

Emma GROULT<sup>1</sup>, Claudine LOISEL<sup>2</sup>, Fanny BAUCHAU<sup>2 3</sup>

<sup>1</sup> Conservatrice-Restauratrice de vitraux, Atelier MurAnése, Paris

<sup>2</sup> Ingénieure de recherche, Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH), Champs-sur-Marne

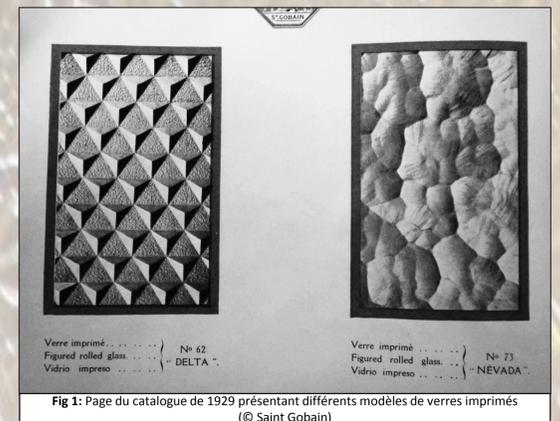
<sup>3</sup> Ingénieure d'études, Centre Interdisciplinaire de Conservation et de Restauration du Patrimoine (CICRP), Marseille

Les verres imprimés se définissent comme étant des verres présentant un **motif ornemental répétitif, régulier ou non, en relief sur l'une ou les deux faces**. Ils appartiennent à la catégorie des verres industriels.

Les verres imprimés présentent des motifs référencés en France par la manufacture des glaces de Saint-Gobain, Chauny & Cirey dans des catalogues commerciaux (Fig 1) dont le plus ancien connu date de 1897.

Dans le cadre de cette étude, l'élaboration du corpus s'est basé sur différents critères: la présence d'un relief répétitif sur l'une ou les deux faces, la présence du motif répertorié dans les catalogues commerciaux et l'absence de coloration des verres (bien que pouvant être colorés, les verres imprimés sont majoritairement incolores).

Au total, 41 échantillons ont été collectés auprès d'un collectionneur de vitraux. Ces échantillons proviennent de la vente de fonds d'atelier plus ou moins bien identifiés. 5 échantillons de ce corpus proviennent de l'atelier de Jacques Gruber, actif de 1920 à 1948. La consultation des catalogues commerciaux a permis de dater les échantillons de notre corpus entre 1890 et 1940.



### OBSERVATION VISUELLE MACROSCOPIQUE ET MICROSCOPIQUE

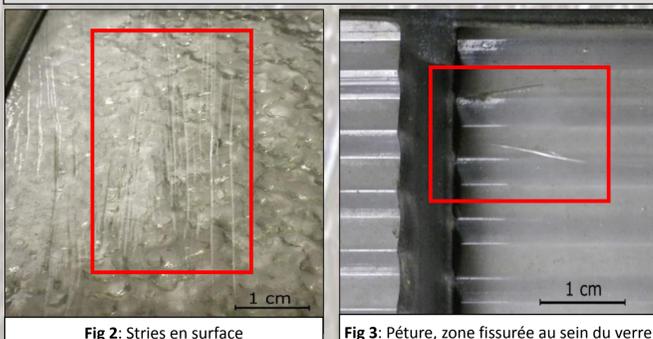


Fig 2: Stries en surface

Fig 3: Péture, zone fissurée au sein du verre



Fig 4: Bulle dans le verre

L'examen macroscopique des surfaces a révélé la présence d'un grand nombre de défauts internes et / ou en surface du verre. Ces défauts se caractérisent par de légères ondulations brillantes ou mates (Fig 2-3), localisées aussi bien sur la face dépourvue de motif qu'au sein des anfractuosités des reliefs.

De nombreuses bulles d'air rondes ou ovales (Fig 4) au cœur du verre peuvent être détectées de façon répétitive sur certaines zones.

De cette étude résulte un constat global : les défauts majoritairement observés sur les verres constituant le corpus sont des défauts de planéité de surface et des bulles au sein du matériau : les deux étant associés dans 70% des cas.



