

Evolution des mélanges vitrifiables et de la composition chimique des bouteilles de Champagne

Marie-Hélène CHOPINET
Saint Gobain Recherche

Glass blowing was born in the Middle East around the first century before Christ but the history of the bottle is not as old. It has been generally used only since the sixteenth century. The invention of Champagne led to a revolution in the use of bottles: they were used not only to store but to make Champagne and their mechanical strength became their main property.

From the beginning to the end of the nineteenth century the type of glass used for bottle-making is quite different from the glass used to make other glass products. The calcium oxide level is very high compared to the alkaline oxides content. The reason is the cost of alkaline carbonates produced by calcination of marine and terrestrial plants giving «soda» or «potash». Even sodium chloride was used during the nineteenth century to reduce the price of the glass batch, though its combination with silica required pre-heating of the batch in special furnaces. During this century the glass composition was optimised following a better understanding of the chemistry of glass as well as of raw materials. At the end of the century it was probably quite well adapted to the hand blowing process though, with respect to the present characteristics required for a workable glass, it had rather peculiar properties, a very steep viscosity curve and a very high liquidus temperature giving a very short workability range. This will be a major problem at the beginning of the twentieth century when machines appear which cannot adapt themselves to the glass contrary to the glass-blower.

Selon Bosc d'Antic, «l'art de la verrerie est un des plus importants dont la chimie ait enrichi les hommes. Il nous fournit les vases les plus commodes & les plus agréables. Sans nous priver des charmes de la lumière, il nous donne les moyens de nous mettre à couvert des injures de l'air. La conservation d'une infinité de liqueurs précieuses lui est uniquement due. C'est par son secours que nous remédions aux défauts de notre vue, ou que nous réparons les ravages que les années manquent rarement d'y produire. D'où nos appartements tirent-ils leurs plus belles, leurs plus nobles décorations ? C'est de l'art de la verrerie. Peu de sciences, peu d'arts peuvent se passer de son concours. Que ne lui doivent pas l'histoire naturelle, l'astronomie, la physique expérimentale, & surtout la chimie».

1. Les grandes étapes de l'histoire de la bouteille

Le soufflage du verre creux vit le jour au Moyen-Orient vers le premier siècle avant Jésus-Christ mais «l'histoire de la bouteille ne peut s'étendre à une époque très éloignée. Longtemps on conserva les vins dans des outres, dans des jarres en terre, et ce n'est guère qu'à la suite des raffinements du luxe qui s'introduisirent à l'époque de la renaissance, que commença l'usage général des bouteilles en verre, non seulement pour contenir, mais pour y faire vieillir les vins» [3]. En fait, ce n'est qu'à partir du seizième siècle que se généralise l'usage des bouteilles, souvent protégées par une vannerie d'osier faute de résistance mécanique.

L'invention du vin de Champagne, à la fin du dix-septième siècle entraîne une évolution importante de l'utilisation de la bouteille, on se met à y conserver le vin : «La grande consommation qui se fait depuis peu de bouteilles en verre fort qu'on nomme carafon, a donné lieu à l'établissement de nouvelles verreries, surtout depuis que la mode est venue à Paris de tirer et de conserver le vin en ces bouteilles de verre. Les autres

bouteilles n'ont ni le poids ni la solidité qu'on demande à ces carafons pour résister à l'effort du vin de Champagne lorsqu'il vient à travailler" [2].

Des changements importants découlent de «l'impulsion immense qu'ont donné aux sciences naturelles les grands génies qui ont illustré la fin du dix-huitième siècle et qui ont eu (au dix-neuvième siècle) de si dignes successeurs (...). Les arts industriels ne consistent plus seulement dans des séries de procédés empiriques, de secrets d'atelier, ce sont des applications directes de la science» [3]. Dans les faits on assiste à une évolution de la nature et de la qualité des matières premières, au passage du four à pot au four à bassin à la fin du dix-neuvième siècle puis au passage de l'antique procédé de soufflage à la bouche à un procédé mécanique et enfin, durant la première moitié du vingtième siècle, à l'automatisation complète du procédé de l'enfournement des matières premières jusqu'à la cuisson des bouteilles.

La seconde moitié du siècle voit des modifications notables des bouteilles : allègement grâce à de nombreux progrès sur la maîtrise du procédé de soufflage, utilisation renforcée du recyclage du calcin, amélioration de la protection anti-UV du vin grâce à la mise au point de compositions à base de verre réduit...

2. Les premières champenoises : la solidité prime sur l'aspect

Le développement de la bouteille au cours du dix-huitième siècle est donc accompagné d'une évolution du verre : «Les premières bouteilles de verre furent faites de verre commun blanc (...). Celles de gros verre brun et épais prirent naissance en Angleterre. Ce verre était moins dispendieux et avait en outre la propriété de dérober à la vue le dépôt que les meilleurs vins forment à la longue» [4].

