

A glowing, circular glass furnace with a dark rod extending from the center, set against a dark background. The furnace is filled with molten glass, and the rod is positioned vertically, likely for stirring or shaping the glass. The overall scene is illuminated by a warm, orange-red light, suggesting a high-temperature environment.

Le verre

Cours de Master 2 – UPHF – A Leriche



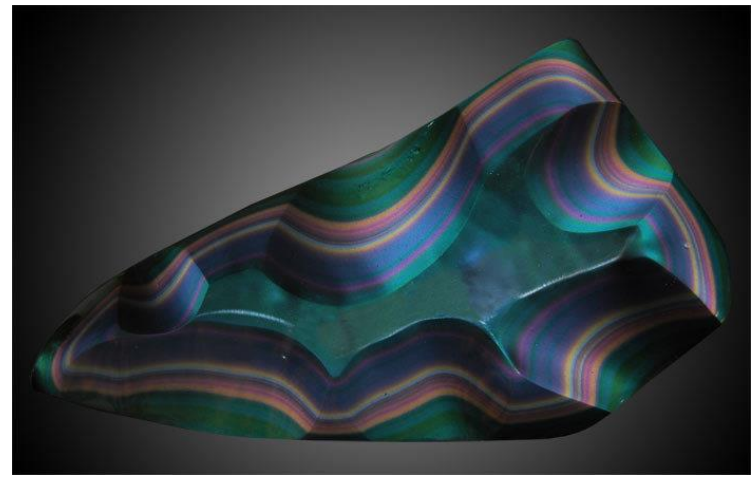
I. Introduction



I.1 Un peu d'histoire...



Premiers objets utilisés par l'homme: le verre naturel

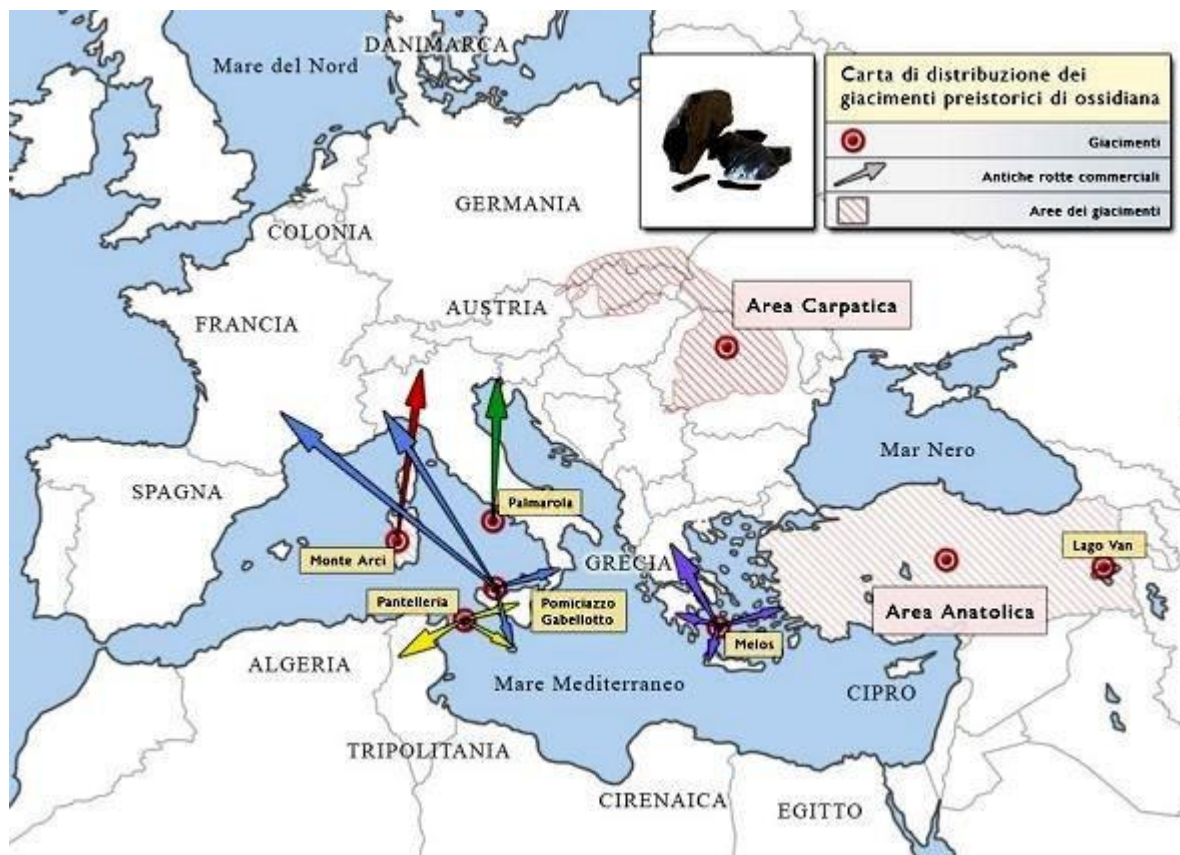


L'Obsidienne est une roche volcanique vitreuse, de la famille des **Rhyolites**, se formant lorsque les laves acides (au contraire des laves basiques) riches en silice contenant très peu d'eau (- de 3 %) se solidifie.

L'Obsidienne se forme par un refroidissement de lave magmatique riche en gaz mais trop visqueux pour que ceux-ci ne peuvent s'échapper et restent ainsi piégés dans la roche. l'Obsidienne casse en éclats très coupants, ce qui en fait une arme redoutable : les hommes préhistoriques s'en servaient comme matière première pour fabriquer leurs armes, outils et objets décoratifs.



Premiers objets utilisés par l'homme: le verre naturel



Les routes de l'obsidienne en Europe préhistorique

le verre artificiel

L'origine du verre élaboré par l'homme se situe dans la région du Moyen Orient (Phénicie, Assyrie, Mésopotamie, Egypte).



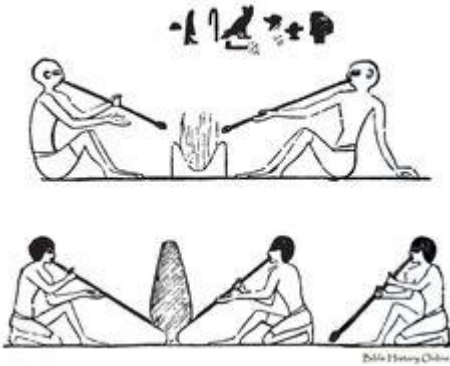
Selon l'histoire de Pline l'Ancien le verre aurait été découvert sur une plage, près de l'embouchure du fleuve Belus.

Des caravaniers (Phéniciens) auraient introduit du natron (carbonate de soude, employé pour la conservation des momies) de leur cargaison dans le brasier. Le sable et le natron auraient formé des perles de verre retrouvées, le lendemain, dans les centres du feu.

I. 1. Le verre - un des plus vieux métiers du monde

1^{ère} période: des origines au 1^{er} siècle avant JC

- découverte par les égyptiens (il y a 6000 ans) ⇒ amulettes.... (translucides, colorées)



I. 1. Le verre - un des plus vieux métiers du monde

1^{ère} période: des origines au 1^{er} siècle avant JC

- découverte par les égyptiens (il y a 6000 ans) ⇒ amulettes.... (translucides, colorées)
- vers 1500 avant JC verres creux coulés autour d'un noyau en verre

2^{ème} période: du 1^{er} siècle avant JC au début du XX^{ème} siècle

- invention de la canne à souffler :
- Phéniciens → Rome (verre à vitre à Pompéi) → Gaule
- à Venise au XV^{ème} siècle, les artisans se regroupent sur l'île de **Murano**.
- Saint-Gobain : 1^{ère} entreprise en France créée en 1665



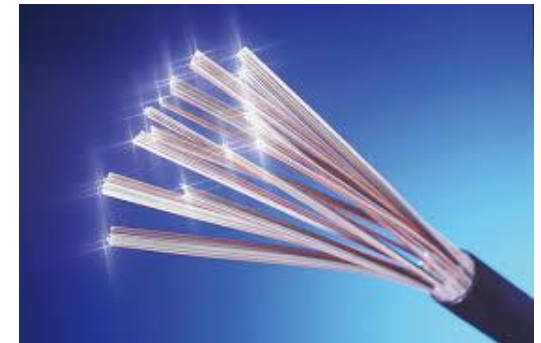
Le verre - un des plus vieux métiers du monde

3^{ème} période: début du XX^{ème} siècle à 1960

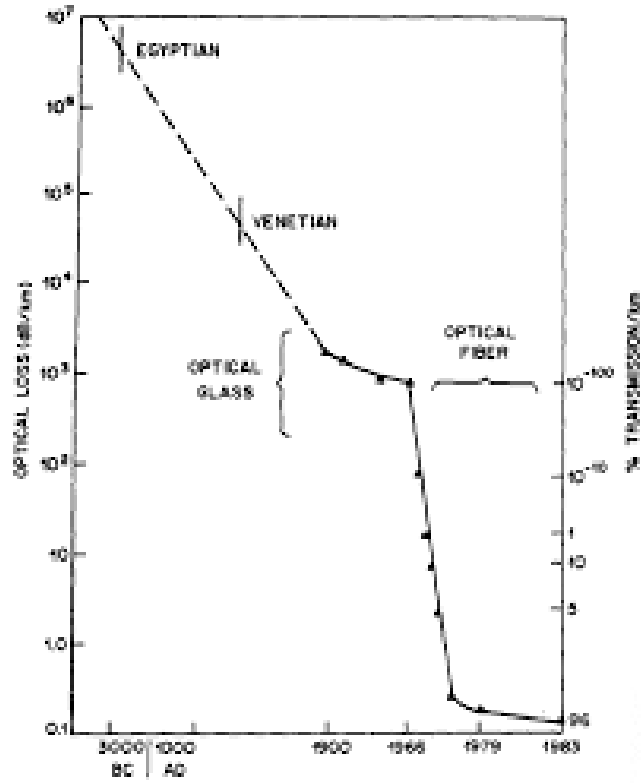
- fabrication en masse de verre plat et creux
- technique du « float glass » en 1960

4^{ème} période: depuis 1960

- verres spéciaux:
oxydes, halogénures, sulfures
verres organiques et métalliques
- Nouvelles applications: télécommunications

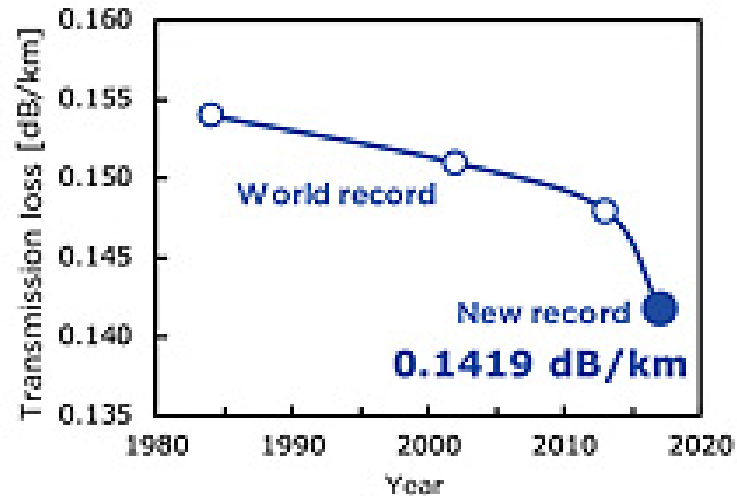
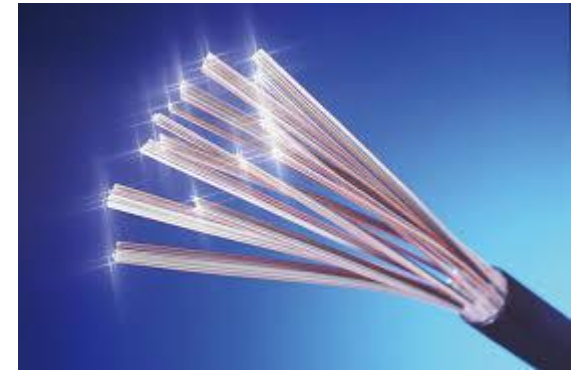


Quête de la transparence

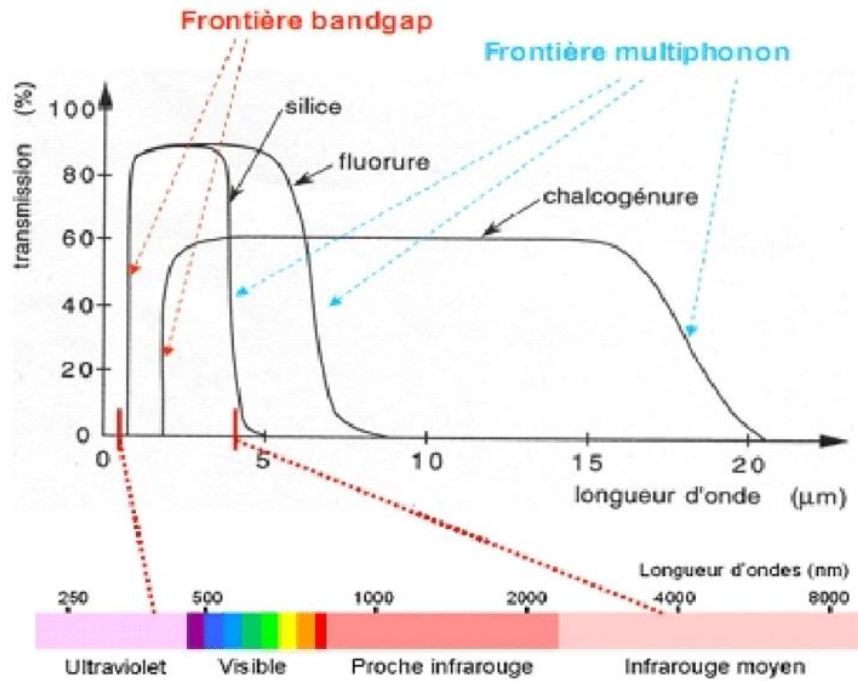


Charles Kuen Kao
1933-2018

Considéré comme le père de la fibre optique



Quête de la transparence



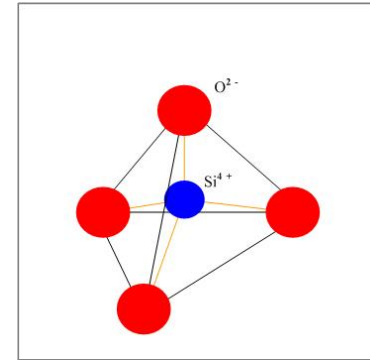
Vision nocturne: verres de chalcogénures



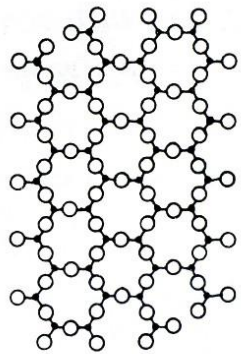
I. 2. Définition: langage courant : le mot « verre » désigne « un matériau fragile et transparent »

Langage scientifique : solides non cristallins c'ad ne présentant pas de structure ordonnée à longue distance.