Fig 5: Rupture du verre (©LRMH)



Fig 6: Élément exogène en surface (©LRMH)



Fig 7: Élément exogène dans le verre (©LRMH)

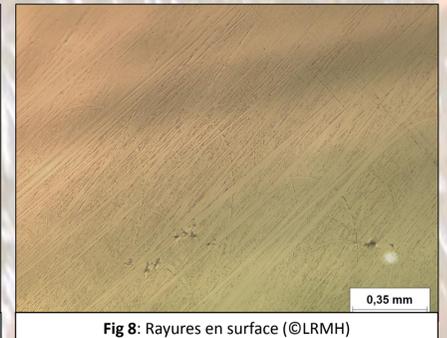


Fig 8: Rayures en surface (©LRMH)

L'examen par microscopie optique a permis de définir ces défauts. Si les bulles présentent des formes et des diamètres variables, il en est différemment des ondulations (Fig 5) qui permettent de distinguer une régularité et une continuité en surface du verre. Des tensions de surface caractérisées par la rupture du verre autour des reliefs sont à leur tour observées. Enfin, des éléments exogènes ponctuels sont également présents aussi bien en surface qu'au sein du verre (Fig 6-7).

Chaque échantillon observé par microscopie optique présente des zones plus ou moins importantes de rayures (Fig 8). Celles-ci dessinent un balayage de la surface pouvant être courbe ou linéaire.

### COMPOSITION CHIMIQUE DES VERRES IMPRIMÉS

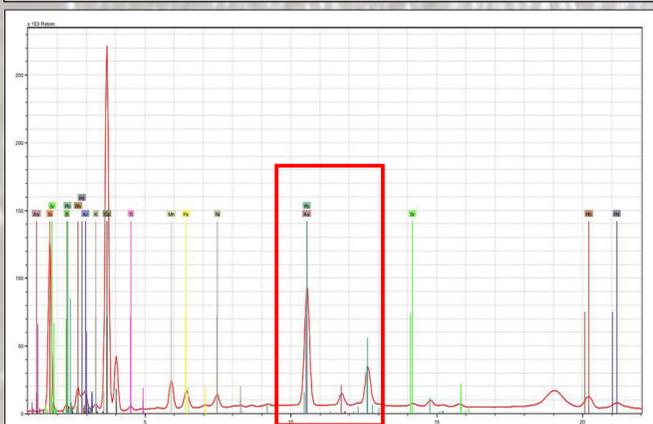


Fig 9: Spectre de fluorescence X, échantillon MH8 déterminant la présence de Pb et As

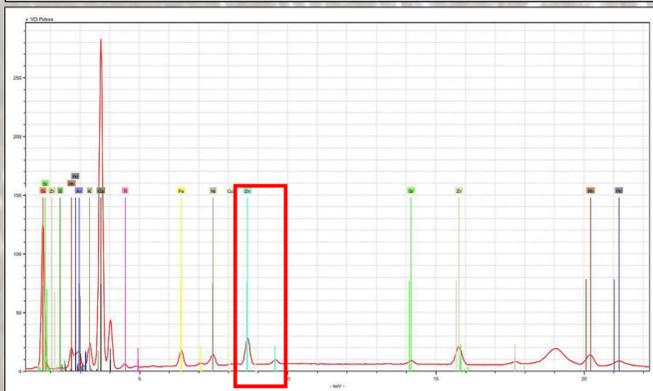


Fig 10: Spectre de fluorescence X, échantillon ATEL14 déterminant la présence de Zn

Les éléments chimiques sélectionnés pour l'analyse quantitative sont déterminés par la littérature et la spectrométrie de fluorescence X.

Les résultats obtenus confirment la nature silico-sodo-calcique des verres. Les éléments sont présents dans les proportions suivantes : SiO<sub>2</sub>, autour de 72% ; CaO et Na<sub>2</sub>O entre 13 et 15%, quant aux éléments traces, ils sont ajoutés à des taux inférieurs à 1% résultant soit d'un ajout volontaire tels que le plomb et l'arsenic (Fig 9) ou encore le zinc (Fig 10), soit d'impuretés. Les traces de Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiO détectées sont infimes au regard du corpus et ne peuvent entrer dans cette définition.

Le corpus semble assez homogène, en raison du faible écart-type de l'ensemble (Tab 1). Nous considérons ainsi la moyenne totale obtenue sur les 41 échantillons analysés comme référence et prenons en compte celle-ci par rapport aux mesures individuelles.

