

Les verres colorés *

par Stéphane de Lajarte

(Ancien Directeur des laboratoires technologiques de la Compagnie de Saint-Gobain)



La coloration des verres, lorsqu'on les observe par transparence, résulte d'une absorption différenciée du rayonnement lumineux.

L'auteur décrit les méthodes utilisées pour définir les caractéristiques d'un verre coloré par son spectre de transmission et ses coordonnées trichromatiques.

L'auteur expose ensuite les phénomènes mis en jeu dans les procédés de coloration, de type ionique, les plus couramment pratiqués. Les colorations ioniques apparaissent lorsque les verres contiennent des éléments de

transition ou certaines terres rares. Les différents types de coloration sont étudiés et définis par les spectres de transmission correspondants.

L'auteur indique d'autres modes de coloration du verre, soit dans sa masse, soit par des traitements de surface qui peuvent en outre modifier le pouvoir réflecteur du verre.

Les principales applications des verres colorés sont présentées. Parmi celles-ci, une mention particulière est faite des nouveaux vitrages destinés à être employés dans les grandes baies vitrées, sans que les usagers soient exposés aux effets néfastes d'un excès de rayonnement.

L'œil humain est sensible aux rayonnements électromagnétiques dans une gamme de longueurs d'onde comprise entre 400 et 750 nm. Cette gamme constitue le spectre visible. Le maximum de sensibilité de l'œil se situe autour de 550 nm. Cette sensibilité devient presque nulle au-dessous de 440 nm (violet foncé) et au-dessus de 680 nm (rouge foncé).

L'impression de couleur résulte d'une sorte d'intégration par les cellules de la rétine de la nature et de la proportion des radiations qui les frappent; on ne peut donc dissocier la notion de couleur de la composition du rayonnement qui en est à l'origine.

S'il s'agit du rayonnement solaire ou d'un éclairage artificiel de composition spectrale voisine, un corps opaque paraît blanc lorsqu'il diffuse ou réfléchit un rayonnement de même composition, dans le spectre visible, que celui qu'il a reçu. L'impression de couleur n'apparaît que s'il diffuse ou réfléchit, dans des proportions variables, les différentes radiations constituant le rayonnement visible initial. A la limite, si ce rayonnement est entièrement absorbé par la matière, celle-ci paraît noire.

Dans le cas des verres, la coloration apparaît non plus seulement par réflexion ou diffusion d'une partie du rayonnement incident, mais surtout par transparence, c'est-à-dire par ce qu'il reste du rayonnement incident après son passage à travers le verre. Aussi ne peut-on parler, comme pour un corps opaque, d'un verre « blanc »; on

* Conférence présentée au Colloque « La couleur et la chimie », organisé à Lyon, les 8 et 9 mars 1979, par la Section Centre-Est de la Société de Chimie Industrielle dans le cadre des conférences et de l'exposition de la Fondation scientifique de Lyon et du Sud-Est « La couleur et la vie ».

Information couleur, le bulletin du Centre Français de la Couleur (43 rue Cuvier 75231 Paris Cedex 05. Tél. 587.38.98) a publié un numéro spécial (n° 6 du 1^{er} trimestre 1979) consacré à ce colloque. Il renferme les principaux articles (ou résumés) qui ne paraîtront pas dans L'actualité chimique.

pourra seulement parler d'un verre incolore si la composition du rayonnement émergent est la même que celle du rayonnement incident, et si l'absorption de rayonnement a été nulle ou très faible au cours de son trajet à travers le verre.

La coloration d'un verre peut donc être définie par sa semi-transparence, c'est-à-dire par la fraction de rayonnement transmis dans chaque intervalle étroit de longueur d'onde, dans le spectre visible. Cette semi-transparence apparaît également en dehors des limites du spectre visible. Elle est mise alors à profit dans certains verres destinés à transmettre ou à absorber une partie de l'ultraviolet et de l'infrarouge.

Semi-transparence des verres

La semi-transparence dépend essentiellement de deux caractéristiques, fonction de l'épaisseur et de la nature du verre :

- le coefficient de réflexion ρ
- le facteur d'absorption τ .

Soit I_0 l'intensité, c'est-à-dire l'énergie du rayonnement qui frappe une lame de verre d'épaisseur e . Une partie de ce rayonnement est réfléchi sur la première face :

$$R_1 = \rho \cdot I_0$$

L'énergie qui pénètre dans le verre est :

$$I = I_0 (1 - \rho)$$

Une partie de l'énergie est absorbée pendant la traversée de l'échantillon. L'énergie qui atteint la deuxième face est :

$$E = I_0 (1 - \rho)\tau$$

Au niveau de la deuxième face une nouvelle fraction de l'énergie est réfléchi :

$$R_2 = I_0 (1 - \rho)\tau \cdot \rho$$

L'énergie émergente est donc :

$$I_e = I_0 (1 - \rho)\tau - I_0 (1 - \rho)\tau \cdot \rho$$

soit :

$$I_e = I_0 (1 - \rho)^2 \tau$$

(en négligeant des réflexions multiples sur les faces internes de la lame).

Le facteur de transmission est défini par :

$$T = \frac{I_e}{I_0} = (1 - \rho)^2 \tau$$

Le facteur de réflexion ρ est lié directement à l'indice de réfraction du verre :

$$\rho = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2}$$

pour une incidence normale.

Ce facteur de réflexion, qui varie légèrement, comme l'indice de réfraction, en fonction de la longueur d'onde, est de l'ordre de 0,04

pour un verre ordinaire d'indice 1,50 et de 0,05 à 0,06 pour des verres au plomb d'indice 1,60 à 1,65.

Le facteur d'absorption τ est lié à la nature du verre et à l'épaisseur traversée :

$$\tau = \exp(-\gamma e)$$

Ce coefficient d'absorption est la grandeur qui caractérise pour chaque verre son absorption du rayonnement en fonction de la longueur d'onde. Nul ou très faible dans la gamme 0,4 à 0,75 μ , pour un verre transparent non coloré, il varie fortement suivant la longueur d'onde des radiations incidentes pour les verres colorés.

