de reprendre ici ce découpage en présentant de manière concise certaines techniques déjà présentées dans cet article, mais surtout en introduisant des développements récents de l'étude des verres archéologiques. Cette partie s'appuie également sur les travaux de notre laboratoire, des

articles publiés dans les *Techniques de l'Ingénieur* [6-8] et des articles présentant les travaux d'autres équipes qui seront évoqués au fur et à mesure.

De nombreuses études sont menées pour connaître la composition du verre [9-16]. Elles ont bien souvent pour but de déterminer des groupes de composition, de trouver les possibles sources de matières premières (sables, fondants, colorants...). Elles font alors appel à des techniques d'analyse élémentaires comme celles présentées dans le tableau du bas de la page.

Ces analyses ont permis de mieux appréhender les circuits de fabrication du verre, de voir se dessiner des groupes de composition. Elles peuvent permettre d'émettre des hypothèses quant à la provenance des matériaux (sources de sables, de fondants...).

L'une des questions récurrentes pour ceux qui s'intéressent au verre archéologique concerne les techniques de fabrication. Le but des recherches est alors de connaître comment étaient fabriqués les objets archéologiques en verre : quels fours sont utilisés, quelle est la température dans les fours, quelles sont les températures de travail du verre, quel colorant ou décolorant étaient utilisés ? Quelques analyses sont présentées dans le tableau de la page suivante.

Technique	Principe	Caractéristiques
Fluorescence X (XRF)	Interaction entre un photon X excitateur et un électron (e <sup>-</sup> ) de cœur d'un atome. Provoque l'éjection d'un photoélectron et l'émission d'un rayon X caractéristique de l'atome considéré	Détection des éléments de Z > 11, majeurs, mineurs et traces Limites : qq 10 ppm Non destructif : Surface
Absorption atomique	Absorption de photons dont la longueur d'onde est caractéristique de l'atome analysé	Analyse élément par élément Destructif Limites : 10 ppm
Microsonde électronique ou MEB-EDX	L'échantillon est bombardé par des e <sup>-</sup> accélérés qui interagissent avec les e <sup>-</sup> de cœur des atomes irradiés et provoquent l'émission de rayons X	MEB-EDX et microsonde : même principe physique, détecteurs différents, Non destructif, mais surface polie et métallisée Majeurs et mineurs
ICP-MS	Ionisation de la matière et séparation des ions en fonction de leur masse	Destructif Limites : 1 ppb, mineurs, traces et ultratrace

Techniques d'analyses élémentaires du verre

Colorants, décolorants	<p>♦ Analyse élémentaire (cf composition). Destructif ou non, quantitatif [17-19]</p> <p>* Spectroscopie d'absorption UV-visible : on étudie l'absorption de la lumière par le verre. Non destructif, qualitatif et quantitatif (travaux du LPCML publiés prochainement)</p> <p>♦ Luminescence : La matière excitée par un rayonnement laser émet de la lumière dont la longueur d'onde est caractéristique des éléments présents. Non destructif, qualitatif (travaux du LPCML publiés prochainement)</p>
Température de travail	<p>* Spectroscopie Raman ou IR : vibrations sous excitation lumineuse des liaisons interatomiques. Accès à l'histoire thermique du verre [20, 21, 22]</p> <p>* Mesure de viscosité et de relaxation visqueuse : accès aux températures de travail [23]</p>
Atmosphère du four (réd/ox)	<p>♦ RPE : résonance paramagnétique des <math>e^-</math> : permet de déterminer le rapport <math>Fe^{2+}/Fe^{3+}</math></p>

Exemples d'analyses des techniques de fabrication du verre .

Enfin un certain nombre d'auteurs se penchent sur les problèmes de dégradation du verre afin de les prévenir lors de leur conservation ou exposition et de permettre leur restauration. Il y a souvent couplage entre des méthodes de microscopie (observation de la surface de l'échantillon) et des méthodes d'analyse élémentaires ou structurales. La microscopie électronique à balayage couplée à de la fluorescence des rayons X permet d'obtenir des images de la surface ainsi que des profils de concentration [24]. La spectroscopie Raman permet aussi à l'aide des profils des spectres de distinguer entre verres calciques, au plomb (stables) et verres alcalins (stabilité mixte). La position et l'aire de certaines bandes présentes dans les spectres permettent aussi de prédire la stabilité des verres et d'étudier la couche de corrosion [25].

Cet article avait pour but de présenter de façon accessible le verre du point de vue chimique et quelques unes des possibilités d'analyse du verre, afin de faciliter les communications entre archéomètres et archéologues et susciter des idées d'analyses et de recherches communes.