Tab 1: Résultat de la microsonde électronique

	Na <sub>2</sub> O	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cl	SO <sub>2</sub>	FeO	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	F	NiO	ZrO <sub>2</sub>	PbO	ZnO	Total
Moyenne Générale	13.49	0.04	0.76	71.16	0.90	0.03	0.34	11.92	0.01	0.06	0.32	0.10	0.02	0.01	0.04	0.14	0.01	0.00	0.03	0.04	99.42
Écart-type	1.20	0.06	1.36	1.45	0.74	0.01	0.39	2.35	0.02	0.12	0.15	0.07	0.03	0.01	0.01	0.26	0.00	0.01	0.05	0.15	1.02

Tab 2: Composition de la glace et du verre à vitre selon Le Braz

Éléments chimiques	Silice	Chaux	Soude	Magnésie	Alumine	Oxyde de fer	Soufre	Total
Glace	71,5	14,5	12,7	traces	0,45	0,12	0,80	100,07%
Verre à vitre	72,66	15,2	10,94	0,25	0,95	0,95	/	100,8%

Chaque échantillon du corpus peut être comparé aux recettes de glace et de verre à vitre obtenues par la littérature et plus particulièrement dans les propos de Le Braz (Tab 2). Dans l'ensemble, les teneurs coïncident entre la littérature et les résultats obtenus avec la quantité indiquée pour la glace, puisqu'en moyenne la valeur est de 0,10 %.

L'analyse chimique vient confirmer les sources écrites relatives à la **nature silico-sodo-calcique** des verres imprimés avec de **nombreux éléments traces**. Ils présentent une **composition proche de celle de la glace**, produit de grande qualité, et possèdent un coût moindre non pas en raison de leur composition mais par la présence d'un plus grand nombre de défauts liés à un moindre travail d'affinage de la matière.

En conclusion, il est nécessaire d'utiliser des informations discriminantes sur les échantillons, à savoir, réduire la datation des verres en ne se basant que sur les modèles de verres disparus rapidement des catalogues, permettant d'établir une datation plus précise de leurs productions. Cette nouvelle recherche nécessite, en amont, une étude historique des modèles de verres au sein des catalogues commerciaux et la participation des ateliers pour la fourniture d'échantillons de modèles commercialisés sur une période restreinte. De même, de plus amples informations sur les procédés de fabrications et les recettes permettraient de justifier de la présence d'un grand nombre d'éléments traces.

# Rolled-plate glasses until 1940 : Comparative analysis between receipts and physical-chemical analysis of the composition.

Emma GROULT<sup>1</sup>, Claudine LOISEL<sup>2</sup>, Fanny BAUCHAU<sup>2 3</sup>

<sup>1</sup> Stained-glass curator, Atelier MurAnése, Paris

<sup>2</sup> Research Engineer, Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH), Champs-sur-Marne

<sup>3</sup> Engineer Studies, Centre Interdisciplinaire de Conservation et de Restauration du Patrimoine (CICRP), Marseille

Rolled-plate glasses define themselves as being glasses presenting a repetitive, regular decorative motive or not, relief on the one or both faces. They belong to the category of the industrial glasses.

Rolled-plate glasses present motives referenced in France by the factory Glass of Saint-Gobain, Chauny and Cirey in commercial catalogs (Fig 1) of which the oldest known a date of 1897.

During this study, the elaboration of the corpus based itself on various criteria: the presence of a repetitive relief on the one or both faces, the presence of the motive listed in the commercial catalogs and the absence of coloring of glasses (although being able to be colored, rolled-plate glasses are mainly colorless).

41 samples were collected with a collector of stained-glass windows. These samples come from the sale of more or less good identified fund of workshop. 5 samples of this corpus come from Jacques Gruber's studio, active from 1920 till 1948. The consultation of the commercial catalogs allowed to date the samples of our corpus between 1890 and 1940.

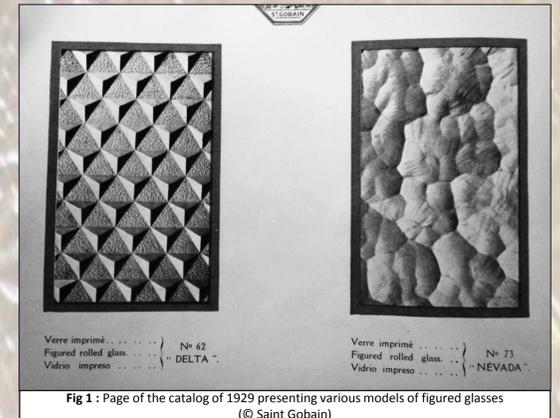


Fig 1 : Page of the catalog of 1929 presenting various models of figured glasses (© Saint Gobain)