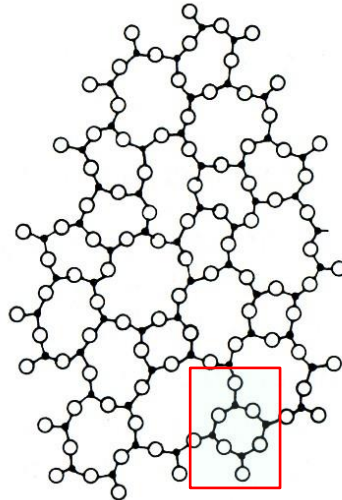
exemple ici : SiO_2



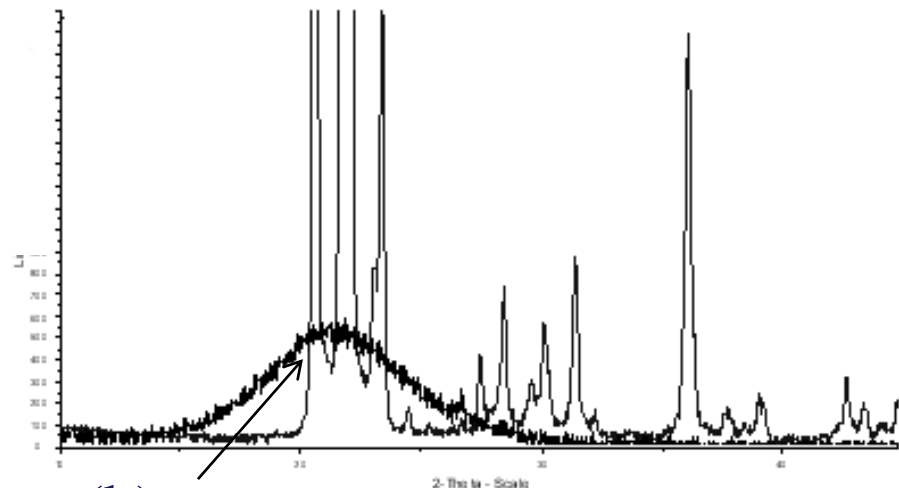
(a)



(a)



(b)



(b)

I. 3. Formation des verres

3 voies:

1. conservation du désordre structural d'une phase liquide
2. condensation à partir d'une phase gazeuse
3. désorganisation d'une phase cristalline par action de radiation ou mécanique

Figeage d'un liquide

- la majorité des minéraux fondus cristallisent rapidement au passage par le point de fusion même si la vitesse de refroidissement est élevée
- il existe des substances qui forment en fondant des liquides très visqueux qui cristallisent lentement en dessous du point de fusion
- si la vitesse de trempe est assez élevée, le liquide se fige sans cristalliser et forme un verre
 - quels liquides ont une viscosité élevée ?
 - notions d'organisation au sein des liquides

Formation des verres

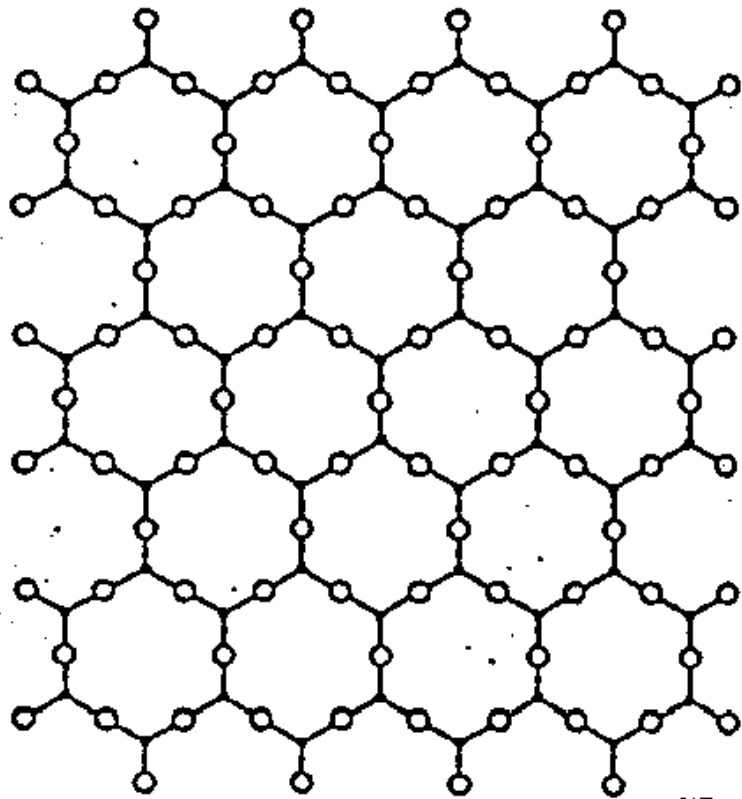
Figéage d'un liquide

Les substances vitrifiables sont :

a) les éléments : P, S et Se

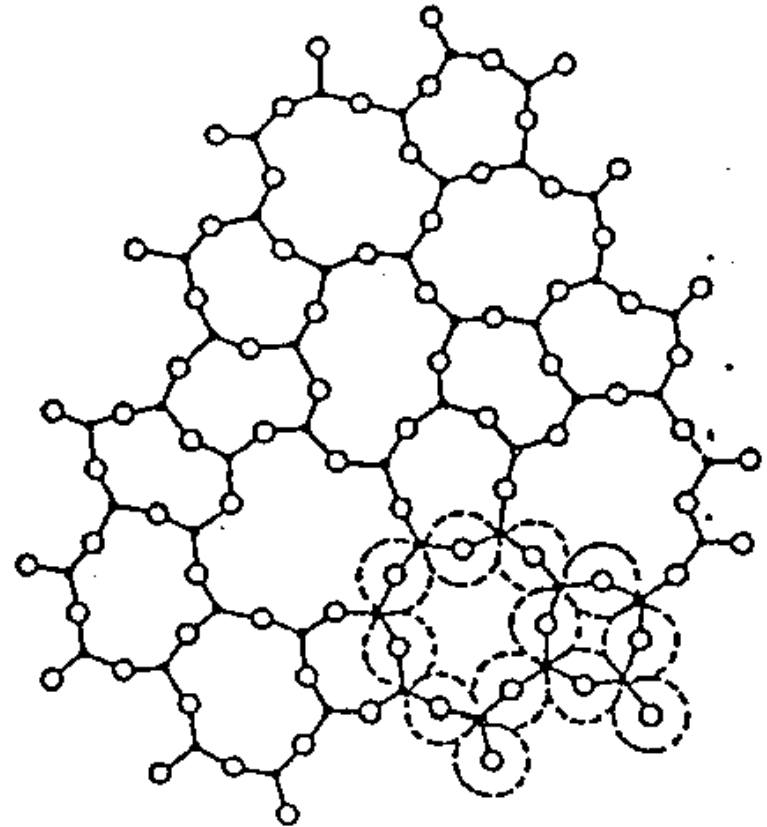
b) les oxydes : **SiO₂**, **GeO₂**, **B₂O₃** et **P₂O₅** sont dits « oxydes formateurs » : ils peuvent former seuls des réseaux tridimensionnels

III	IV	V	VI
B	C	N	O
Al	Si	P	S
Ga	Ge	As	Se
In	Sn	Sb	Te
Tl	Pb	Bi	Po



• Si ○ O

Silice cristalline



• Si ○ O

verre de silice

Formation des verres

Figeage d'un liquide

Les substances vitrifiables sont:

a) **les éléments**: P, S et Se

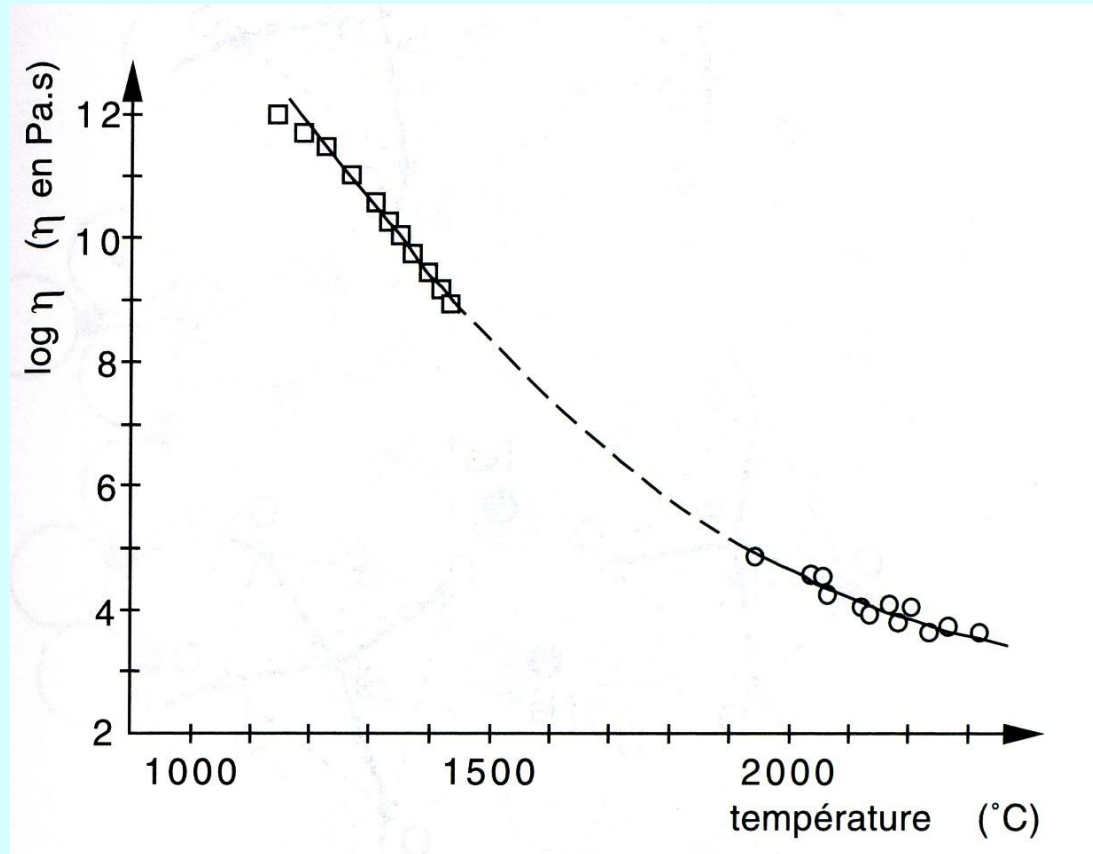
b) **les oxydes**: SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 et P_2O_5 sont dits **oxydes formateurs**

III	IV	V	VI
B	C	N	O
Al	Si	P	S
Ga	Ge	As	Se
In	Sn	Sb	Te
Tl	Pb	Bi	Po

As_2O_3 et Sb_2O_3 sont **formateurs** si refroidis très rapidement

Les oxydes des éléments voisins (Ga, Bi, Se, Te, Al) sont des **formateurs de verre conditionnels** càd seuls ils ne forment pas de verres mais peuvent le faire si associés à d'autres oxydes non formateurs (ex $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$).