«La qualité essentielle des bouteilles, dit G. Bontemps [3], est la solidité ; c'est presque la seule à laquelle on se soit longtemps attaché, et pourvu que la couleur brune ou verdâtre fût nette, c'est-à-dire non nuageuse, et que la matière fût à peu près exempte de bulles, on s'inquiétait peu du plus ou moins d'intensité de la couleur. Cette couleur, pour chaque verrerie, dépendait en très grande partie de la nature des matières premières qu'elle employait, lesquelles matières premières dépendaient de la localité où était située la verrerie. Ainsi, dans le voisinage des grandes villes, on employait dans la composition des bouteilles quelques cendres neuves de bois et surtout de grandes quantités de charrées, produit de la lixiviation des cendres de bois par les blanchisseuses. Les autres matières qui entraient dans la composition étaient le sable, qui pouvait, sans inconvénient, être jaune et plus ou moins argileux, et la soude brute de varech. Quand le sable est très siliceux, on ajoute une certaine quantité d'argile ordinaire à la composition ; lorsque le sable et l'argile ne contiennent qu'une faible proportion de calcaire, on ajoute à la composition de la craie ou de la marne ; enfin, des bouteilles cassées, les déchets de la fabrication et même les crasses de grille ou picadil font aussi partie, en différentes proportions, de la composition des bouteilles».

Par exemple, dans les environs de Paris, on utilise :

Terre jaune très-siliceuse et très-calcaire, contenant aussi une assez forte proportion d'oxyde de fer : 1000 parties

Charrée ou cendres lessivées, séchées dans les arches cendrières et tamisées : 550 parties

Craie ou marne pilée et tamisée : 300 parties

Soude de varech : 75 parties

A quoi l'on ajoute les groisils de la fabrication, lesquels en y joignant le picadil de la grille se trouvent généralement dans la proportion de : 750 parties

Vieilles bouteilles achetées aux chiffonniers, environ : 500 parties

2.1. Les "fondants" : cendres et sodes

Les fondants sont des éléments présentant une grande affinité chimique pour la silice et permettant donc la formation du silicate qu'est le verre. En outre, ils font baisser la viscosité du verre liquide et en facilitent l'élaboration. Le plus ancien de ces fondants est le natron, un carbonate de sodium naturel que l'on trouve au Moyen Orient et que l'on utilise également pour préparer les momies et, plus généralement, comme détergent.



Fig. 187. — Verrier soufflant une bouteille.

Verrier soufflant une bouteille

Pour le même usage, les ménagères utilisent des cendres et soudes depuis des siècles pour le blanchissage : «Autrefois, lorsqu'on ne trouvait dans le commerce que des soudes dites d'Alicante, obtenues en lessivant des cendres de végétaux marins, et avant qu'on sût les préparer de toute pièce, on saponifiait dans beaucoup de localités les matières grasses avec de la potasse ou des lessives faites avec la cendre des végétaux terrestres» [5]. L'expérience avait appris aux verriers que ces mêmes produits pouvaient être utilisés comme fondants.

2.1.1. La potasse

«Les parties les plus jeunes d'un arbre donnent plus de potasse que les vieilles ; les tiges en donnent plus que les branches et les plantes herbacées en produisent plus que les plantes ligneuses. Les écorces fournissent plus de cendres que le bois ; par contre, ces cendres sont moins riches en potasse. (...) 100 kilogrammes de bois de chêne, de hêtre, de charme, de tremble (troncs et branches) rendent environ 1 kilogramme 1/2 de cendres, d'où l'on extrait de 150 à 200 grammes de salin de potasse. Les sureaux, faux ébéniers, mûriers, noisetiers, donnent 2 à 4 kil. de cendres, et 400 à 500 grammes de salin. Les fanes de pommes de terre, de sarrasin, de colza, de pavot, les orties, chardons, etc., donnent 5 à 10 kilogrammes de potasse.

L'analyse plus précise de cendres de paille de blé donne (selon Fontenelle [4] - 1829) :

Potasse	12,5
Phosphate de potasse	5
Chlorure de potassium	3
Sulfate de potassium	2
Phosphates terreux	6,2
Carbonates terreux	1
Silice	61,5
Oxide métallique	1
Perte	7,8
Total	100

«Il est bien évident que les cendres employées en même quantité ne donneraient pas une égale vitrification, puisque (par exemple), celles de (paille de) blé, très riches en silice, et fort pauvres en alcali, doivent exiger une très grande quantité de fondant. On achète les cendres chez les particuliers ; on doit les déposer dans un magasin bien sec, et les bien mêler, pour en faire un tas homogène».