## MACROSCPIC AND MICROSCOPIC VISUAL OBSERVATION

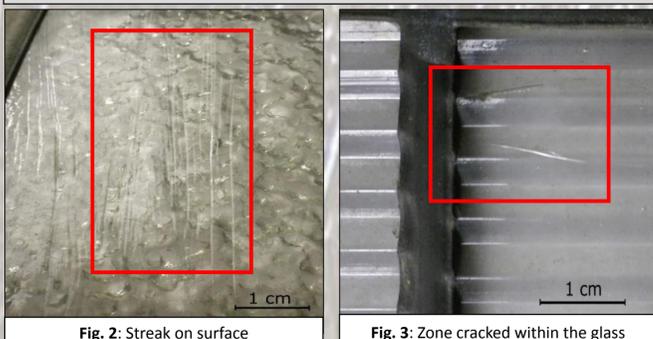


Fig. 2: Streak on surface

Fig. 3: Zone cracked within the glass



Fig.4 : Bubble in the glass

The macroscopic examination of surfaces revealed the presence of a large number of internal defects and/or on surface of glass. These defects are characterized by light brilliant or matt undulations (Fig 2-3), located as well on the face devoid of motive as within the crevices of reliefs.

A lot of round or oval air bubbles (Fig 4) at the heart of the glass can be detected in a repetitive way on certain zones.

Of this study results a global report: the defects mainly observed on glasses establishing the corpus are defects of flatness of surface and bubbles within the material : both being associated in 70 % of the cases.

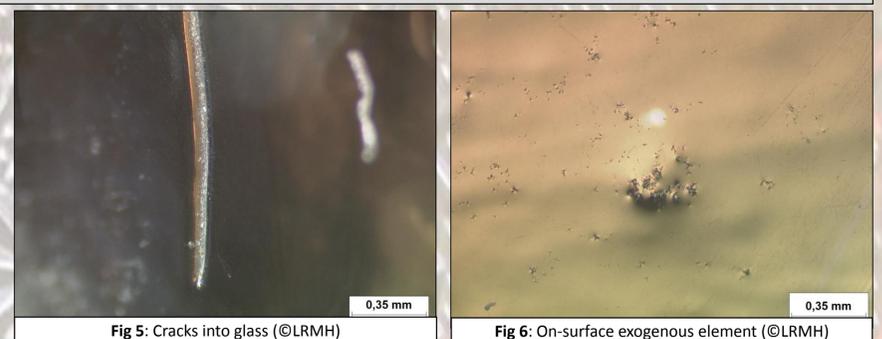


Fig 5: Cracks into glass (©LRMH)

Fig 6: On-surface exogenous element (©LRMH)



Fig 7: Exogenous element in the glass (©LRMH)

Fig 8: On-surface stripes (©LRMH)

The examination by optical microscopy allowed to define these defects. If bubbles present forms and variable diameters, there are differently from undulations (Fig 5) which allow to distinguish a regularity and an on-surface continuity of glass. Tensions of surface characterized by crack of glass around reliefs are observed in their turn. Finally, punctual exogenous elements are also present so on surface as within the glass (Fig 6-7).

Every sample observed by optical microscopy of the more or less important zones of scratches (Fig 8). These draw a scanning of the surface which can be curved or linear.

## ROLLED-PLATE GLASS'S CHEMICAL COMPOSITION

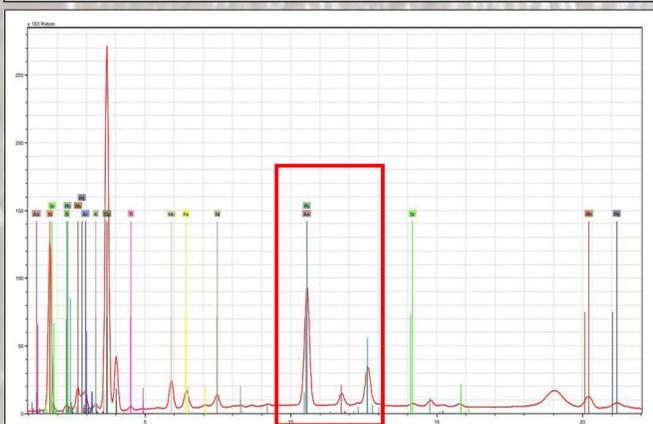


Fig 9: Spectre de X-ray fluorescence, sample MH8 determining the presence of Pb and As