Le coefficient de transmission du verre sera :

$$T = (1 - \rho)^2 \exp(-\gamma e)$$

La détermination de ce coefficient de transmission, au moins dans la gamme du visible, et le plus souvent au-delà, dans la gamme de l'ultraviolet et de l'infrarouge, permet de définir les caractéristiques de transparence ou de semi-transparence d'un verre, et par conséquent, de définir un verre coloré.

Mesure de la coloration d'un verre

La mesure du coefficient de transmission, en fonction de la longueur d'onde sous une ou plusieurs épaisseurs données, permet d'établir le spectre de transmission des verres. C'est ce spectre que nous présenterons pour définir l'action des différents agents de coloration des verres.

Cette mesure est effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre. Rappelons que cet appareil comporte deux pièces essentielles :

- un monochromateur, constitué d'un prisme ou d'un réseau, permet d'envoyer sur la fente d'entrée d'un photomètre des radiations monochromatiques isolées dans le spectre d'émission global de la source lumineuse ;
- un photomètre, constitué d'un système optique à double faisceau, permet d'envoyer alternativement le flux monochromatique suivant un trajet de référence dans l'air et un trajet de mesure où est intercalée une lame à faces parallèles du verre étudié.

Une cellule photoélectrique permet de faire apparaître, sous la forme d'un courant modulé en forme de crêteaux, l'affaiblissement de l'intensité lumineuse résultant de l'absorption par le verre.

Les appareils modernes sont automatisés et enregistrent directement le spectre de transmission. Ce spectre sert de base à toutes les mesures colorimétriques. Celles-ci permettent de déterminer par le calcul des coefficients susceptibles de définir parfaitement une couleur. Pour ces mesures colorimétriques il est toujours indispensable de préciser la source lumineuse associée à l'échantillon étudié, la couleur n'étant pas effectivement la même suivant que le verre est observé sous lumière naturelle ou sous diverses lumières artificielles. Aussi a-t-on standardisé des sources lumineuses étalons, des « illuminants » :

- l'illuminant A, correspondant à une lampe électrique à incandescence (température de couleur 2 848 K),
- l'illuminant B, correspondant à la lumière du ciel (température de couleur 4 800 K),
- l'illuminant C, correspondant à la lumière solaire intense (température de couleur 6 500 K).

La colorimétrie repose sur le fait que toute impression de couleur peut être reproduite par la superposition de trois couleurs fondamentales convenablement choisies ; appelées « sources tristimuli », qui, superposées dans une proportion convenable, reproduisent en particulier un blanc parfait.

Ces trois sources tristimuli présentent une répartition spectrale énergétique bien définie : la source X présente son maximum dans le rouge, à 600 nm ; la source Y, un maximum dans le vert à 500 nm, la source Z, un maximum dans le bleu à 450 nm. Il est à noter que la source tristimulus verte correspond à la courbe de sensibilité relative à l'œil moyen.

Ayant choisi l'illuminant qui sera associé pour la définition des

caractéristiques colorimétriques du verre étudié, on scindera son spectre énergétique en trois composantes primaires qui représentent les proportions des trois sources tristimuli émises par l'illuminant considéré. Ce découpage en trois composantes consiste à définir pour chaque illuminant trois courbes énergétiques X_a, Y_a, Z_a ; X_b, Y_b, Z_b ; X_c, Y_c, Z_c .

A partir de la courbe de transmission du verre, on effectue l'intégration des flux énergétiques transmis pour chacune des fractions de l'illuminant choisi.

Cette intégration permet d'obtenir trois chiffres tels que l'on ait, pour l'illuminant B par exemple :

$$X = \int_{0,4}^{0,8} T_{\lambda} \cdot X_{\lambda b} \cdot d\lambda$$

$$Y = \int_{0,4}^{0,8} T_{\lambda} \cdot Y_{\lambda b} \cdot d\lambda$$

$$Z = \int_{0,4}^{0,8} T_{\lambda} \cdot Z_{\lambda b} \cdot d\lambda$$

Ces trois intégrales représentent les proportions de flux lumineux des trois composantes primaires de l'illuminant ayant traversé l'échantillon.

Or la couleur résultant d'un mélange trichromique ne dépend que de la proportion des couleurs primaires composantes. Dans ces conditions, il suffit de définir trois nouvelles grandeurs :

$$X = \frac{x}{x + y + z} \quad Y = \frac{y}{x + y + z} \quad Z = \frac{z}{x + y + z}$$

telles que l'on ait toujours $X + Y + Z = 1$. Cet artifice permet de calculer Z quand on connaît X et Y. Les valeurs ainsi calculées de X et Y permettent de définir une couleur et sont appelées coordonnées trichromatiques.

Une représentation plane peut alors être effectuée dans un système à deux axes orthogonaux. Dans ce système, en portant en abscisses X et en ordonnées Y, les couleurs se présentent à l'intérieur d'un triangle rectangle isocèle de sommets $X = 1, Y = 1$, que l'on appelle triangle des couleurs. Les couleurs pures se répartissent sur une courbe située à l'intérieur du triangle ; les couleurs non pures se situent à l'intérieur de cette courbe.

Colorations ioniques des verres

Dès le début de l'industrie du verre, c'est-à-dire aux environs du premier millénaire avant Jésus-Christ, les fabricants ont constaté que le verre était toujours plus ou moins coloré dans des teintes allant du bleu au jaune-verdâtre et que l'on pouvait obtenir d'autres colorations en introduisant dans des compositions de verre ce que nous appelons aujourd'hui des minéraux lourds, tels que les composés du fer, du cuivre ou du cobalt. La gamme des composés utilisés était déjà, au Moyen Age, très voisine de celle que nous connaissons actuellement.

Aujourd'hui, nous savons que ces colorations sont de type ionique ; elles se rapprochent souvent de celles des solutions aqueuses des sels des mêmes métaux.

Les verres d'oxydes et en particulier les verres à base de silice les plus courants peuvent être considérés comme constitués par des réseaux d'atomes d'oxygène liés d'un côté rigidement à un élément formateur (bore ou silicium en général) et beaucoup plus lâchement à un ion modificateur (sodium, calcium, etc...). Cet ion modificateur peut être un élément métallique lourd.