Les cendres de végétaux terrestres, outre une richesse en sels solubles donc en potasse variable, contiennent une proportion non négligeable de carbonate et phosphate terreux, essentiellement de calcium. Elle explique en partie l'abondance de CaO dans les verres anciens bien que cet oxyde ait rarement été introduit volontairement à cette époque. De même le taux de phosphate souvent élevé dans les verres provient de la présence de phosphates de calcium et de potassium dans la potasse.

2.1.2. Les soudes

La combustion des végétaux récoltés sur les côtes procure des «soudes». «Les meilleures soudes venaient d'Espagne, d'où elles prenaient le nom de soude d'Alicante. Les soudes de Sicile étaient aussi estimées, puis venaient celles de Carthagène, de Syrie, et à un degré moins recherché les soudes du Languedoc, supérieures aux soudes des côtes de Normandie, appelées varech, parce qu'elles étaient le résultat de la combustion du varech. (...) Ces soudes n'étaient pas très riches en alcali, on ne s'en servait que pour la fabrication des bouteilles ou du verre à vitre commun» [3].

Carbonate de sodium	4 %
Chlorure de sodium	38 %
Sulfate de potassium	14 %

Sulfate de calcium	5 %
Carbonate de calcium	23 %
Eau	13 %
Charbon	2 %

Comme les «potasses», les «soudes» contiennent beaucoup de carbonate de calcium. Par ailleurs le chlorure de sodium en forte teneur oblige les verriers à procéder à «une pratique toute spéciale à la fabrication des bouteilles (...) le «frittage» des matières vitrifiables. Cette opération qui consiste à faire subir aux matières un commencement de fusion avant leur introduction dans les creusets où seront opérés la fonte et l'affinage, est motivée par ce fait que, dans le but d'abaisser leur prix de revient, les fabricants de verre à bouteille ont l'habitude d'ajouter à leurs compositions une notable quantité de sel marin ou de sels de varechs qui contiennent environ 80 0/0 de sel marin.

Pendant la fritte, ce sel se dessèche, décrépite, devient adhérent à la silice avec laquelle il commence à se combiner, d'où il résulte que son action corrosive sur le creuset est considérablement diminuée» [6]. Mais quelles sont donc les méthodes permettant de tester la qualité des soudes ?



Le mélange des matières vitrifiables aux Cristalleries de Pantin. Doc. A. Collombar

sulfures, signes d'une soude de mauvaise qualité».

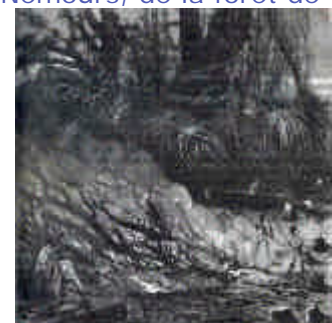
«A ces moyens de juger les soudes à l'inspection (la couleur), on joint le secours de l'odorat et du goût ; il faut que, mises sur la langue, elles soient lixiviellées sans être salées. On y recherche une causticité franche sans amertume ; enfin, on met un peu de salive sur un morceau de soude pour juger s'il ne se développe pas d'odeur hépatique qui dénote des

2.2. Le choix du sable - le verre noir vient-il d'Angleterre ?

Depuis les origines lointaines des verriers phéniciens, le rêve des verriers était d'imiter les pierres précieuses et semi-précieuses, par exemple le cristal de roche. De nombreux échecs avaient appris aux verriers que toutes les matières premières n'étaient pas propres à fabriquer du verre très blanc. En tant qu'élément de base du mélange vitrifiable, le sable était évidemment l'objet d'une attention particulière. «Le sable [3] le plus apte à faire le plus beau verre est naturellement celui qui est le plus pur, le plus exempt de matières étrangères, (...) le verrier pourra à peu près répondre de pouvoir avec ce sable produire de très beau verre blanc ; tels sont les sables que l'on extrait de certaines carrières de la forêt de Fontainebleau, des environs de Nemours, de la forêt de Chantilly et de quelques autres localités en France, des environs de Namur, en Belgique.

L'Angleterre ne possède aucun sable qui puisse être comparé à ceux que nous venons de citer». «Les verriers [7] en Angleterre se trouvent dans une situation défavorable, car il n'y a, pour l'instant, aucun sable vraiment adéquat dans ce pays». «Les fabricants [8] britanniques utilisent généralement un sable provenant de Fontainebleau, près de Paris, pour la production de leur meilleur verre».