La température de fusion de la silice pure est très élevée et le liquide est très visqueux \Rightarrow opérations d'élaboration et de mise en forme difficiles



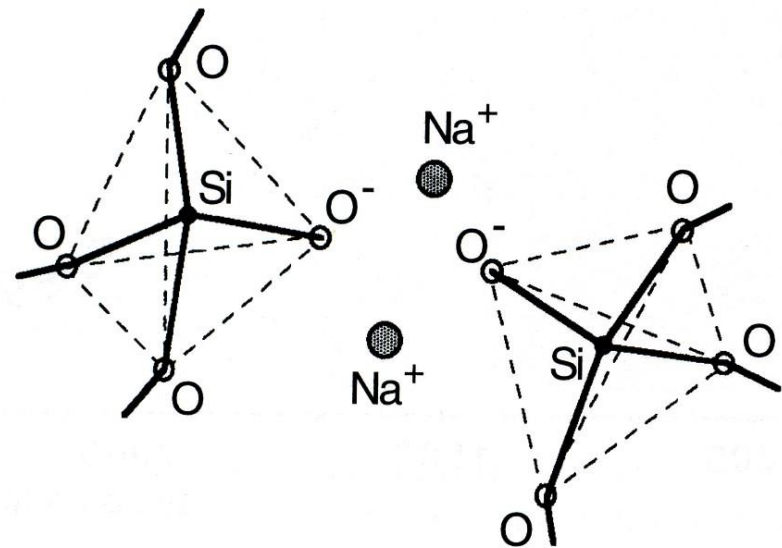
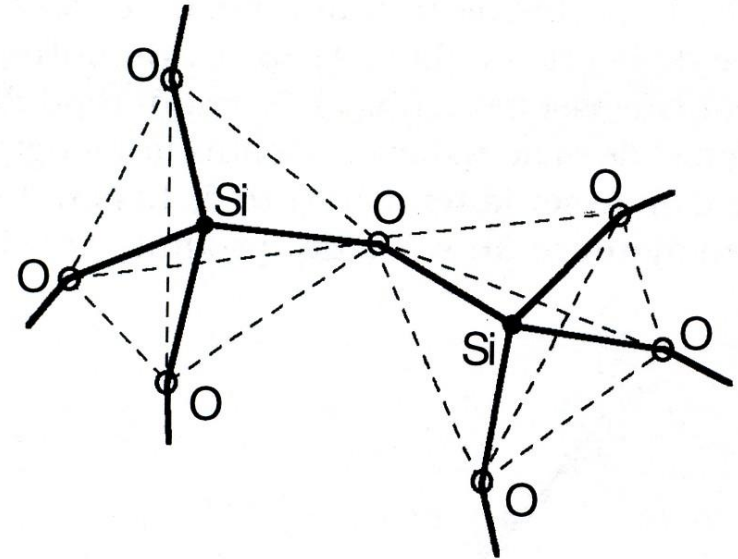
\Rightarrow ajouts de fondants qui permettent de diminuer la T fusion

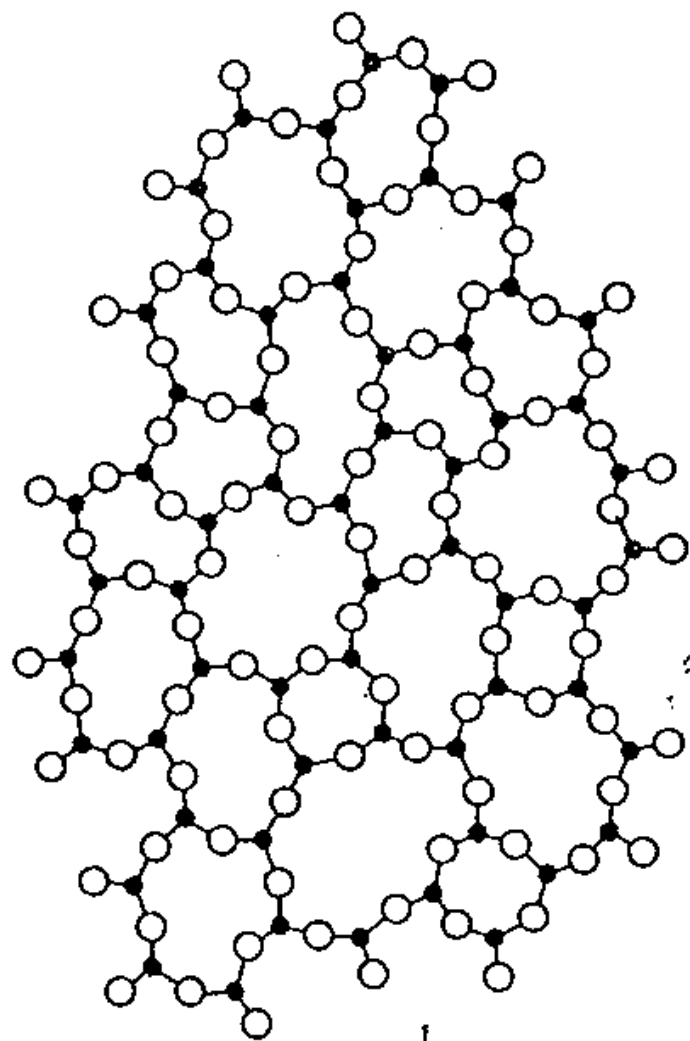
Pline l'Ancien (77 apr JC,
Naturalis Historia) chauffage
fortuit sable + natron.



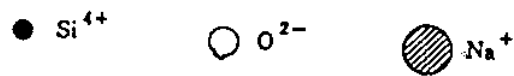
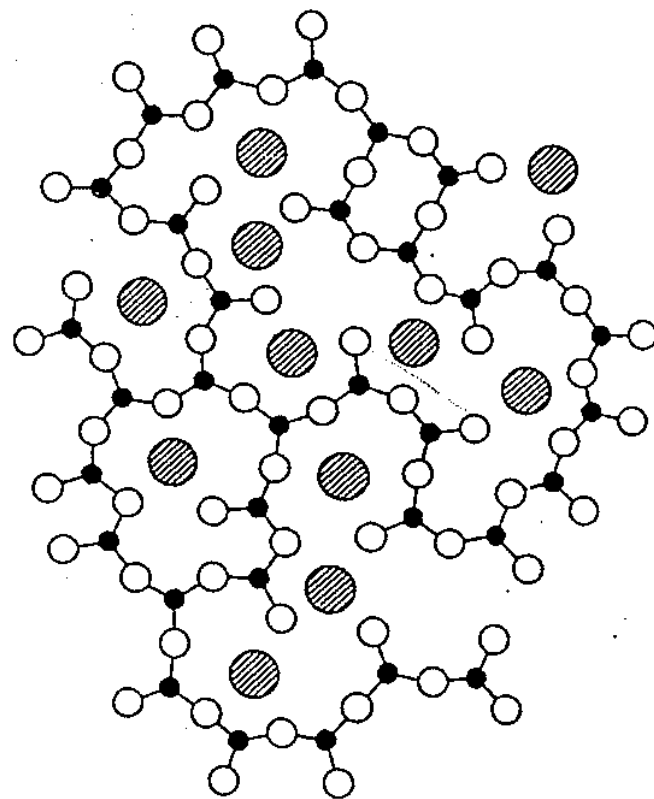
CaO, Na₂O... appelés **oxydes
modificateurs** n'entrent pas
directement dans la structure
mais provoquent la coupure des
chaînes -O-Si-O-Si-O- et la
formation de groupements
Si-O⁻

Les oxygènes pontants sont
remplacés par des oxygènes
non-pontants.





b



les éléments : P, S et Se

les oxydes : **SiO₂**, **GeO₂**, **B₂O₃** et **P₂O₅** sont dits « oxydes formateurs » : ils peuvent former seuls des réseaux tridimensionnels

As₂O₃ et Sb₂O₃ sont formateurs si refroidis très rapidement

les oxydes des éléments voisins (Ga, Bi, Se, Te, Al) sont formateurs de verre conditionnels c.à.d seuls ils ne forment pas de verres mais peuvent le faire s'ils sont associés à d'autres oxydes non formateurs (ex CaO-Al₂O₃)

Les cations électropositifs (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, etc.) n'entrent pas dans la structure , leur rôle :

- fondants (↓ T_{fusion} de la silice ~ 1700°C) : Na₂O, K₂O, Li₂O, CaO, MgO
- stabilisants (↓ réactivité vis-à-vis de l'eau) : CaO, MgO, BaO, PbO

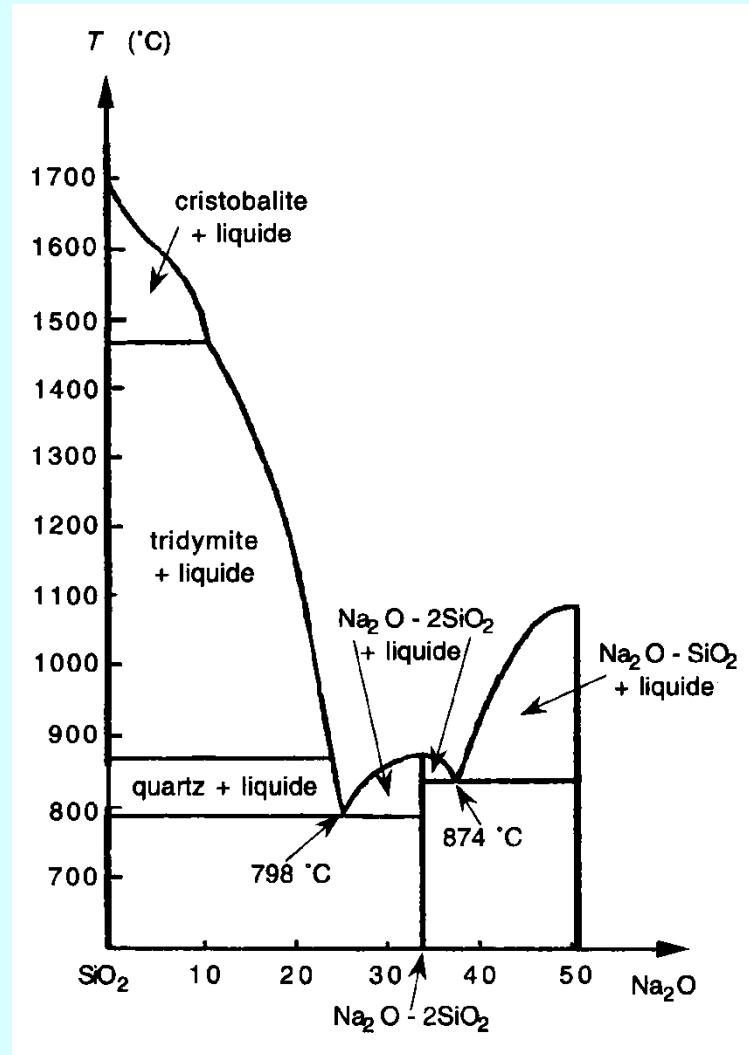
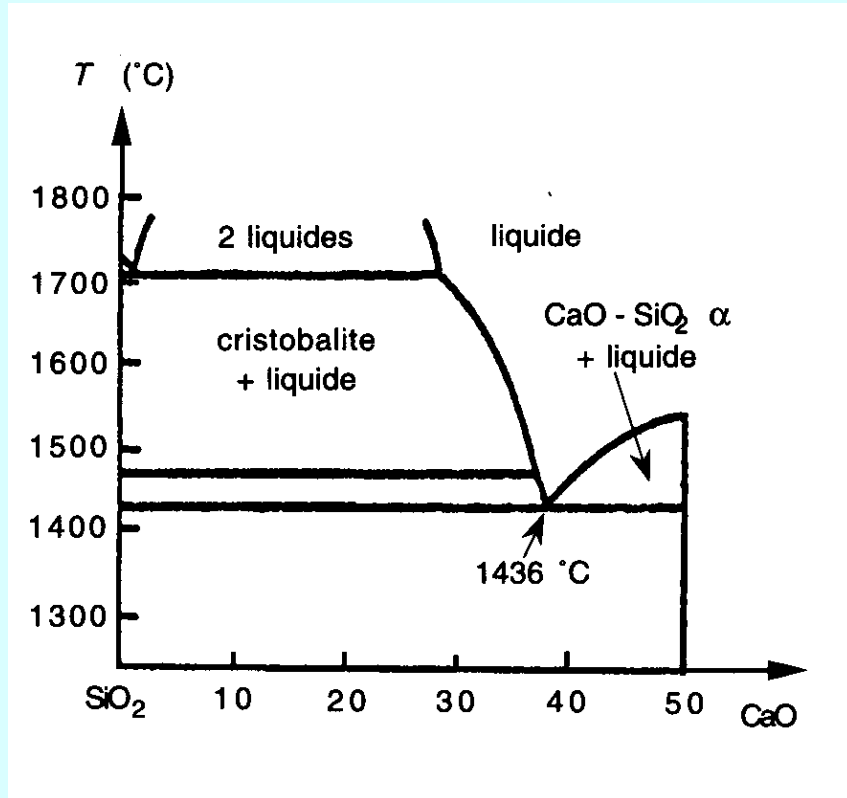
Certains oxydes peuvent être parfois formateurs ou modificateurs, selon la proportion des autres cations – on les appelle « intermédiaires » ou « amphotères »

- c'est le cas d'Al₂O₃

oxydes modificateurs

Oxydes fondants qui abaissent la température de fusion.