La coloration correspond à une absorption de photons, c'est-à-dire à une interaction rayonnement-matière. Cette absorption de photons, dans la gamme de longueurs d'onde comprise entre 0,2 et 2 μ m, c'est-à-dire dans l'ultraviolet, le visible et le proche infrarouge, correspond à une excitation électronique.

Les constituants de base des verres classiques (formateurs ou modificateurs tels que $\text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{MgO}, \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$), qu'ils soient libres ou combinés entre eux, exigent un apport d'énergie relativement grand. Ils ne peuvent passer dans un état électronique excité que par l'action de rayonnement ultraviolet. Un verre contenant seulement ces éléments, et élaboré à partir de constituants

rigoureusement purs, serait parfaitement incolore sous une épaisseur quelconque. Le coefficient γ d'absorption dans le spectre visible est alors égal à 0. Tel est le cas des fibres optiques en verre de silice qui permettent de transmettre sous une grande longueur des signaux lumineux et commencent à être utilisées dans les télécommunications.

Les éléments, susceptibles de subir une excitation dans le spectre visible, appartiennent, dans la classification périodique, au groupe des métaux de transition : titane, vanadium, chrome, manganèse, fer, cobalt, nickel, cuivre au groupe des terres rares.

Ces éléments donnent des ions dans lesquels la dernière couche électronique n'est que partiellement occupée. Les électrons de cette dernière couche peuvent passer de cette orbite à une autre en absorbant de l'énergie lumineuse. L'état d'excitation dépend du degré d'oxydation de l'élément, c'est-à-dire de la valence de l'élément dans le verre. Il dépend aussi de la nature du réseau vitreux et de l'entourage de l'ion colorant dans ce réseau, c'est-à-dire de son degré de coordination avec les autres constituants du verre, formateurs et modificateurs. Ainsi un verre à base d'anhydride borique a généralement une coloration différente de celle d'un verre siliceux, un verre potassique une coloration différente de celle d'un verre sodique. La coloration ionique dépend donc de la structure du verre. A ce titre, la structure étant elle-même fonction de la température, de la cuisson et d'une manière générale du passé thermique du verre, ces paramètres jouent un rôle non négligeable sur la coloration.

Nous présenterons les colorations ioniques sous la forme des spectres de transmission.

a) Colorations par le fer

La coloration par les oxydes de fer est la plus courante, puisque les matières premières les plus pures en apportent au verre un minimum de 0,02 %.

Le fer existe dans le verre sous les formes ioniques Fe^{2+} et Fe^{3+} . Sous la forme Fe^{2+} , l'absorption des radiations excitatrices s'opère dans le proche infrarouge et le visible rouge; le verre est bleu. Cette coloration est recherchée lorsque l'on désire absorber notablement le proche infrarouge en absorbant peu dans le visible.

Sous la forme Fe^{3+} , le fer requiert une énergie plus importante pour être excité. L'absorption s'effectue surtout dans le proche ultraviolet et les courtes longueurs d'onde du spectre visible (figure 1). Le verre est jaune. Comme il est difficile d'obtenir un verre ne contenant que des ions Fe^{3+} , la coloration d'un verre contenant du fer varie du bleu au jaune verdâtre.

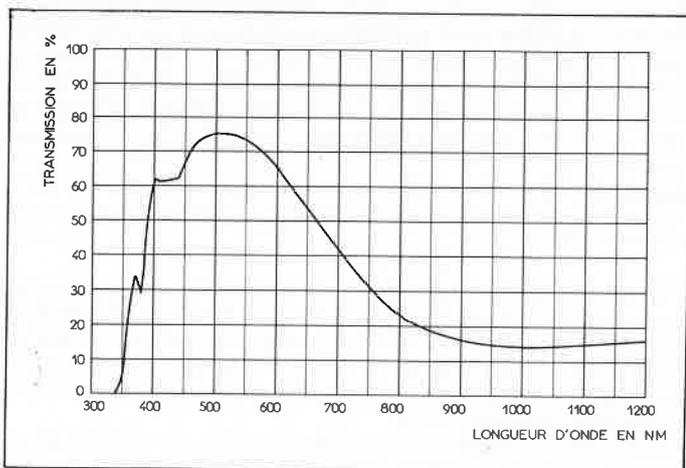


Figure 1. Verre au fer (0,80 % Fe_2O_3). Épaisseur de l'échantillon : 6 mm.

b) Coloration par le cuivre

Dans les verres fondus en milieu oxydant, le cuivre se présente sous l'état d'ions Cu^{2+} . L'absorption est importante dans la gamme 550 à 800 nm, le vert est bleu, d'un bleu verdâtre puisqu'il n'y a qu'une absorption assez faible dans la gamme des verts (figure 2).

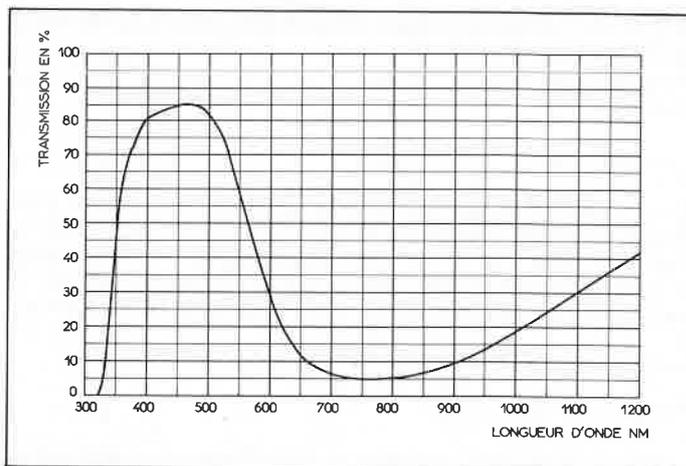


Figure 2. Verre au cuivre (0,50 % CuO). Épaisseur de l'échantillon : 6 mm.

c) Coloration par le chrome

Le chrome peut, suivant le degré d'oxydo-réduction du verre, se présenter sous l'état d'ions Cr^{3+} et Cr^{6+} . On retrouve dans le verre les colorations des solutions aqueuses : jaune dans le cas de Cr^{6+} (bichromate) et verte dans le cas de Cr^{3+} (sels de chrome) (figure 3). Comme pour le fer, il y a généralement, dans les verres fondus en milieu oxydant, présence simultanée d'ions Cr^{3+} et Cr^{6+} , ce qui entraîne une intense absorption dans l'orangé et le rouge clair; les verres ont en conséquence une coloration verte. Les ions Cr^{6+} provoquent l'absorption dans le violet et l'ultra-violet.