Par contre, les sables ordinaires, souvent argileux, donc riches en fer et en alumine, sont en abondance, en Angleterre comme en France. Ajoutons à cela le (toujours) faible prix de vente des bouteilles* qui incite les verriers à des économies comme en témoigne un producteur de sable en 1917 : «Les fabricants [9] d'acier sont prêts à donner 15s par tonne de sable, alors que



Combustion des branchages dans une forêt d'Amérique pour recueillir les cendres et en extraire la potasse. Louis Figuié - Les merveilles de l'industrie - Paris - vers 1870

* Bien que la bouteille pour le vin de Champagne soit nettement plus chère que la bouteille ordinaire : «Dans les verreries de la Loire, à Rive-de-Gier, le cent de bouteilles ordinaires coûte 13 francs tandis que les bouteilles pour le vin de Champagne, se vendent de 24 à 30 francs le cent».

Les merveilles de l'industrie - Louis Figuié - 1870

les verriers le veulent pour 3s. En outre, les aciéristes n'exigent pas que le sable soit sans fer. Il est donc difficile d'accéder aux exigences des verriers. Il n'y a pas grande difficulté à concevoir un laveur (pour éliminer le fer) mais pour être tamisable le sable doit être relativement sec. Comment voulez-vous faire tout ce travail pour 3s par tonne !».

En fait, le verre «noir» est probablement né des possibilités locales en matières premières, compte tenu d'un prix de revient qui ne permettait pas l'achat de sable cher à purifier ou à transporter ! Il est néanmoins possible que, les premiers, les verriers anglais aient identifié ses propriétés particulières et si bien adaptées au mode de fabrication et à l'utilisation.

3. La Champenoise au début du dix-neuvième siècle

G. Bontemps [3] donne la composition d'un mélange vitrifiable des environs de 1840, utilisé «dans des verreries du département de la Meuse qui fabriquent des bouteilles pour les vins de Champagne :

Sable argileux		1000 parties
Chaux	850	-
Cendres de bois	600	-
Soude de varech	50	-
Sulfate de soude	20	-
Picadil pilé et tamisé	60	-
Groisil de fabrication	600	-

Par rapport au mélange antérieur, la soude de varech est partiellement remplacée par du sulfate de soude, produit chimique industriel, fabriqué à partir du chlorure de sodium et produit de départ de la fabrication du carbonate de sodium (par le procédé Leblanc) également disponible à cette époque mais trop cher pour le verre à bouteilles.

«Le sulfate de soude, produit immédiat de la décomposition du sel marin par l'acide sulfurique, ne pouvait pas, pendant longtemps être livré au commerce, et, du reste, les fabricants de verre ne savaient pas encore l'employer directement, le sulfate de soude et la silice, enfournés dans un pot de verrerie ne vitrifiant que très imparfaitement ; mais les travaux de plusieurs chimistes et entre autres du chimiste allemand Gehlen, en 1813, ayant indiqué les moyens de faire le verre directement avec le sulfate de soude, et la preuve ayant été rendue bien évidente que le sel marin produit avec du sulfate de soude serait bien plus dispendieux que le sel marin frappé alors d'un droit élevé, le gouvernement se décida enfin, en 1824, à lever les entraves qu'il avait mises à la vente du sulfate de soude. (...) On le décompose directement dans les creusets de verrerie par le charbon et la craie. On se sert de charbon de bois pilé, si on peut l'obtenir à bon marché ; si, par exemple, le bois est le combustible employé dans la verrerie, on les emploie alors à la dose de 7 à 8 en poids environ pour 100 de sulfate» [3].

Contrairement aux autres verres où l'on mettait autant de groisil que de sable, la composition du verre à champenoises en contient moins «car le verre s'en trouve plus sec, plus aigre ; il a moins de cohésion et se brise plus facilement sous la pression d'un gaz et par des changements de température» [10]. La priorité reste donc à la résistance mécanique.

4. Trente ans plus tard, vers 1865, une évolution notable des matières premières [3]

Sable de rivière (limoneux, contenant de l'argile en proportions diverses, des matières organiques et de l'oxyde de fer) : 100 parties

Carbonate de chaux : 10

Marne calcaire : 10

Sulfate mélangé de chlorure de sodium : 6 à 10

Par rapport au mélange antérieur, la soude de varech et des cendres de bois sont entièrement remplacées par du "sulfate mélangé de chlorure de sodium", une nouveauté : "A l'époque [3] où le sel marin était exempt de droits, les verriers à bouteilles

l'employèrent dans leurs compositions en assez grande quantité, conjointement avec le sulfate de soude.(...) Lorsque le sel fut de nouveau taxé, les verriers obtinrent qu'on fabriquât pour eux du sulfate de soude mélangé, c'est-à-dire du chlorure de sodium à moitié décomposé, contenant moitié chlorure, moitié sulfate". Le frittage était toujours indispensable...