### Bibliographie

- [1] - J. Barton and C. Guillemet (2005), *Le Verre, science et technologie*, E. Sciences, Les Ulis, 2005.
- [2] - J. Zarzycki (1982), *Les verres et l'état vitreux*, Masson, Paris, 1982.
- [3] - J. Phalipou (2001), « Verres aspects théoriques », *Techniques de l'ingénieur* AF3600-1, 2001.
- [4] - W. H. Zachariassen (1932), « The atomic arrangement in glass », *J. Chem. Soc.* 54, 1932, p. 3841-3851.
- [5] - B. Gratuze (1994), « Le verre : les éléments de réponses que peuvent proposer les méthodes de caractérisation physico-chimiques aux problématiques archéologiques posées par ce matériau », *Revue d'archéométrie* 18, 1994, p. 75-87.
- [6] - G. Demortier (1992), « Méthodes non destructives d'analyse élémentaire. Application aux objets d'art et d'archéologie », *Techniques de l'ingénieur*, 1992, p. 3895.
- [7] - M. Regert and M.-F. Guerra (2006), « Physico-chimie des matériaux du patrimoine culturel », Partie 1, *Techniques de l'ingénieur*, 2006, p.3780.
- [8] - M. Regert and M.-F. Guerra (2006), « Physico-chimie des matériaux du patrimoine culturel », Partie 2, *Techniques de l'ingénieur*, 2006, p.3781.
- [9] - M.-D. Nenna, M. Vichy and M. Picon (1997), « L'atelier de verriers de Lyon, du I<sup>er</sup> siècle après J.-C., et l'origine des verres "romains" », *Revue d'Archéométrie* 21, 1997, p.81-87.
- [10] - M. Picon and M. Vichy (2001), « D'Orient en Occident : l'origine du

verre à l'époque romaine et durant le haut Moyen Age », *Actes du colloque de l'AFAV*, 2001, p. 17-31.

[11] - D. Foy, M. Picon, M. Vichy and V. Thirion-Merle (2001), « Caractérisation des verres de la fin de l'Antiquité en Méditerranée occidentale : l'émergence de nouveaux courants commerciaux », *Actes du colloque de l'AFAV*, p.41-78.

[12] - C. M. Jackson and C. A. Booth (2005), « Glass by design ? Raw materials, recips and compositional data », *Archaeometry* 47, 2005, p. 781-795.

[13] - A. Silvestri, G. Molin and G. Salviulo (2005), « Roman and medieval glass from the Italian area: bulk characterization and relationships with production technologies », *Archaeometry* 47, 2005, p. 797-816.

[14] - M. Garcia-Heras, J. M. Rincon, A. Jimeno and M. A. Villegas (2005), « Pre-Roman coloured glass beads from the Iberian Peninsula : a chemico-physical characterisation study », *Journal of Archaeological Science* 32, 2005, p. 727-738.

[15] - S. Paynter (2006), « Analyses of colourless Roman glass from Binchester, County Durham », *Journal of archaeological science* 33, 2006, p.1037-1057.

[16] - J. Henderson, J. A. Evans, H. J. Sloane, M. J. Leng and C. Doherty (2005), « The use of oxygen, strontium and lead isotopes to provenance ancient glasses in the Middle East », *Journal of Archaeological Science* 32, 2005, p. 665-673.

[17] - C. M. Jackson (2005), « Making colourless glass in the Roman period », *Archaeometry* 47, 2005, p.763-780.

[18] - M. J. Baxter, H. E. M. Cool and C. M. Jackson (2005), « Further studies in the compositional variability of colourless romano-british vessel glass », *Archaeometry* 47, 2005, p. 47-68.

[19] - G. Salviulo, A. Silvestri, G. Molin and R. Bertonecello (2004), « An archaeometric study of the bulk and surface weathering characteristics of Early Medieval (5th-7th century) glass from the Po valley, northern Italy », *Journal of archaeological science* 31, 2004, p. 295-306.

[20] - L. Raffaëly, B. Champagnon, N. Ollier and D. Foy (2008), « IR and Raman spectroscopies, a way to understand how the Roman window glasses were made? », *J. Non-Cryst Solids*, 354, 2008, p. 780-786.

[21] - L. Raffaëly, B. Champagnon and N. Ollier (2007), « Caractérisation des températures de chacune des faces d'un verre à vitre par des méthodes spectroscopiques », *Bulletin de l'AFAV*, 2007, p.58-60.

[22] - L. Raffaëly - Veslin, B. Champagnon and F. Lesage (2007), « Thermal history and manufacturing processes of Roman panes studied by Raman spectroscopy », présenté au IV<sup>th</sup> international conference on the application of Raman spectroscopy in art and archaeology, Modène, acceptée par *J. Raman Spec.*

[23] - P. A. Bingham and C. M. Jackson, « Roman blue-green bottle glass: chemical-optical analysis and high temperature viscosity modelling », *Journal of Archaeological Science*, in press.

[24] - B. DalBianco, R. Bertonecello, L. Milanese and S. Barison (2005), « Glass corrosion across the Alps : a surface study of chemical corrosion of glasses found in marine and ground environments », *Archaeometry* 47, 2005, p. 351-360.

[25] - L. Robinet, C. Coupry, K. Erein and C. Hall (2006), « The use of Raman spectrometry to predict the stability of historic glasses », *J. Raman Spectrosc.* 37, 2006, p.789-797.