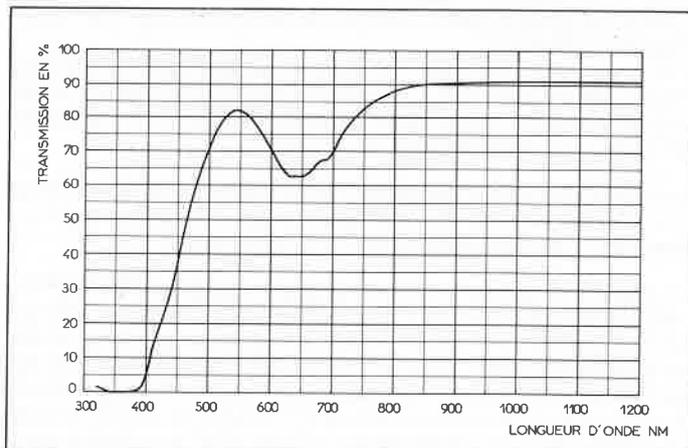


Figure 3. Verre au chrome (0,05 % Cr_2O_3). Épaisseur de l'échantillon : 6 mm.

d) Coloration par le nickel

Les ions Ni^{2+} et Ni^{3+} développent une coloration lie de vin dans les verres silicatés sodiques et une coloration violette dans les verres silicatés potassiques (figure 4).

e) Colorations par le manganèse

L'introduction de composés peroxydés du manganèse (bioxyde de manganèse ou permanganate de potassium) dans les verres courants silicatés sodocalciques développe une coloration rose-violet; dans les verres de même type mais potassiques ou riches en K_2O , la coloration est violette-améthyste. Cette coloration est due à des ions Mn^{3+} qui provoquent une forte absorption à 500 nm.

En milieu réducteur ou faiblement oxydant, le manganèse se présente sous forme d'ions Mn^{2+} qui ne produisent qu'une coloration jaunâtre très faible (figures 5 et 6).

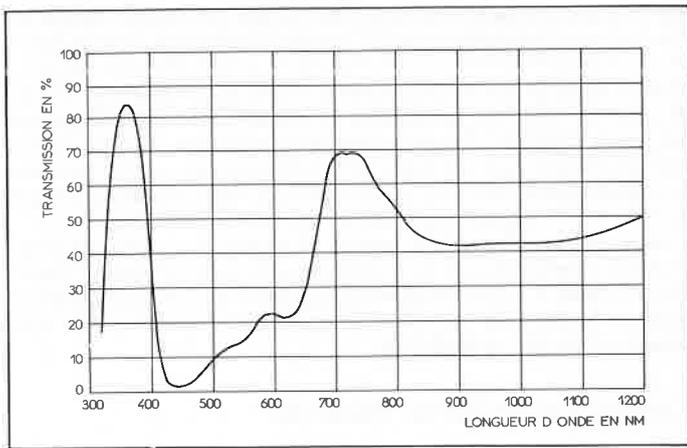


Figure 4. Verre au nickel (0,20 % NiO). Épaisseur de l'échantillon : 6 mm.

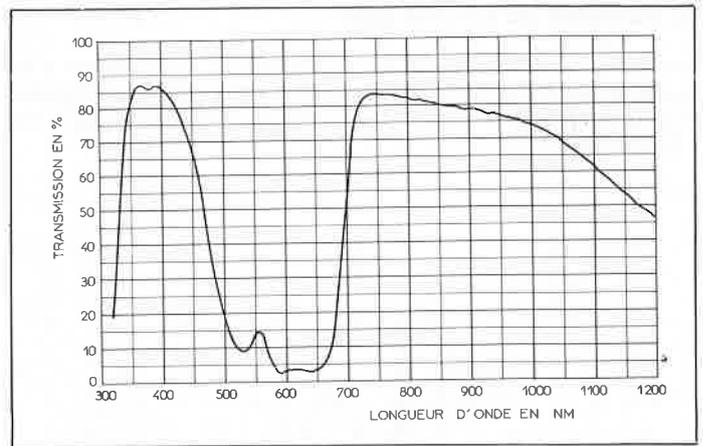


Figure 7. Verre au cobalt (0,05 % CoO). Épaisseur : 6 mm.

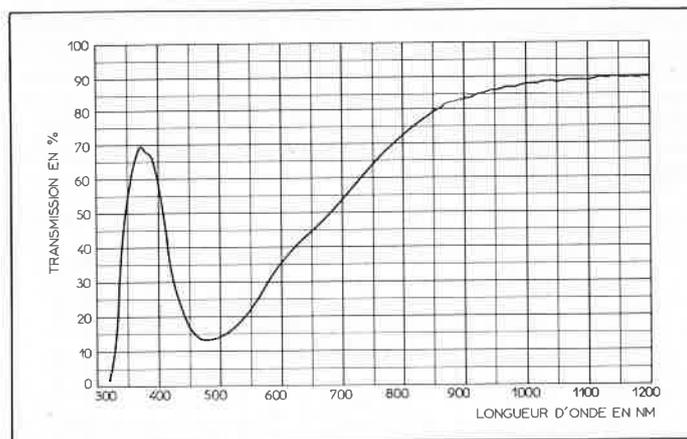


Figure 5. Verre au manganèse (1,00 % MnO). Épaisseur de l'échantillon : 6 mm.