L'addition de carbonate de chaux et de marne calcaire apportait l'oxyde de calcium qui était antérieurement contenu dans les soudes de varech ainsi que dans les cendres de bois. "La chaux rend donc au verre fabriqué avec les sulfates ou carbonates purs les



Incinération des varechs sur les côtes de Bretagne. Louis Figuiet – Les merveilles de l'industrie

qualités qu'il tenait des matières précédemment employées et qui contenaient des matières terreuses, chaux, alumine, magnésie".

4.1. Composition chimique du verre

Les matières premières constituant les mélanges vitrifiables sont assez bien répertoriées mais leurs compositions chimiques sont mal connues et variables d'une usine à l'autre : le «sable de rivière» en est un exemple. Il n'y a pas une composition chimique unique de verre à bouteilles. M. E. Pélégot (1862) [10] donne cependant quelques compositions, dont une de M.

Maumené, professeur à Reims qui s'intéressait donc probablement aux champenoises :

	bouteilles	vitres
Silice	58.4	69.6
Chaux	18.6	13.4
Potasse	1.8	
Soude	9.9	15.2
Alumine	2.1	1.8
Oxyde de fer	8.9	

Les proportions entre "matières terreuses" sous forme d'impuretés ou d'apport volontaire de chaux, ou de calcaire et les "alcalis" que ce soit potasse ou soude, sont très en faveur des éléments alcalino-terreux par rapport au verre à vitre également fait par soufflage. Les taux de fer et d'alumine sont probablement très variables d'un site à un autre, en fonction des sables locaux. La teneur en oxyde de fer ci-dessus est très certainement parmi les plus élevées.

Au total la teneur en silice dans ces verres ne dépassait pas 60 %, à comparer aux 70 % contenus dans les verres blancs.

4.2. Propriétés de ce verre particulier ?

Elles étaient en parfaite adéquation avec l'usage qui en était fait, fusion, soufflage et conditionnement du vin.

4.2.1. Grande fusibilité liée à une grande fluidité à haute température

Une bonne fusibilité (au moindre coût) était évidemment un des premiers critères de choix d'un mélange vitrifiable compte tenu des exigences en matière de qualité d'élaboration que le premier «normalisateur» des bouteilles, Louis XV, a exprimées clairement dans l'ordonnance du 8 mars 1735 : "...la matière vitrifiée, servant à la fabrication des bouteilles destinées à renfermer les vins sera bien raffinée, également fondue". G. Bontemps [3] dit encore, en parlant spécifiquement des bouteilles champenoises : "Le fabricant de bouteilles champenoises doit éviter d'employer de fortes proportions de groisils, car le groisil rend le verre sec et cassant ; les matières doivent être tamisées avec soin... La composition doit être bien fondue, bien affinée ; s'il y a des grains, de grands bouillons dans le verre, ce seront autant de causes de rupture".

Or ces verres sont relativement faciles à élaborer malgré leur composition particulière. "La chaux et la silice seules ne se vitrifient pas au feu ordinaire des fours de verrerie ; mais quand à ces deux substances, on ajoute la soude ou la potasse, la vitrification de la chaux s'opère avec la plus grande facilité.(...) ; les mêmes substances, [silice, alumine et chaux], mélangées et surtout additionnées d'une très faible proportion d'oxyde de fer, peuvent devenir très facilement vitrifiables.(...). C'est cette propriété des mélanges qui a

été mise à profit dans la composition des bouteilles, pour économiser la matière qui est toujours la plus chère dans la composition des verres, c'est-à-dire l'alcali, et obtenir ainsi un verre à bon marché" [3].

Le principal avantage de ce verre est une grande fluidité à haute température, due à la faible teneur en silice : 60 % contre 70 % en verre blanc.



Four de verrier au 18e siècle – P. Frick – Le verre – Schleicher frères – Paris 1901