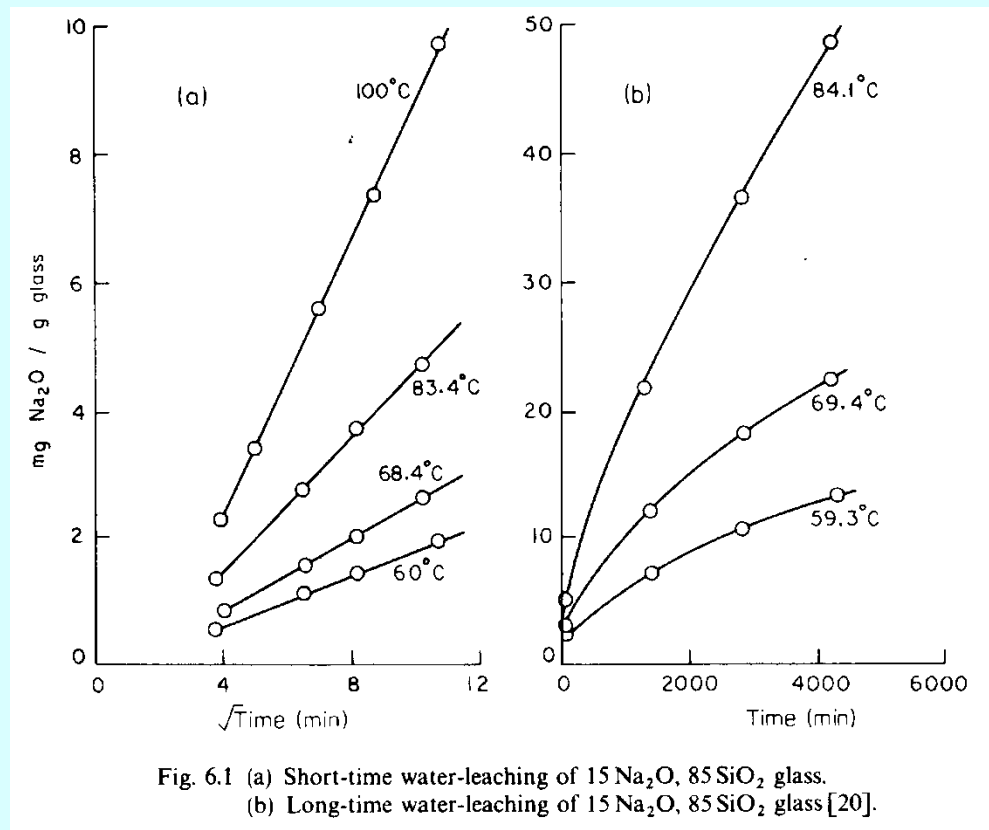
Exemple: Na_2O et K_2O verres courants et Li_2O verres spéciaux

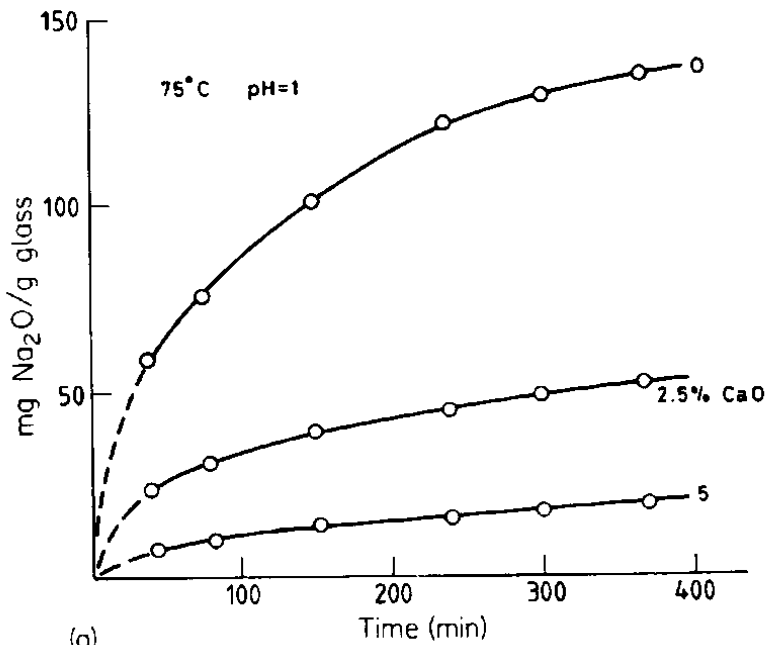


oxydes modificateurs

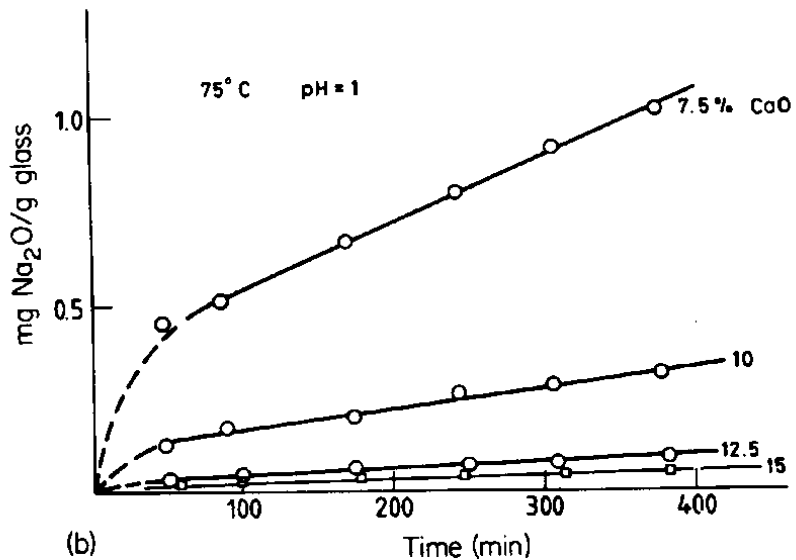
Oxydes stabilisants qui diminuent la solubilité des verres de silice et d'oxydes alcalins dans l'eau

Exemple: CaO et MgO verres courants et BaO, PbO verres spéciaux





(a)



(b)

Effect of CaO on soda extraction from Na₂O-CaO-SiO₂ glasses at 75°C. (pH of the leach solution = 1)

Ajout de CaO (2.5 à 15% de CaO) permet de diminuer la dissolution de Na₂O d'un verre Na₂O-CaO-SiO₂

75°C - pH = 1

les éléments : P, S et Se

les oxydes : **SiO₂**, **GeO₂**, **B₂O₃** et **P₂O₅** sont dits « oxydes formateurs » : ils peuvent former seuls des réseaux tridimensionnels

As₂O₃ et Sb₂O₃ sont formateurs si refroidis très rapidement

les oxydes des éléments voisins (Ga, Bi, Se, Te, Al) sont formateurs de verre

conditionnels c.à.d seuls ils ne forment pas de verres mais peuvent le faire s'ils sont associés à d'autres oxydes non formateurs (ex CaO-Al₂O₃)

Les cations électropositifs (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, etc.) n'entrent pas dans la structure, leur rôle :

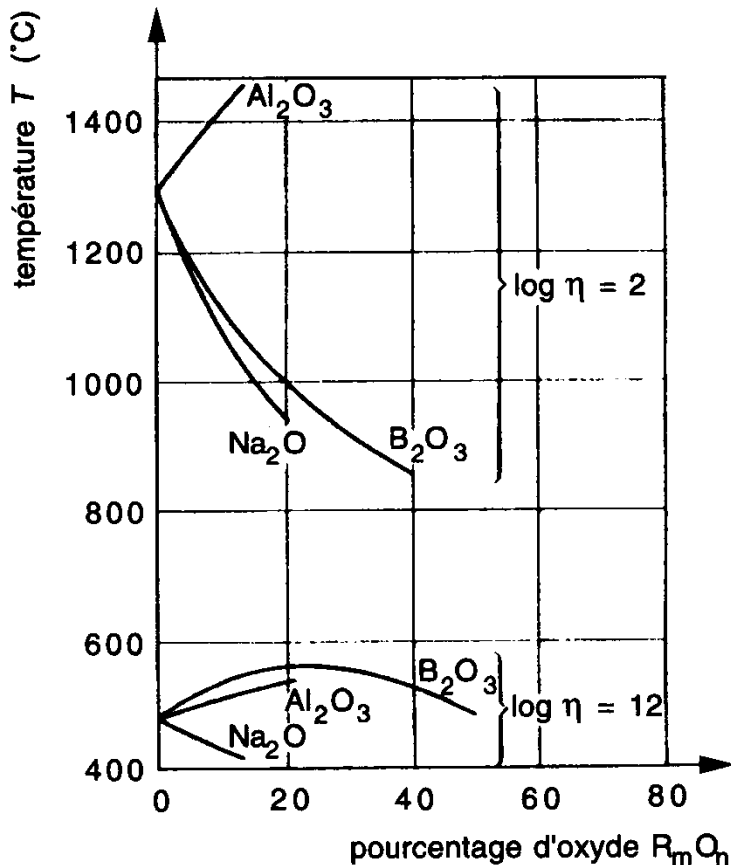
- fondants (↓ T_{fusion} de la silice ~ 1700°C) : Na₂O, K₂O, Li₂O, CaO, MgO
- stabilisants (↓ réactivité vis-à-vis de l'eau) : CaO, MgO, BaO, PbO

Certains oxydes peuvent être parfois formateurs ou modificateurs, selon la proportion des autres cations – on les appelle « intermédiaires » ou « amphotères »

- c'est le cas d'Al₂O₃

Certains oxydes peuvent jouer un rôle de formateur ou de modificateur de réseau: **oxydes intermédiaires ou amphotères**.

Ex: BeO, MgO et ZnO si peu alcalins, Be^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} **modificateurs**
si plus alcalins, ils sont **formateurs**



Al_2O_3 si ajouté à silice pure, **modificateur**

En présence d'alcalins, Na^+ peut compenser la charge « + » manquante et Al^{3+} prend la place de Si^{4+} \Rightarrow **formateur**

B_2O_3 , ajouté à silice pure, modificateur

En présence d'alcalins, B_2O_3 accroît la viscosité du verre à basse $T \Rightarrow$ **formateur**