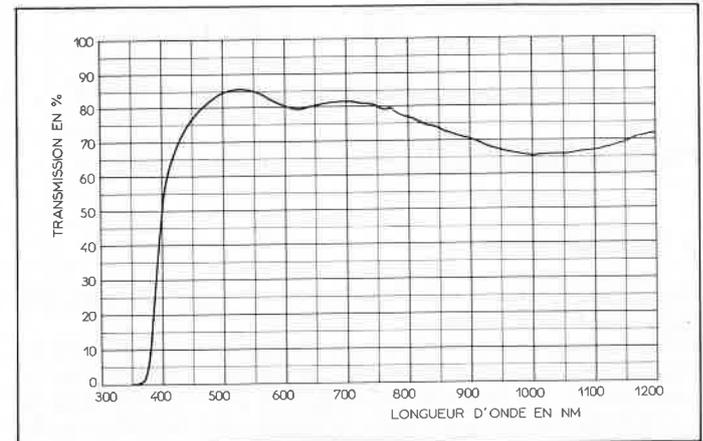


Figure 8. Verre au vanadium (0,50 % V₂O₅). Épaisseur : 6 mm.

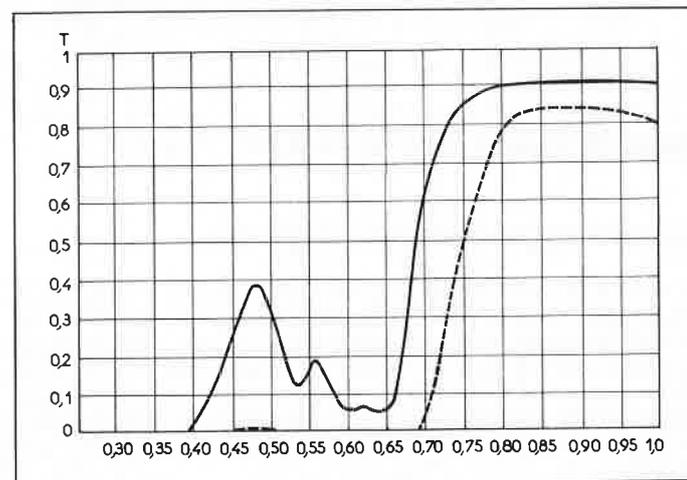


Figure 6. Verre pourpre foncé (Sovirel) au manganèse. Épaisseur : 0,2 mm (—) et 2 mm (---).

f) Colorations par le cobalt

Dans les verres silicatés, le cobalt se présente surtout sous forme d'ions Co^{2+} qui provoquent une forte absorption dans le vert, le jaune et l'orangé. Il en résulte une coloration bleue, d'un bleu un peu violacé car il y a une transmission notable dans le rouge. Le pouvoir colorant des ions Co^{2+} est très élevé, et se manifeste déjà pour des teneurs dans le verre de 0,001 % (figure 7).

La teinte évolue vers le rose dans les verres riches en anhydride borique à faible teneur en oxydes alcalins.

g) Colorations par le vanadium et l'uranium

Dans les verres usuels à base de silice, le vanadium paraît être présent surtout sous la forme d'ions V^{3+} qui développent une coloration verte (figure 8). Mais les colorations varient notablement en fonction de la teneur du verre en éléments alcalins ; le vanadium paraît être également présent sous forme d'ions V^{4+} . L'uranium donne des colorations jaunes verdâtres (figure 9) ; les verres à l'uranium sont fluorescents.

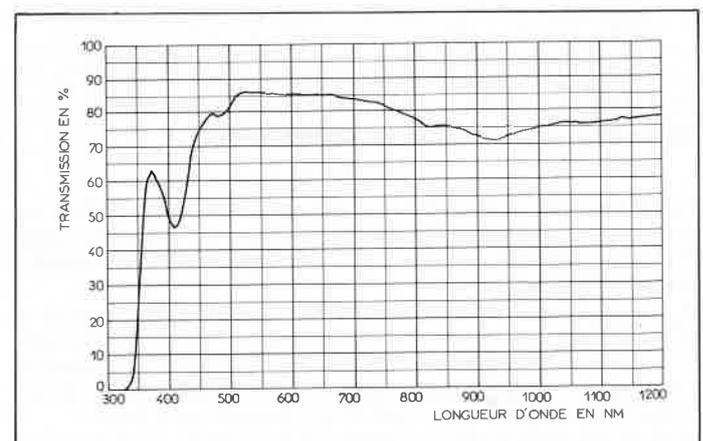


Figure 9. Verre à l'uranium (0,30 % U₃O₈). Épaisseur : 6 mm.

h) Colorations par les terres rares

Les terres rares développent des colorations dont les spectres sont très tourmentés. Le néodyme provoque en particulier une absorption très importante et très aiguë dans le jaune; il en résulte une teinte violacée (figure 10).

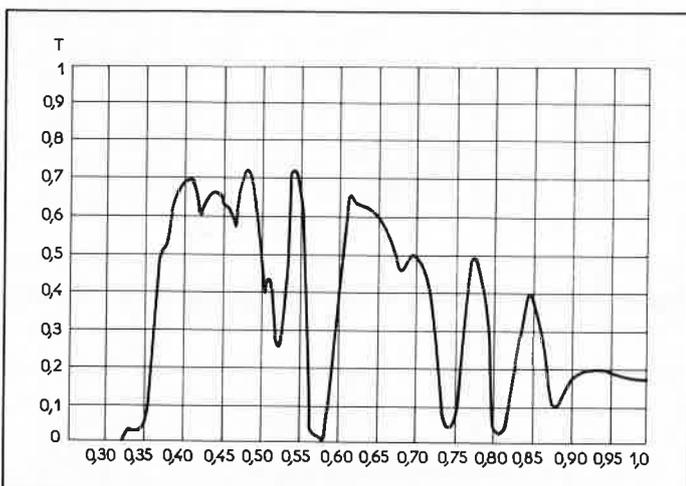


Figure 10. Verre bleu lilas aux terres rares (Sovirel).

i) Colorations mixtes

Très souvent plusieurs oxydes colorants sont introduits simultanément dans le verre.