4.2.2. Bon comportement au soufflage

G. Bontemps [3] indique : "En terme de verrerie, la chaux donne du corps au verre, c'est-à-dire que les verriers le travaillent plus facilement. La chaux partage cette propriété de donner plus de corps au verre avec plusieurs autres bases terreuses, telles que l'alumine, la magnésie. Aussi, les maîtres de verrerie qui avaient été habitués à employer pour la composition de leurs verres les seules matières qui existassent dans le commerce, telles que les soudes d'Alicante, les natrons, les salins, et qui employaient ces matières dans l'état où ils les achetaient, lorsqu'ils voulurent essayer il y a trente à quarante ans les sels épurés, tels que la nouvelle chimie les offrait, se récrièrent d'abord sur la mauvaise qualité du verre qu'ils obtenaient avec ces matières raffinées : "Le verre se souffle mal, disaient-ils, il est aigre ; les manchons (quand il s'agissait de verre à vitre) ne peuvent pas s'allonger. Ce verre se recuit mal, est dur à couper au diamant ; enfin ce verre a le grave inconvénient de ressuier, de se couvrir d'humidité". Il ne s'agissait pourtant que d'ajouter au mélange les matières terreuses, et principalement la chaux, qui étaient contenue dans les soudes brutes et qui donnait au verre les qualités désirées". Cette particularité des compositions de verres à bouteilles sera bien plus nettement expliquée au début du vingtième siècle par la courbe de viscosité en fonction de la température : les verres riches en alcalino-terreux figent à haute température et permettent donc une fabrication plus rapide.

4.2.3. Propension à la "dévitrification" forte mais maîtrisable

«Il ne s'agit pas seulement d'avoir une vitrification facile, le verrier rencontre souvent un écueil fâcheux dû à la trop grande quantité des matières terreuses qu'il emploie, c'est la dévitrification (...) Les compositions de bouteilles sont toutes plus ou moins sujettes à ce défaut, que l'on n'évite qu'en maintenant le four à une assez haute température et en ne prolongeant pas trop la durée du travail.(...) Si l'on force le dosage de la chaux, le verre perd sa transparence et il prend une tendance à se dévitrifier surtout s'il n'est pas maintenu à une température très élevée. Ainsi, par exemple, le refroidissement simple,



Exemple de dévitrification. Bontemps – Guide du verrier – 1868 – (Librairie du dictionnaire des arts et manufacture – Paris)

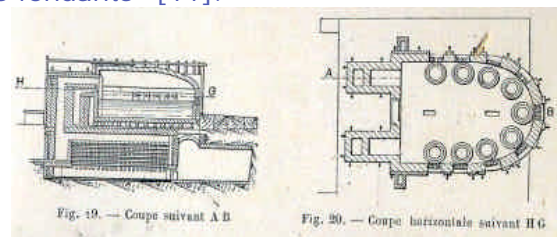
résultant du travail du soufflage, amène un commencement de dévitrification avant même que la pièce soit terminée.(...) Il n'y a dans la composition des bouteilles qu'une limite à l'addition de la chaux et de l'argile, celle qui résulte de la dévitrification qui s'opère pendant le travail même des bouteilles ; on a beau maintenir le four aussi chaud que possible, le verre dans lequel on a forcé la dose de ces substances devient galeux peu de temps après le commencement du travail qui ne peut plus continuer" [3].

Des teneurs très élevées en CaO, par rapport aux alcalins (Na₂O et K₂O) conduisent en effet à des verres qui cristallisent ("dévitrifient") aisément lors du refroidissement pendant le travail des souffleurs. Compte tenu des proportions des différents éléments SiO₂, CaO et Na₂O dans ces verres, leur température de dévitrification peut être située entre 1150 et 1200 °C (au lieu de 900 à 950 °C pour les verres blanc fabriqués à cette époque), donc dans le domaine de température correspondant au travail.

4.2.4. Propriétés chimiques très intéressantes comparativement au verre blanc

Les verres trop riches en alcalis présentent des problèmes d'altération qui peuvent se révéler critiques, en particulier avec des bouteilles. "Le four dans lequel on peut produire et soutenir longtemps une très haute température est plus économique que celui où l'on ne peut pas atteindre ce haut degré de chaleur. Ce dernier exigera des compositions molles, surchargées d'alcalis et ne pourra pas produire du verre d'une grande solidité ;

car le lustre, la transparence et la dureté du verre diminuent en raison de l'accroissement des sels fondants" [11].



L'un des premiers fours à bassin Siemens. Four en radiation dit en "fer à cheval" – 1884 - Jules Henrivaux – La verrerie du XXe siècle – E. Bernard et Cie – Paris 1903

Péligot [10] donne un exemple concernant le verre à glaces : "Le verre qu'on fabriquait il y a quelques années renfermait généralement :

	verre ancien altérable	nouveau verre non altérable
Silice	72	69.6
Soude	19.5	15.2
Chaux	8.5	13.4
Alumine	-	1.8

Ce changement de composition a eu pour résultat d'améliorer considérablement la qualité des glaces. Le verre est, à la vérité, plus difficile à fondre ; mais il est moins alcalin et moins altérable par l'humidité".