et diminue la viscosité à haute $T \Rightarrow$ **modificateur**

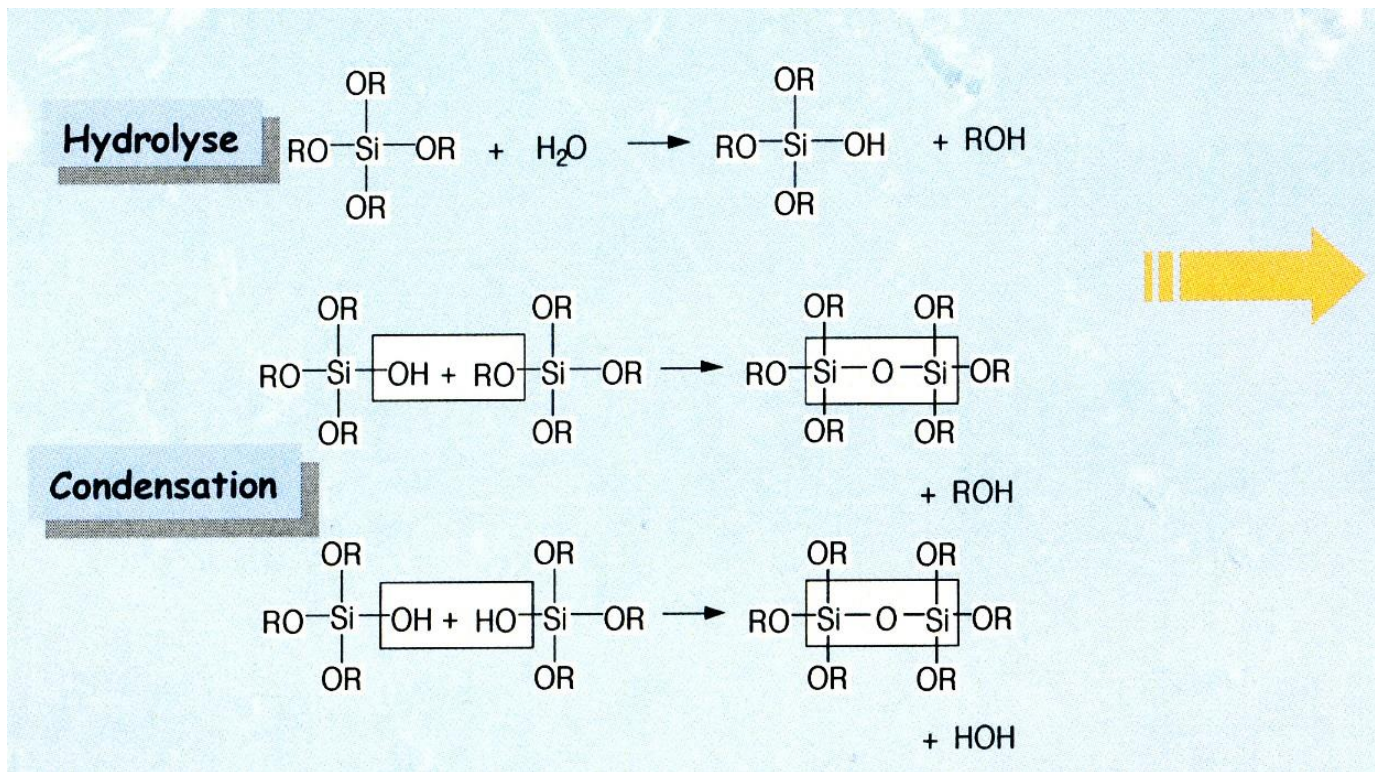
Remplacement de SiO_2 par R_mO_n

Formation des verres

- Conservation du désordre structural d'une phase liquide

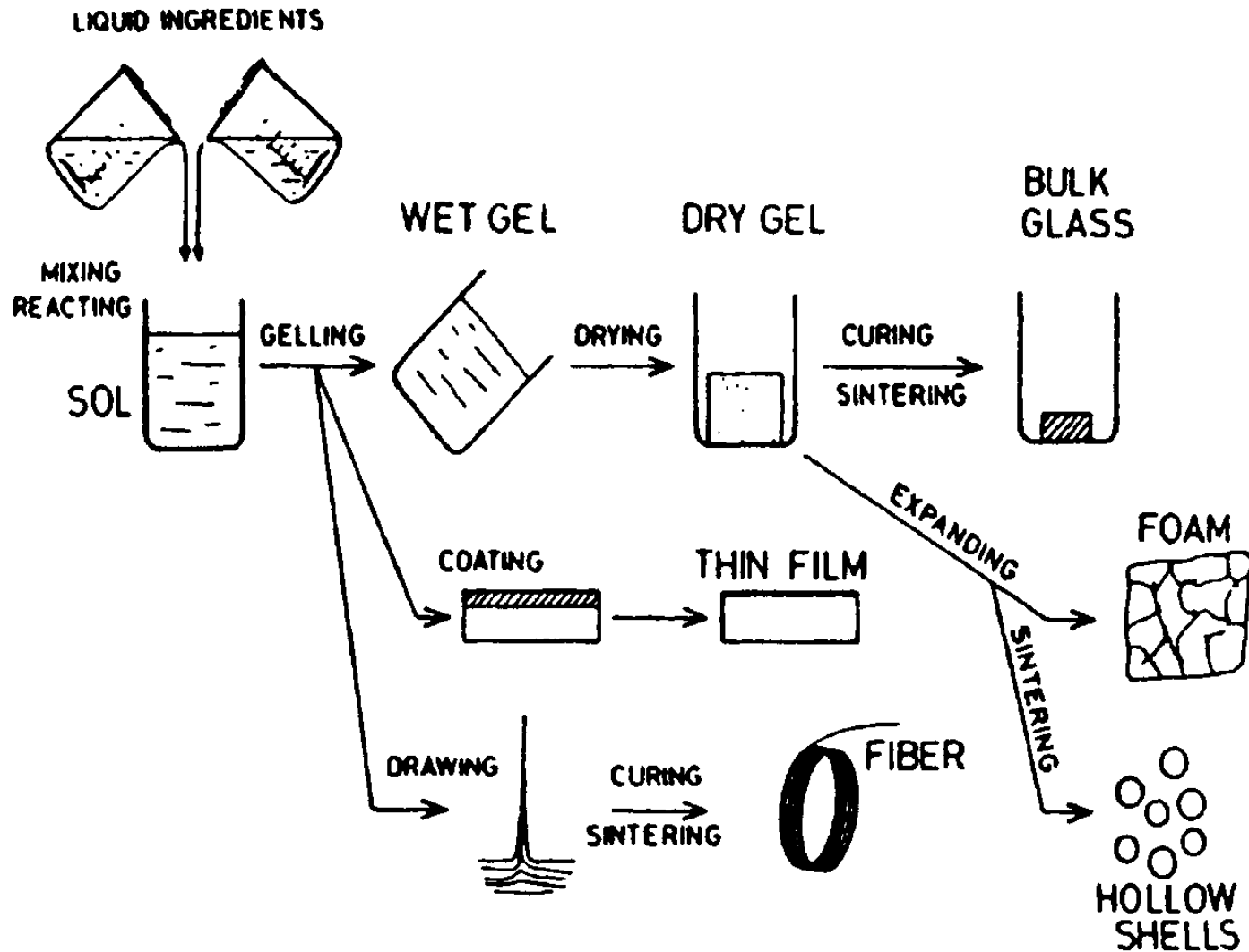
Autres méthodes:

a) Réactions de précipitation et coprécipitation: hydrolyse d'alcoolates et polycondensation qui conduisent à des gels



gels

Formation de verres par réactions sol-gel



I. 4. Classification : verres industriels

Les constituants principaux (% en masse) d'un verre classique sont :
70 SiO₂, 15 Na₂O (fondant), 15 CaO (fondant et stabilisant)

La composition a très peu évolué au cours des siècles (sauf la pureté)

(% en masse)	Verre moderne	Palestine (4 ^{ème} siècle)
SiO ₂	72.0	70.5
Na ₂ O	13,5	15.7
K ₂ O	0.5	0.8
CaO	10.0	8.7
MgO	2,0	0.6
Al ₂ O ₃	2.0	2.7
Fe ₂ O ₃	0.05	0.4

→ propriétés optiques améliorées

Autres verres

95 % des verres industriels sont des silicates, cependant d'autres composés vitreux existent :

- Chalcogénures (binaires As–S, As–Se, P–Se, Ge–Se, ...)
- Halogénures (BF_2 , ZnCl_2)
- Sels fondus (sulfates, carbonates, phosphates, acétates, ...)
- Solutions aqueuses de sels, acides, bases, ...
- Composés organiques (méthanol, éthanol, glycérol, glucose, ...)
- Polymères organiques (PE, PVC, ...)
- Métaux (certains alliages hypereux)

En général, pour ces systèmes, les gammes de compositions accessibles sont beaucoup plus limitées

Formation des verres

- **Conservation du désordre structural d'une phase liquide**
- Condensation à partir d'une phase gazeuse
- Désorganisation d'une phase cristalline par action de radiation ou mécanique

Autres méthodes:

- Réactions de précipitation et coprécipitation: hydrolyse d'alcoolates et polycondensation qui conduisent à des gels
- Réactions de polymérisation: synthèse de macromolécules organiques
- Élimination de solvant: préparation de colles...
- Dépôts électrolytiques: oxydation anodique de Al, Zr, Nb, Ta...
→ couches minces d'oxydes amorphes.

Formation des verres

- Conservation du désordre structural d'une phase liquide
- **Condensation à partir d'une phase gazeuse:**
condensation d'une vapeur sur une paroi portée à basse T →
couches minces de métaux et alliages
- Désorganisation d'une phase cristalline par action de radiation de particules ou mécanique (broyage, ondes de choc).

Classification des verres

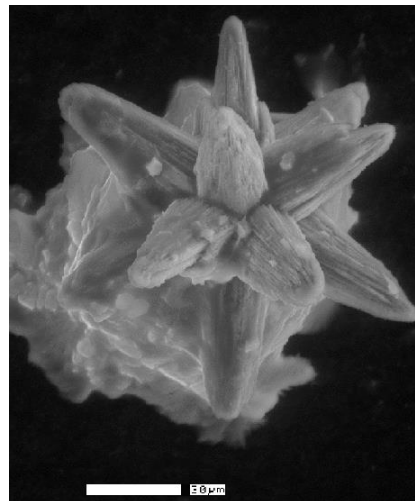
Les verres naturels :

- obsidiennes (3 % eau) et pechstein (>> eau), on les trouve au voisinage des volcans – compositions proches des verres industriels

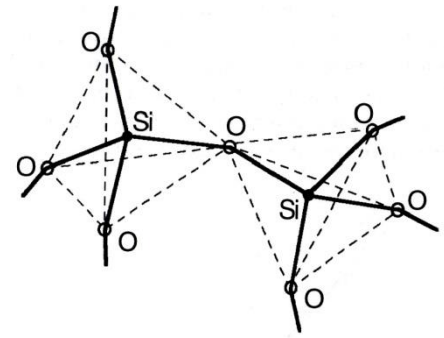


- tectites résultant du choc des météorites

- spicules d'origine biologique (squelette d'éponges abyssales)



Classification des verres



Les verres artificiels (**minéraux** et organiques) :

• *Verres d'oxydes* :

- À 1 composant – SiO₂ (tétraèdres [SiO₄]⁴⁻), B₂O₃ (éléments triangulaires), P₂O₅ (hygroscopique), GeO₂ (coût), As₂O₃ (toxique)
- À 2 composants – SiO₂/B₂O₃, etc.
- À multiples composants (**voir plus loin**)

• *Verres de fluorures* : ex BeF₂ (avec des tétraèdres [BeF₄]²⁻) – les oxyfluorés (fluoroborates, fluorophosphates, ...) – applications laser

• *Verres de chalcogénures* (à partir de S, Se, Te) pouvant vitrifier avec As, Si, Ge – applications acousto-optiques (indices de réfraction élevés, faibles pertes acoustiques)

• *Verres métalliques* (fabriqués par hypertrempe – $v_{\text{trempe}} \geq 10^{-6} \text{K} \cdot \text{sec}^{-1}$) – résistance mécanique, à la corrosion, supraconductivité

Verres d'oxydes à multiples composants

Verre	SiO ₂	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Li ₂ O	PbO	K ₂ O	Na ₂ O
Silice fondue	99,5									
Vycor®	96,3	3		0,4					0,2	0,2
Sodocalcique (vitres)	72			1	9	4			0,2	14
Sodocalcique (flaconnage)	72			2,0	10	2			0,5	13,5
Sodocalcique (ampoules)	73,6			1,0	5,2	3,6			0,6	16
Faible teneur en plomb (< 24%)	63	0,2		0,6	0,3	0,2		21,0	6,0	7,6
Haute teneur en plomb (rayons X)	35							58,0	7,2	
Borosilicate (α petit)	80,5	12,9		2,2					0,4	3,8
Borosilicate (σ petit)	70,0	28,0		1,1			1,2		0,5	
Aluminosilicate	57,0	4,0		20,5	5,5	12,0				1,0
Bioverre – ex : 45S5®	46,1		2,5		26,9					24,4

Verre de silice et Vycor® (produit par démixtion d'un binaire borosilicate, élimination de la phase borate et frittage de la phase riche en silice) – résistance thermique (~ 950 °C), transparence UV, α petit

Sodo-calciques – verres courants

Potasso-calciques – verrerie d'art (éclat et pouvoir de réfraction élevé)

Verres au plomb – art (caractère réfringent), protection des RX

Borosilicates – α faibles, résistance chimique (labos, cuisine)

Aluminosilicates – 20% d'alumine, α faibles, T_{util} élevées

Bioverres – corrodables, avec les constituants des os (P, Ca)

Verres au plomb	Oxydes	ρ	n
Cristal supérieur	PbO > 30%	> 3,00	1,57
cristal	PbO > 24%	> 2,90	> 1,545
cristallin	ZnO, BaO, PbO, K ₂ O > 10%	> 2,45	> 1,520
Verre sonore		> 2,40	

Verres de silicates

- les verres de silice

verre de silice pure: coefficient de dilatation très faible, point de ramollissement très élevé, très bonne transparence aux UV.

verre à 96 % de SiO_2 : propriétés proches de la silice pure mais procédé de synthèse à basse température: (Vycor®)

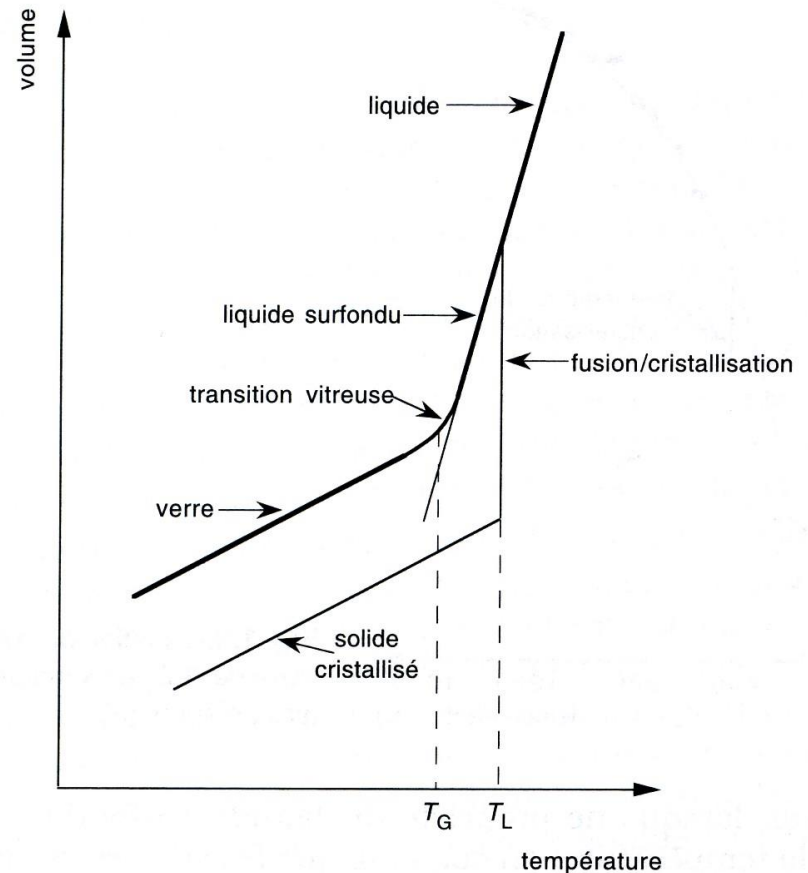
Méthode de fabrication originale

- Objets en borosilicates (65% SiO_2)
- Traitement thermique séparation en 2 phases, l'une riche en silice, l'autre en oxydes de Na et B soluble dans HF
- Dissolution de cette phase par l'acide \Rightarrow squelette de silice
- Traitement thermique qui densifie la pièce de silice