S'il n'y a aucune interaction entre ces oxydes dans le verre, il y a simplement l'effet physique de la superposition des spectres de transmission. Par exemple, l'introduction simultanée d'oxyde de cuivre et d'oxyde de cobalt efface la transmission dans le rouge des verres au cobalt et la teinte est d'un bleu pur (figure 11).

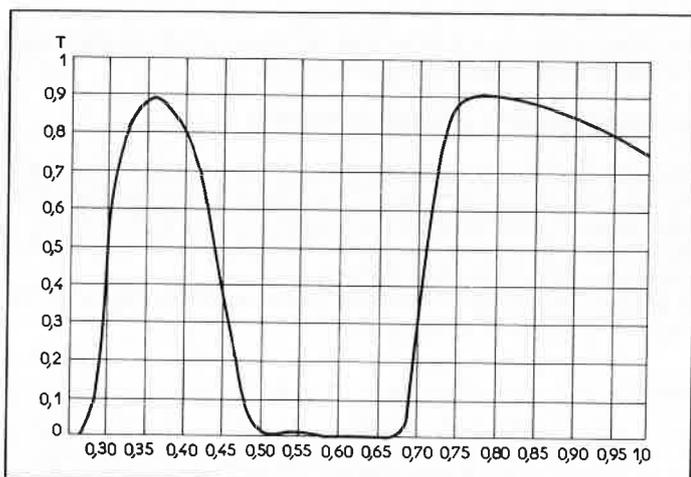


Figure 11. Verre au cuivre et cobalt (Sovirel).

L'action est similaire dans le cas des verres au chrome, dont on supprime la transmission assez élevée dans l'orange et le rouge lorsqu'on y introduit des ions Cu^{2+} . On obtient alors une tonalité verte plus franche.

Mais nous avons vu que ces ions colorants se présentent souvent à différents degrés d'oxydation et qu'ils induisent de ce fait des colorations différentes. Si plusieurs de ces ions sont présents simultanément, c'est l'élément le plus oxydable qui prendra la valence la plus élevée et le moins oxydable, la valence la plus faible.

Le cas le plus typique est l'association fer-manganèse. Le manganèse plus oxydable que le fer passe de l'état Mn^{3+} à l'état Mn^{2+} très peu colorant, tandis que le fer passe de Fe^{2+} à Fe^{3+} ; si les proportions

des deux colorants de base sont convenables, on pourra obtenir un verre jaune coloré par les ions Fe^{3+} après l'élimination des ions Fe^{2+} . On peut ainsi réaliser toute une gamme de teintes allant du jaune au bleu en utilisant des mélanges convenables de composés du fer, du chrome, du cobalt, du manganèse, du nickel. Cette méthode permet également d'obtenir des verres approximativement « gris », c'est-à-dire absorbants de façon à peu près uniforme dans tout le domaine du spectre visible, tout en étant proportionnellement plus absorbants dans le proche infrarouge, grâce à la présence de Fe^{2+} .

L'association cérium-titane permet d'obtenir des verres de teinte jaunâtre, transparents pour la plus grande partie du spectre visible, mais opaques à l'ultra-violet. L'introduction d'un peu de néodyme dans ces verres rend leur teinte plus agréable. De tels verres sont surtout employés en lunetterie.

Colorations en milieu réducteur

Toutes les colorations ioniques dont nous venons de parler sont obtenues à partir de fusions neutres ou oxydantes. Si l'on introduit simultanément dans les compositions de verre un composé du soufre et un réducteur (charbon ou matière organique), il se forme des chaînes de composés sulfurés, soufre ou polysulfures. Ces chaînes développent une coloration allant du jaune au brun; l'absorption, très forte pour les courtes longueurs d'onde, diminue progressivement sur les grandes longueurs d'onde. Cette coloration est renforcée par la présence de fer dans le verre. Il se forme vraisemblablement, à côté de polysulfures alcalins, des polysulfures de fer beaucoup plus absorbants (figure 12).

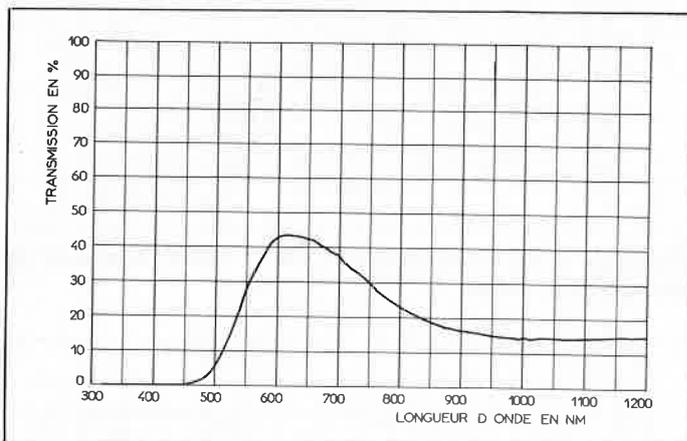


Figure 12. Verre au sulfure de fer (0,20 % Fe_2).

Colorations par particules dispersées

Le verre fondu peut dissoudre d'autres corps que des oxydes; si la solubilité de ces corps est faible et varie en fonction de la température, ou si des interactions sont possibles et elles-mêmes dépendantes de la température, il peut se produire, comme dans une solution aqueuse, une précipitation de particules dans la masse vitreuse. Leur nombre et leur dimension dépendront des conditions de formation et de grossissement, liées au régime thermique auquel le verre sera soumis.

Si les particules ont une dimension supérieure à celle du domaine de la lumière, c'est-à-dire d'une fraction de micron, il se produit un phénomène de réflexion ou de diffusion: on aura affaire à un verre opaque ou opaque, blanc s'il diffuse tout le spectre ou coloré dans le cas contraire.

Si les particules sont au-dessous de cette dimension, le verre reste transparent, mais peut être coloré.

a) Colorations par l'or et par le cuivre

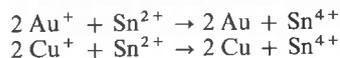
Pour obtenir ce type de coloration, il faut utiliser des compositions contenant généralement un composé d'un élément à valences multiples, tel que l'oxyde d'étain.