Une trop forte teneur en CaO a un effet également désastreux, toujours selon E. Péligot : "J'ai eu l'occasion d'examiner, il y a une vingtaine d'années, des bouteilles à vin de Champagne, en apparence de bonne fabrication, mais en réalité tellement mauvaises, que le vin s'y altérait profondément au bout de quelques jours : de l'eau contenant seulement 4 pour 100 d'acide sulfurique y produisait du jour au lendemain une épaisse croûte de sulfate de chaux cristallisé. Cet examen était fait à l'occasion d'une discussion entre un fabricant de vin de Champagne se plaignant des bouteilles qu'on lui livrait et un fabricant de bouteilles qui attribuait à la mauvaise nature du vin l'altération que le liquide de son client subissait si rapidement dans les vases qu'il lui avait fournis.

Ce verre, dont j'ai conservé l'échantillon très altéré que je mets sous vos yeux, m'a donné :

Silice	52.4	
Chaux	32.1	
Alumine	5.1	
Protoxyde de fer		6.0
Potasse	4.4	

Cette forte proportion de chaux explique l'action énergique que les acides exercent sur ce verre" [10].

Le choix d'une composition moyenne entre les deux extrêmes ci-dessus, ni trop riche en soude ni trop riche en chaux, donnait des résultats tout à fait satisfaisants pour le client. Ce point a d'ailleurs été un frein à l'automatisation des verreries françaises au début du vingtième siècle : la conservation de longue durée des vins en bouteilles s'opposait à l'adoption des compositions adaptées aux premières machines américaines mais trop riches en Soude.

5. L'évolution des mélanges vitrifiables à la fin du dix-neuvième siècle

On peut penser que l'évolution des compositions des verres à bouteilles s'est faite dans le sens d'un meilleur contrôle grâce au développement de la chimie analytique. L'élimination des mélanges «ratés» donnant des verres inadéquats, a probablement généré une certaine uniformisation des compositions pour le plus grand profit des clients et des verriers.

Outre l'amélioration du contrôle, des modifications relativement importantes se produisent qui ne modifient pas la composition de base du verre à bouteille :

La substitution définitive des soudes et cendres par du sulfate de soude avec la disparition du chlorure de sodium des mélanges vitrifiables : cette évolution est liée à un bouleversement majeur du procédé, le remplacement des fours à pots par des fours à bassin. L'usure des réfractaires générée par le chlorure le rendait totalement inutilisable. "Depuis quelques années (en 1894), on a renoncé à l'emploi du sel marin ; le fondant est constitué uniquement par du sulfate de soude. Le frittage est également supprimé dans la plupart des verreries. Nous ajouterons que presque partout les fours à creusets ont été remplacés par des fours à bassin ». En 1897, «l'importante innovation de Fr. Siemens, relativement à la suppression du creuset et à la vitrification directe sur la sole de fours spéciaux, est un fait résolu pour la fabrication des bouteilles. Ces fours sont employés maintenant (...) dans le nord et en Champagne" [12].

La légère diminution des teneurs en fondants du fait de la généralisation de l'invention de C.W. Siemens (1861), le four à gazogène et à régénérateurs qui fait «servir l'énorme quantité de chaleur perdue qui s'échappe par les cheminées, à chauffer l'air atmosphérique qui alimente la combustion, et à chauffer ainsi les gaz qui viennent se brûler dans le four» [3].

Henrivaux, en 1897 [12], indique des compositions chimiques de verres à bouteilles (tableau 1).

Par rapport à la composition de 1862, on note le remplacement d'une grande partie de l'oxyde de fer par de la magnésie, ce qui conserve les propriétés des verres excepté la teinte qui devient nettement plus claire : on ne peut plus vraiment parler de verre «noir» comme au début du siècle.

Terminons l'évocation du dix-neuvième siècle par un commentaire de Léon Appert, écrit en 1911 [13] et qui retrace bien le cheminement du verre à bouteilles jusqu'à l'aube du vingtième siècle : «Il est bon de rappeler que le verre n'avait été regardé longtemps que comme une matière d'un usage peu répandu, difficile et coûteuse à produire (...) et que ce n'est que plus tard, et par une expérience prolongée qu'on était arrivé à savoir produire d'une façon économique un verre d'assez médiocre apparence comme coloration et comme pureté, mais dont la principale qualité était d'être obtenu dans des conditions de prix fort réduites, dans la composition duquel on ne pouvait par suite ne faire rentrer que des matériaux de peu de valeur, qu'on était à même de trouver avec facilité et un peu partout. (...)