II. Conditions de vitrification et structure du verre

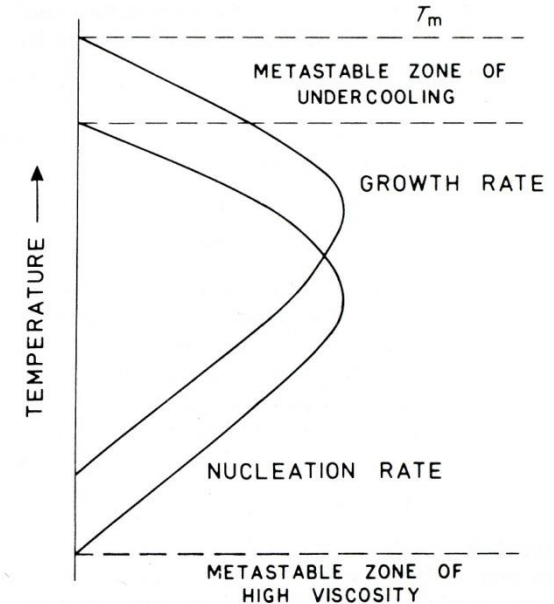
II. 1. Surfusion et formation des verres

- le milieu (la composition) est fondu(e)
- au refroidissement, la cristallisation a lieu au départ de germes
- lorsque la vitesse de refroidissement est trop élevée, la cristallisation n'a pas le temps d'avoir lieu, car :
 - les germes n'ont pas eu le temps de se former
 - aux températures plus basses, la mobilité des espèces (ions) est trop faible, le solide est donc maintenu à l'état surfondu
 - conséquences :
 - le verre « contient » toujours sa chaleur de fusion
 - T_g peut être considéré comme la T de transition sol-gel



II. 2. Cristallisation des verres

- la cristallisation n'est pas instantanée
- elle part de centres discrets appelés germes (qui se forment ou disparaissent en fonction de l'agitation thermique)
 - équilibre fonction du rapport surface/volume
- les germes se forment par addition de matière à une vitesse finie, par transport de matière au travers du milieu (visqueux) environnant → barrière de potentiel ΔG et r_{crit}
- les germes peuvent provenir du milieu (germination homogène) ou d'un élément extérieur du type ajout, défaut, etc. (germination hétérogène)
- les maxima de vitesses de germination et cristallisation ne coïncident pas
 - s'ils sont suffisamment éloignés, il est possible de contrôler la taille des cristallites formés
- en pratique, on contrôle la cristallisation par germination hétérogène (par ajouts)
 - métaux : Cu, Ag, Au, Pt (par réduction de l'oxyde)
 - halogénures : Na_3AlF_6 ou Na_2SiF_6 (2 à 4 %) → verre opale
 - oxydes : demixtion (ex : TiO_2 de 2 à 20%)
 - → interfaces servant de site de nucléation
 - → concentrations locales + proches des cristaux
 - → séparation de phases métastables



$$r_{crit} = \frac{-2\sigma_i}{\Delta G_v}$$

$$\Delta G_{hétéro} = 10^{-4} \Delta G_{homo}$$

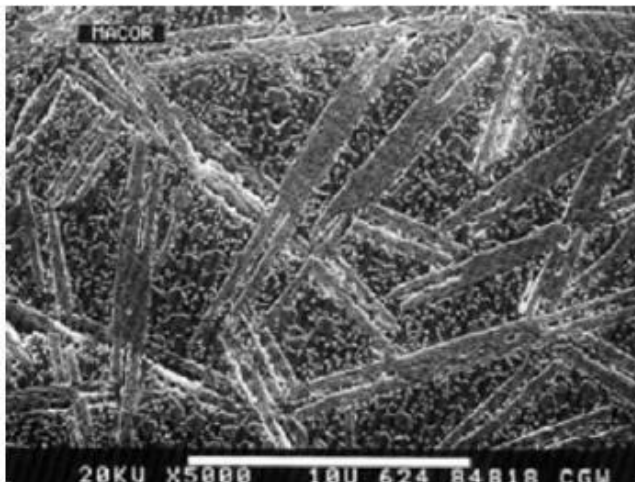
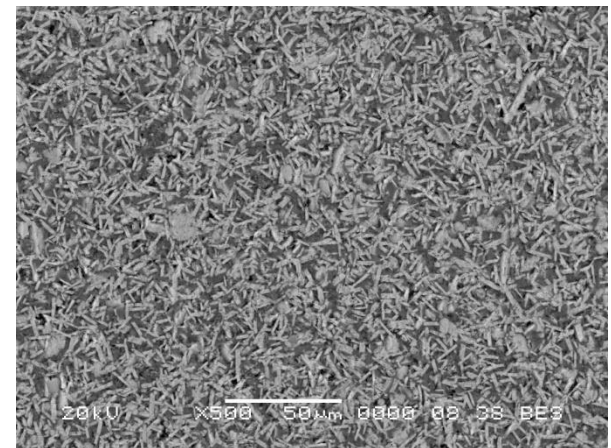
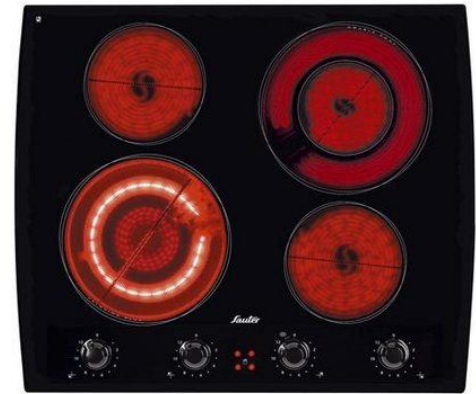
Cristallisation des verres

application principale : $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ avec précipitation de β -eucryptite et β -spodumène (α petit)

vitrocéramiques usinables :

Système $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ avec TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2

- Novmac → éléments de prothèse dentaire
- Macor[®] de Corning (4 % de F) – dispersion de mica fluorophlogopite dans 45 % de verre borosilicaté



II. 3. Structure des verres

Les théories :

évolution tardive : les techniques d'étude des cristaux étaient inadaptées :

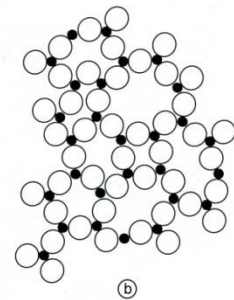
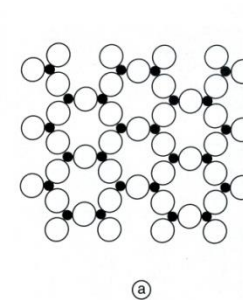
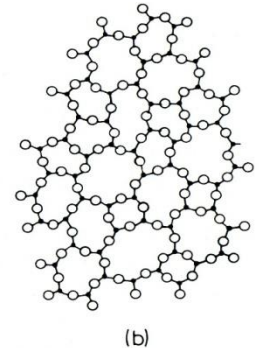
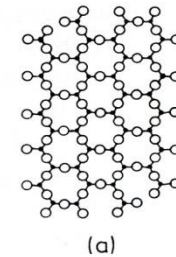
1. concepts cristallographiques :

- **1932 – règles de Zachariasen :**
- les forces de liaison dans un verre et un cristal sont semblables, seul l'agencement des unités constitutives varie →
 - aucun O ne doit être lié à plus de deux cations
 - le nombre d'O entourant le cation doit être petit (3 ou 4)
 - les polyèdres constitutifs ne doivent avoir que des sommets en commun
 - \geq trois sommets de chaque tétraèdre doivent être mis en commun

- conséquences (R est le cation) :

- R_2O ou RO → pas de verres
- R_2O_3 → les oxygènes forment des **triangles** autour des cations
- RO_2 et R_2O_5 → les oxygènes forment des **tétraèdres**
- RO_3 et R_2O_7 → les oxygènes forment des octaèdres

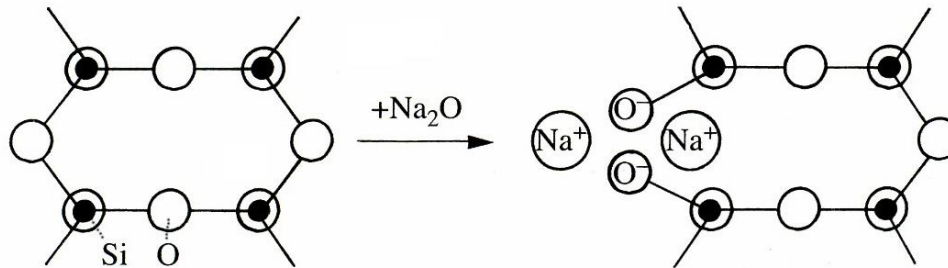
- comme Zachariasen ne connaît pas d'exemple de verre de type RO_3 et R_2O_7 , il en conclut que seuls les arrangements triangulaires et tétraédriques permettent la formation de verres



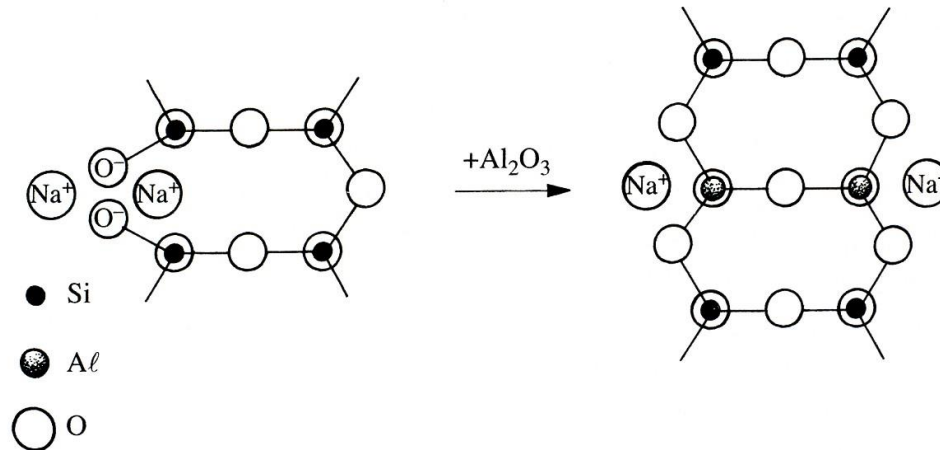
● cation
○ oxygène

Notion de « Pseudostructure » des silicates vitreux

- CaO , Na_2O ... (appelés oxydes modificateurs) – n'entrent pas directement dans la structure, mais provoquent la rupture des liaisons Si-O-Si

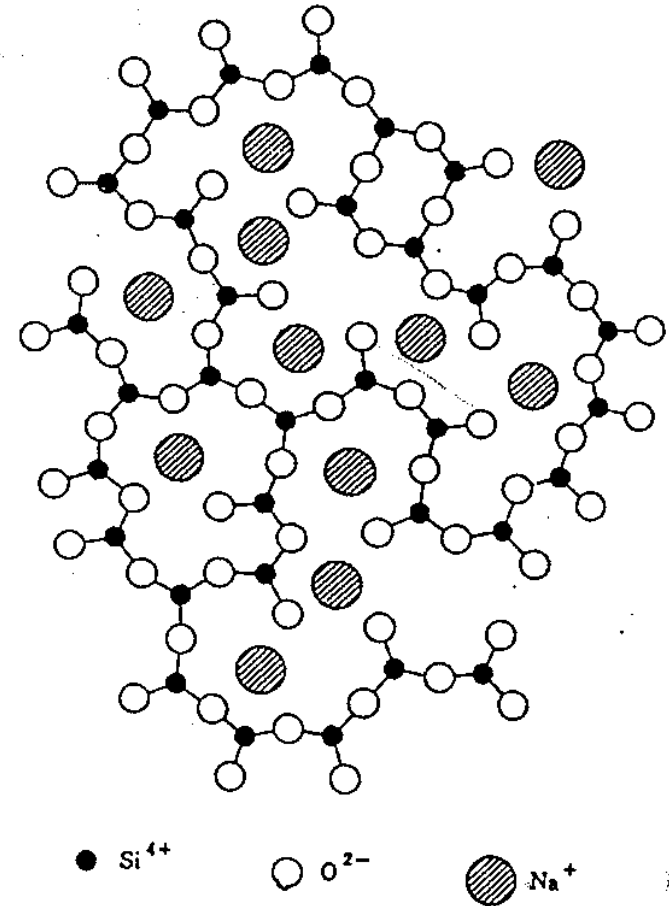


- Al_2O_3 ... peuvent, soit être modificateurs, soit être incorporés dans le réseau



exemple d'une coupe montrant la « Pseudostructure » d'un verre $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$

- la formule chimique d'un verre d'oxyde est de la forme $\text{A}_m\text{B}_n\text{O}$
- dans la formule m et n ne sont pas des nombres entiers et représentent le nombre d'atomes modificateurs (A) et formateurs (B) par atome d'oxygène
- pour un réseau formé à partir de tétraèdres, si au moins trois sommets sont partagés, n sera compris entre 0,33 et 0,50



Améliorations du modèle de Zachariasen :

•1•) *Nécessité des liaisons mixtes*

• Smekal : la présence des **liaisons mixtes** est indispensable pour pouvoir édifier un arrangement désordonné :

- une liaison purement covalente (ex : C–C dans le diamant) implique des directions fixes trop rigides, → ne peut convenir
- idem pour des liaisons purement ioniques ou métalliques → ne possèdent pas de caractère directionnel
- → **trois classes :**

• **composés inorganiques** (ex : SiO_2 , B_2O_3) où les liaisons R–O sont partiellement ioniques et partiellement covalentes

• **éléments** (ex : S, Se) formant des structures en chaîne avec des liaisons covalentes internes et les forces de Van der Waals entre les chaînes

• **composés organiques** avec des liaisons covalentes intramoléculaires et des liaisons de Van der Waals intermoléculaires.