L'or est introduit sous forme de chlorure d'or, ou combiné lui-même avec l'étain sous la forme de pourpre de Cassius.

Le cuivre est introduit sous forme d'un composé cuivreux, Cu_2O en général.

Dans le verre fondu, l'or et le cuivre sont à l'état ionisé de Au^+ et Cu^+ . Le verre fondu est incolore et peut le rester, s'il est refroidi rapidement.

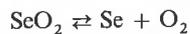
Mais si le verre est maintenu un certain temps en température au voisinage de son point de ramollissement, il y a échange électronique entre l'or ou le cuivre et l'étain :



L'or et le cuivre se séparent sous forme de fines particules qui développent une coloration rouge. Le « rubis à l'or » se développe particulièrement dans des compositions de verre contenant de l'oxyde de plomb, comme le cristal. Le rouge au cuivre est d'une tonalité rouge très foncée. Aussi l'utilise-t-on le plus souvent, dans le vitrail par exemple, sous forme d'une feuille de verre incolore recouverte d'une mince couche de verre au cuivre.

b) Coloration par le sélénium

Lorsqu'on introduit du sélénium ou des sélénites dans une composition neutre ou très faiblement oxydante, le sélénium, après fusion du verre, tend à se séparer sous la forme de sélénium élémentaire :



Le sélénium élémentaire développe une coloration rose. Une fusion trop oxydante maintiendrait le sélénium à l'état oxydé et le verre resterait incolore.

c) Colorations par le sulfure et le sulfoséléniure de cadmium

Introduits dans des compositions de préférence riches en oxydes lourds (oxydes de zinc et de baryum), le sulfure de cadmium et le sélénium se séparent de la matrice vitreuse lors du maintien du verre à une température voisine de celle du point de ramollissement.

Les spectres de transmission de ces verres font apparaître un front d'absorption très brusque du côté des faibles longueurs d'onde, et une transmission analogue à celle des verres incolores sur les grandes longueurs d'onde.

Les verres ne contenant que du sulfure de cadmium sont jaunes ; le front d'absorption se situe vers 500 nm (figure 13).

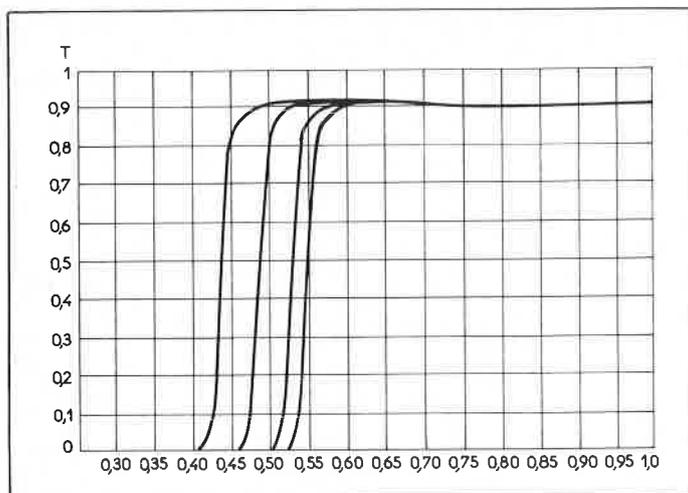


Figure 13. Verres jaune clair à orangé au sulfoséléniure de cadmium (Sovirel).

Lorsque les verres contiennent également du sélénium et en quantités croissantes, le front se déplace vers les grandes longueurs d'onde en passant par l'orangé et un rouge de plus en plus foncé (figure 14). La coloration dépend également du traitement thermique du verre.

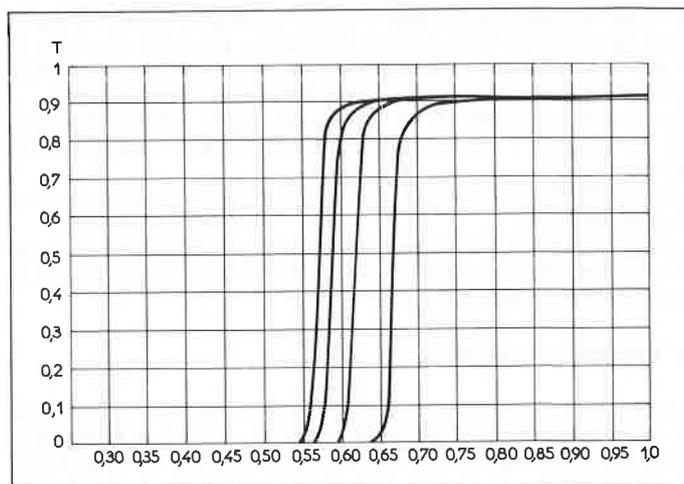


Figure 14. Verres rouge à rouge très sombre au sulfoséléniure de cadmium (Sovirel).

d) Colorations par l'argent ; verres photochromiques

En introduisant du nitrate d'argent dans une composition de verre non oxydante, on obtient, lors de la recuisson du verre, et sans avoir besoin, comme pour l'or et le cuivre, de faire appel à un donneur d'électrons, une coloration jaune ambrée qui semble due à la précipitation de particules d'argent métallique.

Dans des compositions particulières, où l'on introduit des halogénures d'argent, le verre reste incolore tant qu'il n'est pas soumis à l'action de la lumière. Sous l'action d'une vive lumière et en particulier celle du soleil, il y a, comme en photographie, formation de particules métalliques d'argent et jaunissement plus ou moins intense du verre.

Le phénomène est réversible : ramené à l'obscurité, le verre redevient progressivement incolore. Un tel verre, dont la coloration dépend de la lumière qu'il reçoit, est qualifié de photochromique.

Colorations superficielles

a) Colorations par cémentation

Lorsqu'un verre silicaté de composition courante est mis en contact, à chaud, avec un sel d'argent, il se produit, dans une couche très mince (de l'ordre du micron), un échange ionique entre une partie des ions Na^+ et des ions Ag^+ . Il en résulte une coloration superficielle jaune.