	Verre clair Cognac	Champagne	Vauxrot	Fourmies
Silice	62.54	61.9	59.7	62.5
Alumine	4.42	4.44	2.39	2.93
Oxyde fer	1.34	1.85	2.21	2.17
Chaux	20.47	17.95	21.4	21.3
Magnésie	5.41	6.38	8.0	4.0
Soude	4.73	6.16	6.1	6.8
Potasse	0.94	1.13	0	0.5

Tableau 1

On avait mis à profit les propriétés des silicates multiples en même temps qu'on avait trouvé des moyens faciles et économiques pour obtenir la décomposition des sulfates et chlorures, ce qui permettait d'utiliser les produits de nature alcaline de la moindre valeur et sans emploi possible, le plus souvent, autre que celui-là.

Le verre ainsi obtenu était généralement très coloré, il était même quelquefois complètement noir, mais cette coloration ne présentait que peu d'inconvénients, étant donné l'usage qui devait en être fait ; il possédait, par contre, cette autre qualité qui était de se durcir rapidement en se refroidissant, facilitant ainsi aux ouvriers le façonnage de la bouteille et rendant cette opération d'autant plus économique qu'ils étaient dans l'obligation de procéder à sa confection avec une extrême rapidité.

Cette fabrication très simple et en même temps si bien appropriée au résultat à obtenir n'a pas été sensiblement modifiée depuis ce long espace de temps : si la fabrication moderne permet d'obtenir des verres plus purs et mieux raffinés, moins colorés ou de

coloration plus régulière, la faible malléabilité qui en est un des caractères leur a été conservée et les conditions de façonnage et de main d'oeuvre en sont restées par suite exactement les mêmes».

6. L'introduction du procédé semi-automatique : la machine Boucher

«La transformation des fours à creusets en fours à bassin de grande capacité ayant donné une tranquillité beaucoup plus grande aux Maîtres de Verrerie par la suppression des creusets et entraîné une économie de 50 % sur le combustible mieux utilisé, ils songèrent à améliorer les procédés de fabrication qui, jusque-là avaient été des plus rudimentaires et ne permettaient guère d'obtenir des bouteilles de forme régulière» [14]. Vers 1880 on assiste à l'invention de moules tournants remplaçant la rotation de la bouteille dans le moule par le souffleur. «Les progrès accomplis ainsi dans la fabrication permirent de donner aux bouteilles une forme régulière, ce qui n'avait pas lieu en employant les simples fûts qui limitaient seulement le volume de la bouteille.

Mais il fallait continuer comme par le passé à sectionner le col de la bouteille et à y rapporter du verre pour faire la bague. Enfin la fabrication des bouteilles constituait (encore) une des professions les plus pénibles et elle exigeait un apprentissage assez long, généralement de sept à huit années. Cette situation, et la difficulté qu'éprouvaient de plus en plus les fabricants à recruter leur personnel attirèrent l'attention d'un grand nombre d'inventeurs qui se mirent à l'œuvre pour combiner des machines qui permettraient de fabriquer les bouteilles en supprimant le soufflage et les manipulations pénibles qu'exige la mise en œuvre du verre» [14].

En 1894, Claude Boucher, à Cognac, met au point la première machine française semi-automatique «fonctionnant pratiquement et produisant des bouteilles qui peuvent avantageusement soutenir la comparaison avec des bouteilles fabriquées à la main par les procédés habituels» [15].

C'est le début de la mécanisation de la fabrication du verre à bouteilles qui se généralisera très rapidement à la suite de la première guerre mondiale vorace en verriers.

Référence

[1] BOSC D'ANTIC –

[2] LE CADET, G., 1724, Citation aimablement fournie par André Orsini

[3] BONTEMPS, G., Guide du verrier, Paris, 1868

[4] DE FONTENELLE, J., refondu par H. Bertran en 1900 – Nouveau Manuel Complet du verrier, 1829

[5] BERTHOUD, S.H., Petites chroniques de la science, Paris, 1868

[6] APPERT, L., HENRIVAUX, J., La verrerie depuis vingt ans, 1894

[7] ROSENHAIM, Glass Manufacture, London, 1919

[8] PEDDLE, C.J., J.Soc. Glass Techn., (1917), 1, p. 26

[9] MAC CORMICK, J., J. Soc. Glass Techn., (1917), 1, p. 60

[10] PELIGOT, M.E., Douze leçons sur l'art de la verrerie, 1862

[11] FLAMM, P., Le verrier du XIXème siècle, 1868

[12] HENRIVAUX, J., Le verre et le cristal, 1897

[13] APPERT, L., dans [14]

[14] HENRIVAUX, J., La verrerie au XXème siècle, 1911

[15] FIGUIER, L., Les merveilles de l'industrie, 1870

Source : **Revue VERRE** – Vol 6, n°5. Octobre 2000
© Institut du Verre – <http://www.institutduverre.fr>