Énergies de liaison dans les verres

organisation au sein des liquides :

- dans les liquides « simples », les forces de liaisons cations-anions varient peu
- dans les liquides « associés », ce n'est pas le cas : par exemple la liaison Si–O est fortement énergétique (majoritairement covalente), tandis que Na–O est surtout de nature ionique et demande moins d'énergie pour sa rupture

Formateurs (> covalents)	(kJ.mol ⁻¹)	Intermédiaires	(kJ.mol ⁻¹)	Modificateurs (> ioniques)	(kJ.mol ⁻¹)
Si–O	798,7	Al–O	500	Na–O	256,5
Ge–O	716	Ga–O	285	K–O	239
P–O	596,6	Se–O	423		
B–O	806,3	Bi–O	342,7	Mg–O	381
		Te–O	390,8	Ca–O	460

La taille des ions est également très différente



r_{ion}	(Å)	r_{ion}	(Å)
Si ⁴⁺	0,42	O ²⁻	1,32
Ge ⁴⁺	0,53		
P ⁵⁺	0,35		
B ³⁺	0,23		

Améliorations du modèle de Zachariasen :

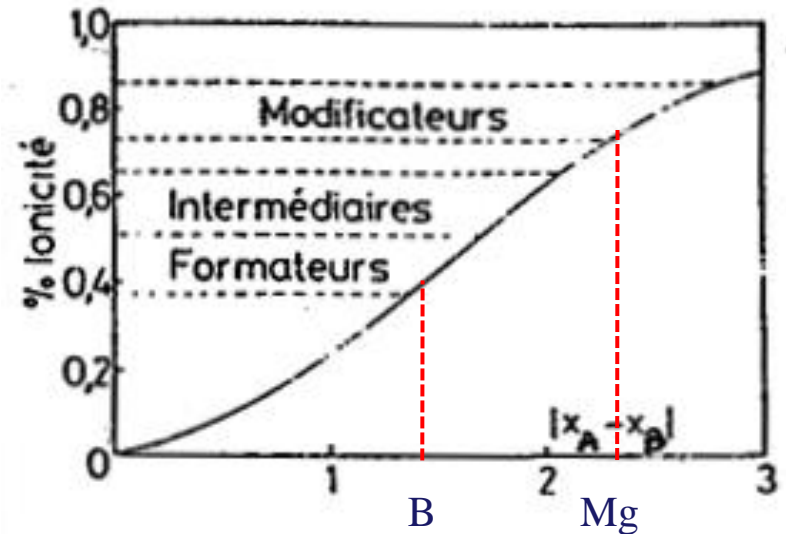
•1•) Critère d'électronégativité (Stanworth)

•le degré de covalence de la liaison R–O est corrélé à l'aptitude de l'oxyde à vitrifier
 → **classement des oxydes** (dans le tableau : O = 3,5)

•Selon Pauling, la différence des valeurs d'électronégativité de deux éléments permet d'estimer le pourcentage d'ionicté de la liaison, plus petite est cette différence, plus une liaison a le caractère covalent

exemples : B : 3,5 – 2,0 = 1,5 → formateur ; Mg : 3,5 – 1,2 = 2,3 → modificateur

Formateurs		Intermédiaires		Modificateurs	
B	2,0	Be	1,5	Mg	1,2
Si	1,8	Al	1,5	Ca	1,0
P	2,1	Ti	1,6	Sr	1,0
Ge	2,8	Zr	1,6	Ba	0,9
As	2,0	Sn	1,7	Li	1,0
Sb	1,8			Na	0,9
				K	0,8
				Rb	0,8
				Cs	0,7



Améliorations du modèle de Zachariasen :

le critère d'électronégativité de Stanworth souffre d'exceptions (ex l'élément Se)

•1*) *relation aptitude à la vitrification – force de liaison (Sun, puis Rawson)*

$$F_{M-O} = \frac{E_d}{N_C}$$

force de la liaison M–O (en Kcal.mol⁻¹) énergie de dissociation de l'oxyde cristallin en ses éléments à l'état vapeur nombre de coordination

formateurs : $F > 90$

modificateurs : $F < 60$

Intermédiaires : $60 < F < 73$

2*) *Critère de Rawson*

•il faut considérer non seulement la force de la liaison mais aussi la quantité d'énergie thermique disponible pour la rompre.

•la température de fusion constitue une mesure de la quantité d'énergie disponible.

→ **critère de Rawson** : F_{M-O} / T_{fusion}

meilleure répartition des oxydes (ex Si est formateur, Zr pas) mais toujours des exceptions !!

F

Oxyde	Force de liaison (Kcal/mole)	Point de fusion (K)	Paramètre de Rawson
B ₂ O ₃	89 – 119	723	0,122 – 0,164
SiO ₂	106	1993	0,053
GeO ₂	108	1388	0,078
P ₂ O ₅	88 – 111	843	0,104 – 0,131
V ₂ O ₅	90 – 112	943	0,095 – 0,119
TiO ₂	73	2123	0,034
ZrO ₂	81	2923	0,023
MoO ₃	92	1068	0,086
WO ₃	103	1748	0,059
TeO ₂	68	1006	0,067
MgO	37	2913	0,013
CaO	32	2773	0,011
BaO	33	2193	0,015

M

II. 4. Séparation de phases dans les verres

Phénomène de démixtion : immiscibilité de 2 phases liquides – fréquente pour les verres contenant SiO_2 et B_2O_3 (borosilicates) et certains systèmes binaires SiO_2 – oxyde alcalinoterreux
→ verres inhomogènes et phénomènes d'opalescence (teinte laiteuse et blanchâtre) ou séparations franches en deux couches superposées

Origine :

- démixtion au-dessus du liquidus ou démixtion stable
- démixtion métastable en-dessous du liquidus → au refroidissement : verre homogène → traitement thermique → séparation en deux verres (exemple du Vycor[®])

Autres exemples de démixtion :

- émaux opaques : émulsions vitreuses contenant une phase dispersée sous forme de gouttelettes fines
- verres opales : l'opalescence est due à la séparation de phase (parfois aussi à la présence de phases cristallines)

La séparation de phase par démixtion modifie la texture d'un verre : échelle de 10 à 10^3 Å,
→ modifications des propriétés physico-chimiques
(exemple : Pyrex[®] inclusion d'une phase soluble dans une phase insoluble)

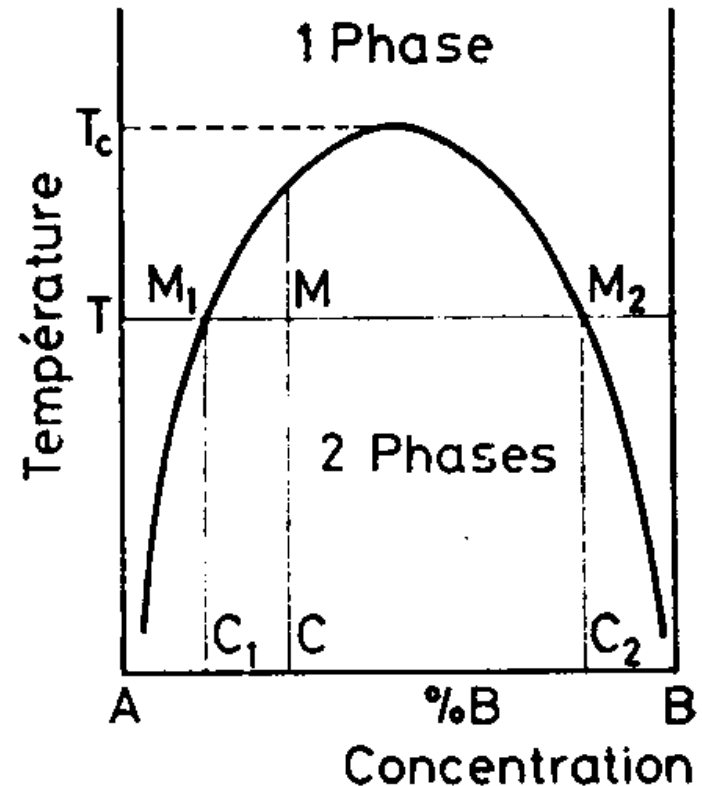
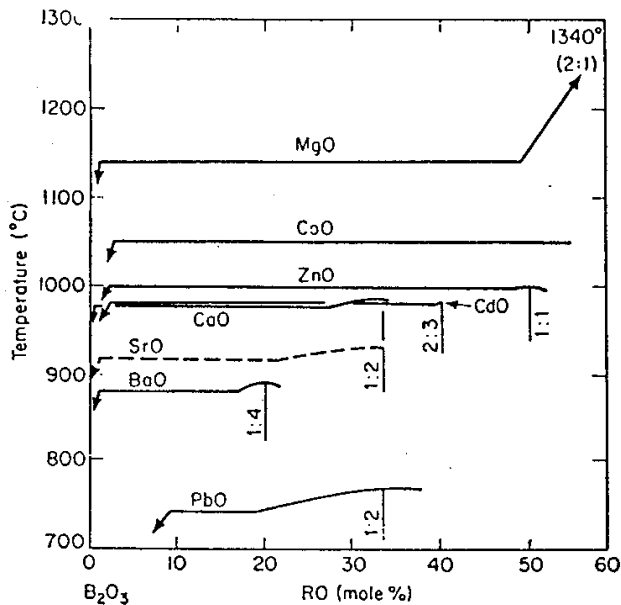
À éviter : applications optiques

Séparation de phases dans les verres

Certains verres peuvent être constitués de plusieurs phases non cristallines de composition différente. **Démixtion**

→ verres inhomogènes, opalescence, séparations franches

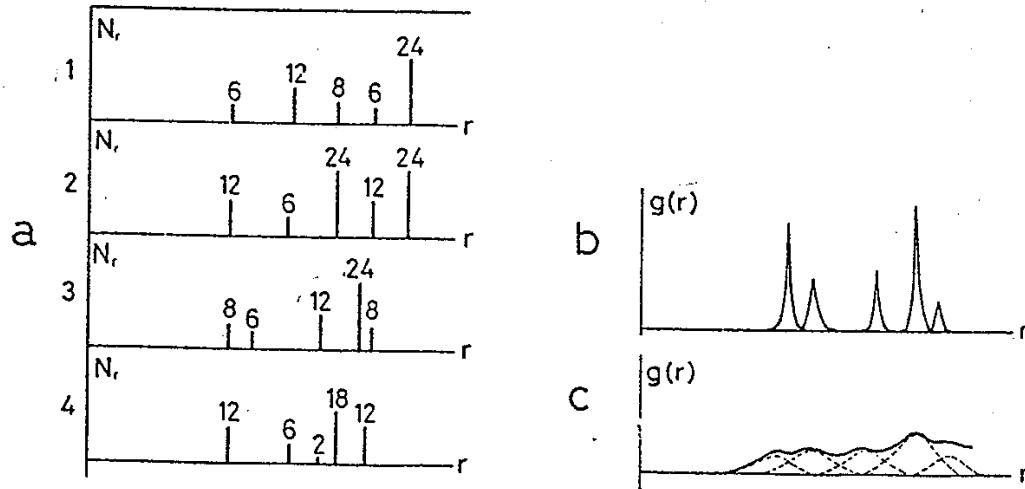
Exemple: les borosilicates et les systèmes binaires SiO_2 –oxydes alcalino-terreux



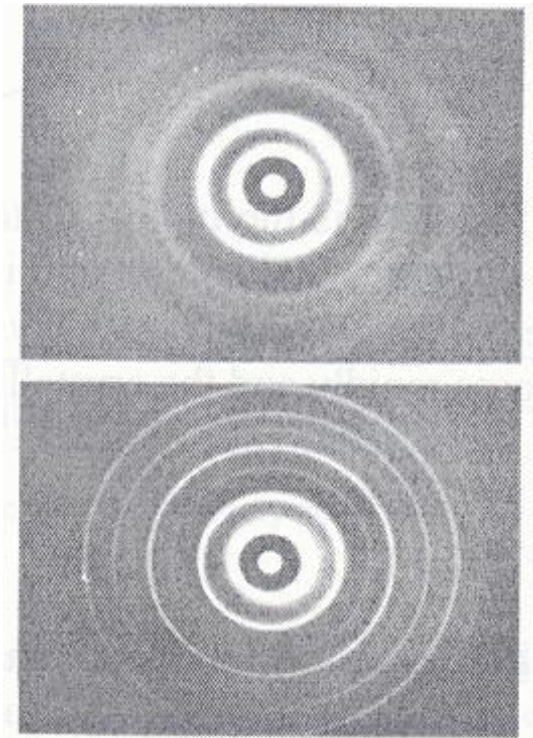
II. 5. Etude de la structure des verres

•diffraction des rayons X → spectre diffus

Définition: solides non cristallins càd ne présentant pas de structure ordonnée à longue distance.