Cette technique est utilisée depuis le seizième siècle pour la coloration en jaune des vitraux. On dépose sur le dessin à colorer une pâte contenant un sel d'argent et l'on porte ensuite le verre dans un four chauffé à 500-600 °C. On élimine la pâte par lavage après traitement et refroidissement.

b) Colorations par dépôts de composés minéraux

En pulvérisant, à froid ou à chaud, des solutions de composés minéraux, on peut ensuite, par traitement thermique, former sur la feuille de verre des dépôts adhérents, dont la coloration dépend de la nature des oxydes formés et de leur degré de diffusion dans le verre. Ces dépôts peuvent également modifier le coefficient de réflexion.

Applications des verres colorés

a) Usages optiques

Les verres colorés sont utilisés pour filtrer certaines radiations. En lunetterie, ils servent à protéger la vue contre un excès de lumière ou contre certains rayonnements.

Pour protéger contre l'excès de lumière solaire, on utilise surtout des colorations ioniques mixtes (fer, cobalt, nickel, chrome), en choisissant

sant des mélanges de colorants tels que l'absorption ne soit pas trop localisée dans certaines bandes du spectre. On évite ainsi que la couleur des objets vus par transparence soit notablement modifiée. Ces colorations protègent en même temps contre l'ultra-violet.

On commence également à utiliser des verres photochromiques, qui contrôlent en quelque sorte automatiquement l'absorption de lumière.

Contre le seul ultra-violet, on utilise des colorations au cérium ou au cérium-néodyme.

Contre les sources intenses de lumière (chalumeau oxyacétylénique ou arc électrique), on emploie des verres très absorbants, à base de chrome et de manganèse.

b) Bouteillerie et flaconnage

On emploie couramment en bouteille des colorations à base de fer et de chrome, et accessoirement de nickel, de cobalt et de manganèse, pour obtenir toute une gamme de teintes d'un vert plus ou moins jaunâtre et plus ou moins intense. Aux différents types de vins correspondent généralement des colorations particulières.

Les verres aux sulfures, dont la teinte varie entre le jaune et le brun foncé, sont très utilisés comme emballages pour la bière et de nombreux produits pharmaceutiques.

Dans les industries alimentaires et pharmaceutiques, ces verres fortement colorés offrent l'avantage d'absorber l'ultra-violet et les courtes longueurs d'onde du spectre visible. On évite ainsi des réactions d'altération, de nature photochimique, de certains produits, lorsqu'ils sont stockés longtemps à la lumière.

c) Vitrages

Dans le domaine du vitrage différentes applications se développent aujourd'hui.

On cherche à se protéger contre l'excès de rayonnement solaire transmis à travers les grandes baies vitrées.

Il ne suffit pas de se protéger contre un excès de lumière. Il faut également se protéger contre l'effet de serre ; c'est-à-dire contre un échauffement excessif à l'intérieur d'un immeuble.

Cet effet de serre est dû au phénomène suivant. Lorsqu'un verre est incolore, nous avons vu que 85 à 90 % du rayonnement dans le visible et le proche infrarouge est transmis au travers du verre. Il en résulte un échauffement de tout ce qui est au-delà du vitrage. Mais le rayonnement qui en résulte est de l'infrarouge de très grande longueur d'onde entièrement absorbé par le verre. Celui-ci va s'échauffer à son tour, et retransmettre à l'intérieur de l'immeuble une partie de ce rayonnement piégé.

Pour se protéger contre l'excès de rayonnement qui pénètre dans une pièce, sans absorber trop de lumière, il y a intérêt à absorber dans le vitrage le maximum d'infrarouge solaire.

Les verres Parsol, fabriqués par Saint-Gobain Industries, répondent à cet objectif. Ils existent sous cinq teintes différentes. Pour trois d'entre eux : le bronze, le gris et le vert, le Parsol vert, dont la coloration est essentiellement due à l'oxyde de fer, est le plus efficace, puisqu'il transmet à l'intérieur 57 % seulement du rayonnement solaire, tout en étant très transparent dans le visible. Son efficacité est due à son absorption intense dans l'infrarouge.

Le Parsol bronze et le Parsol gris ont une efficacité plus faible que le vert dans l'infrarouge, mais altèrent moins la couleur des objets vus au travers du vitrage.

À côté de ces produits caractérisés par une absorption de rayonnement dans la masse du verre, on utilise également des vitrages protecteurs dont l'efficacité est basée sur un accroissement de la proportion du rayonnement réfléchi sur l'extérieur par le vitrage. Cette augmentation du coefficient de réflexion est obtenue par des dépôts de composés minéraux.

On peut aussi l'obtenir par une couche d'or très mince ; mais ce dépôt est très fragile et cette technique ne peut être utilisée que dans des doubles vitrages en plaçant la face aurée à l'intérieur du vitrage. Saint-Gobain Industries utilise la technique de dépôts minéraux pour réaliser les verres Parélio.

Comme on peut le voir d'après les spectres, le coefficient de réflexion décroît avec l'augmentation de la longueur d'onde.

À côté de ces vitrages transparents destinés à l'éclairage naturel, les verres plats colorés se prêtent à une multitude d'effets décoratifs, tant à l'extérieur qu'à l'intérieur des immeubles.

Les verres trempés recouverts de différents émaux colorants (qui sont eux-mêmes des verres colorés très fusibles) se prêtent à la confection de façades par « murs-rideaux ». La face émaillée est placée à l'intérieur, en contact avec une matière isolante telle que la laine de verre. Les verres Emalit de Saint-Gobain sont de ce type. Les effets décoratifs sont dus à la réflexion et à la diffusion de lumière, vers l'extérieur, de la face colorée émaillée.

Les verres imprimés colorés sont surtout destinés à des effets décoratifs à l'intérieur des immeubles. Les verres imprimés sont obtenus par laminage du verre entre rouleaux dont l'un comporte un dessin. Ce sont donc des verres translucides mais non transparents. Colorés dans la masse, ils diffusent la lumière en atténuant les fortes luminosités extérieures et en créant ainsi une ambiance reposante.