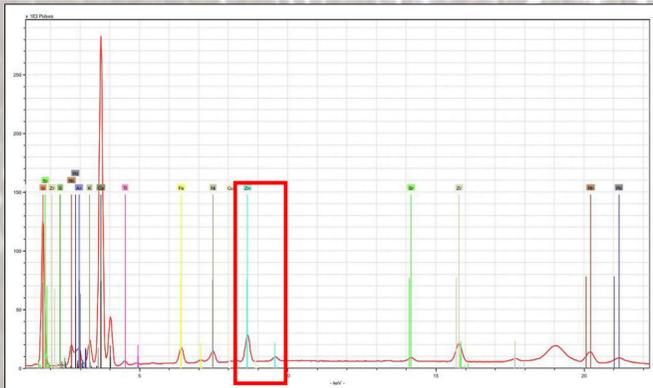


Fig 10: Spectre de X-ray fluorescence, sample ATEL14 determining the presence of Zn

Chemical elements selected for the quantitative analysis are determined by the literature and the spectrometry of X-ray fluorescence.

Obtained results confirm the silico-sodo-calcique nature of these glasses. Elements are present in the following proportions: SiO<sub>2</sub>, around 72 %; CaO and Na<sub>2</sub>O enters 13 and 15 %, as for elements tracks, they are added to rates lower than resultant 1 % or of a voluntary addition such as the lead and the arsenic (Fig 9) or still the zinc (Fig 10), or of impurities. The tracks of ZrO<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and detected NiO is tiny with regard to the corpus and cannot enter this definition.

The corpus seems rather homogeneous, because of the low standard deviation of the group (Tab 1). We consider the total average obtained on 41 samples analyzed as reference and take into account this one with regard to the individual measures.

Tab 1 : Result of the electronic microprobe

	Na <sub>2</sub> O	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cl	SO <sub>2</sub>	FeO	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	F	NiO	ZrO <sub>2</sub>	PbO	ZnO	Total
Moyenne Générale	13.49	0.04	0.76	71.16	0.90	0.03	0.34	11.92	0.01	0.06	0.32	0.10	0.02	0.01	0.04	0.14	0.01	0.00	0.03	0.04	99.42
Ecart-type	1.20	0.06	1.36	1.45	0.74	0.01	0.39	2.35	0.02	0.12	0.15	0.07	0.03	0.01	0.26	0.00	0.01	0.05	0.15	1.02	

Tab 2: Composition of the mirror and the window glass according to Le Braz

Eléments chimiques	Silice	Chaux	Soude	Magnésie	Alumine	Oxyde de fer	Soufre	Total
Glace	71,5	14,5	12,7	traces	0,45	0,12	0,80	100,07%
Verre à vitre	72,66	15,2	10,94	0,25	0,95	0,95	/	100,8%

Every sample of the corpus can be compared with the receipts of mirror and window glass obtained by the literature and more particularly in the words of Le Braz (Tab 2). Altogether, the contents coincide between the literature and the results obtained with the quantity indicated for the mirror, because on average the value is 0,10 %.

Chemical analysis comes to confirm the written sources relative to the **silico-sodo-calcique nature of the rolled-plate glasses with a lot of elements tracks**. They present a composition close to that of the mirror, high-quality product, and possess a lesser cost not because of their composition but by the presence of a largest number of defects bound to a lesser work of refining of the material.

For conclude, it is necessary to use discriminating information on samples, worth namely, to reduce the dating of glasses by basing itself only on the models of glasses disappeared quickly catalogs, allowing to establish a more precise dating of their productions. This new research requires, upstream, a historic study of the models of glasses within the commercial catalogs and the participation of workshops for the supply of samples of models marketed over a restricted period. Also, of more ample information on the manufacturing processes and receipts would allow to justify the presence of a large number of elements tracks.

E. Damour, *Cours de verrerie professé au Conservatoire national des arts et métiers*. Tome II. Paris-Liège : Librairie polytechnique C. Béranger, 1932  
J. Le Braz « Les verres prismatiques, le verre diffuseur, le verre parasol », n°32, 1933  
J.S.E. Julia de Fontenelle and F. Malepeyre, *Nouveau manuel complet du verrier*, Paris : Roret, 1853  
J. Wolf, *Le travail et le façonnage décoratif du verre*. Bruxelles : l'édition Universelle / Paris : J.B. Baillière & Fils, 1932