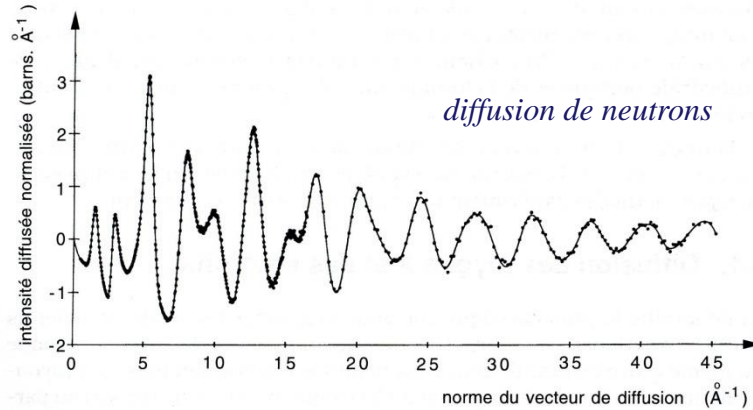
— a) Fonctions de distribution radiale pour un réseau: 1) cubique, 2) cubique à faces centrées, 3) cubique centré, 4) hexagonal compact; b) Effet des déplacements des positions atomiques; c) Structure désordonnée.



II. 5. Etude de la structure des verres

- diffraction des rayons X \rightarrow spectre diffus
- **diffusion des rayonnements** (λ des rayonnements \sim distances interatomiques)
- \rightarrow intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion normalisé (Q) (θ : angle de diffusion).

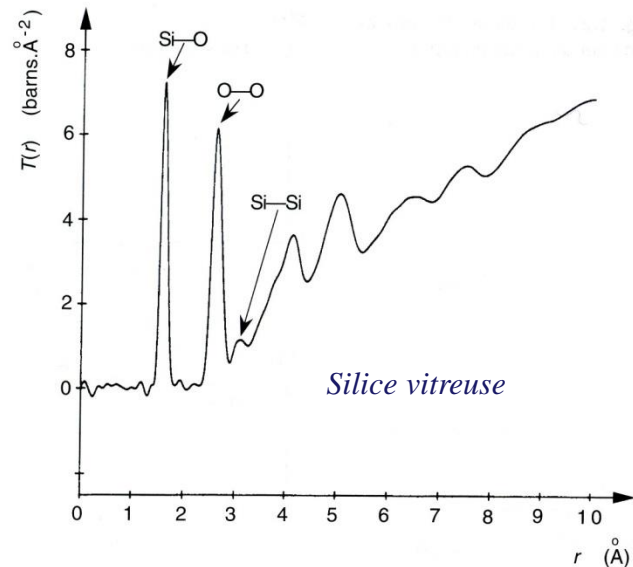
$$Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$



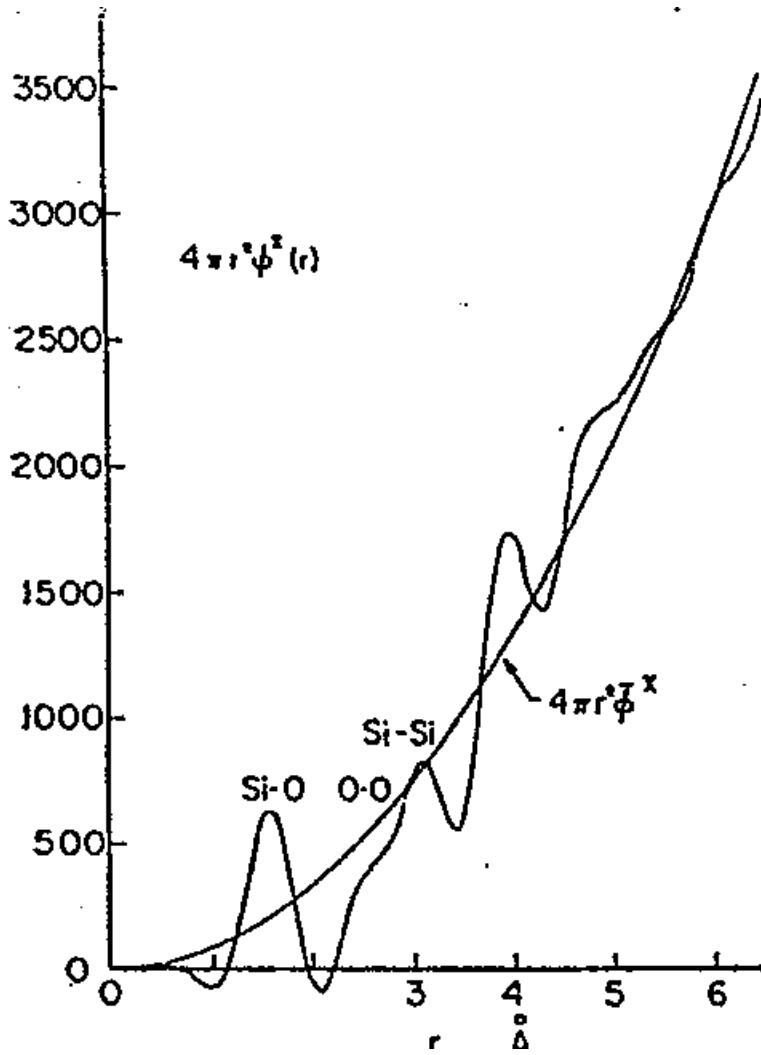
on peut calculer la densité moyenne des atomes :
 on l'exprime par la fonction de corrélation $T(r) = 4\pi r\rho(r)$,
 déduite de $I(Q)$ par transformation de Fourier

distances interatomiques dans le verre de silice

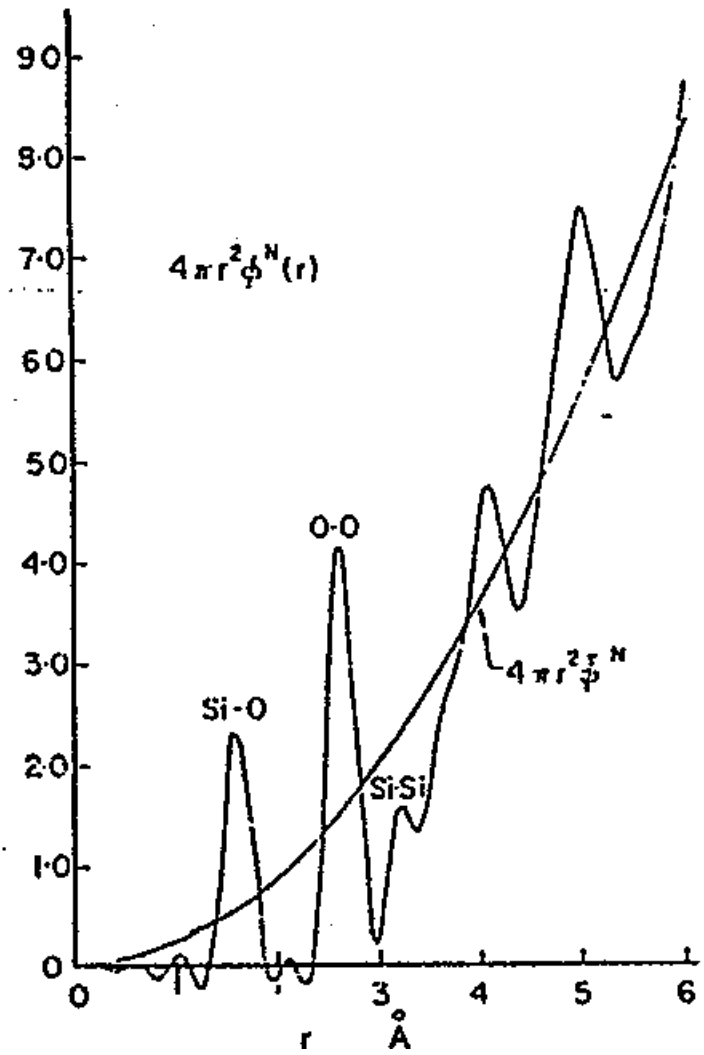
- Si-O : $1,608 \pm 0,004 \text{ \AA}$
- O-O : $2,626 \pm 0,006 \text{ \AA}$
- O-Si-O égal à $109,7 \pm 0,6^\circ \rightarrow$ tétraèdre régulier $[\text{SiO}_4]^{4-}$



silice vitreuse

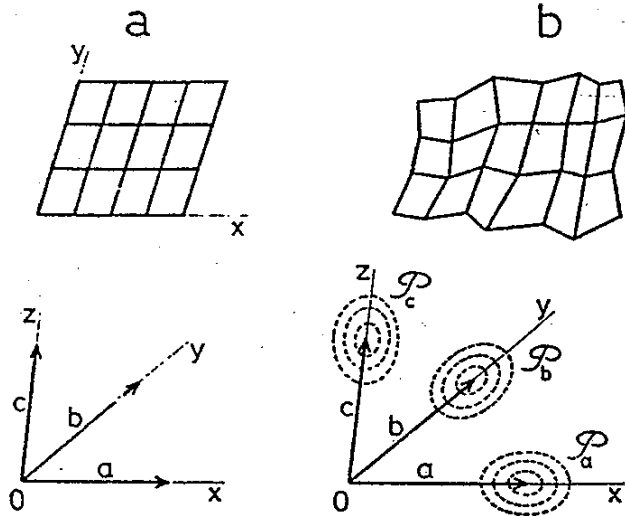


Diffusion de Rayons X

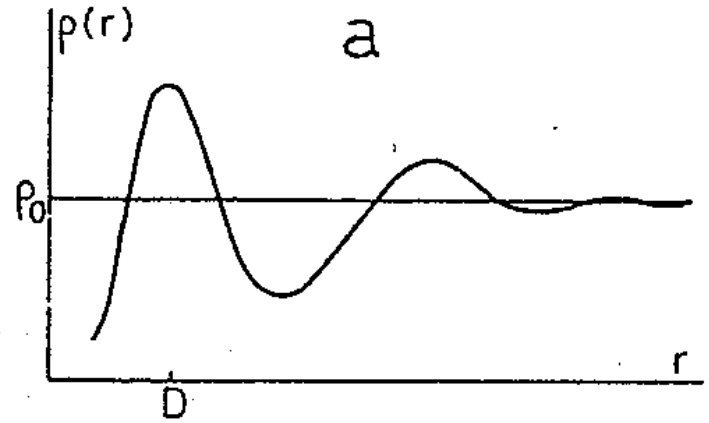


Diffusion de neutrons

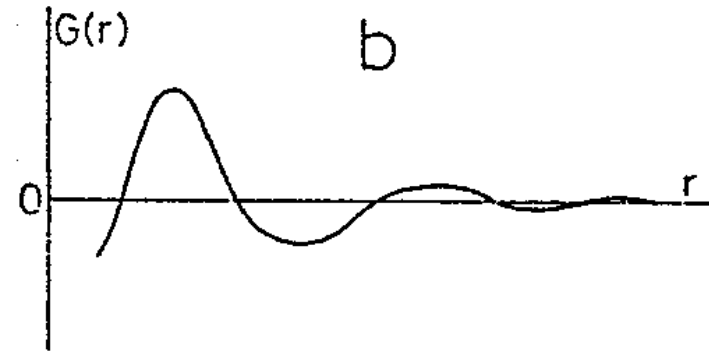
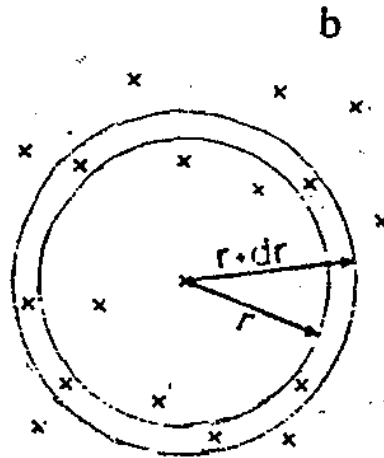
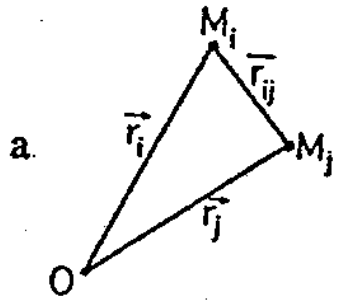
crystal



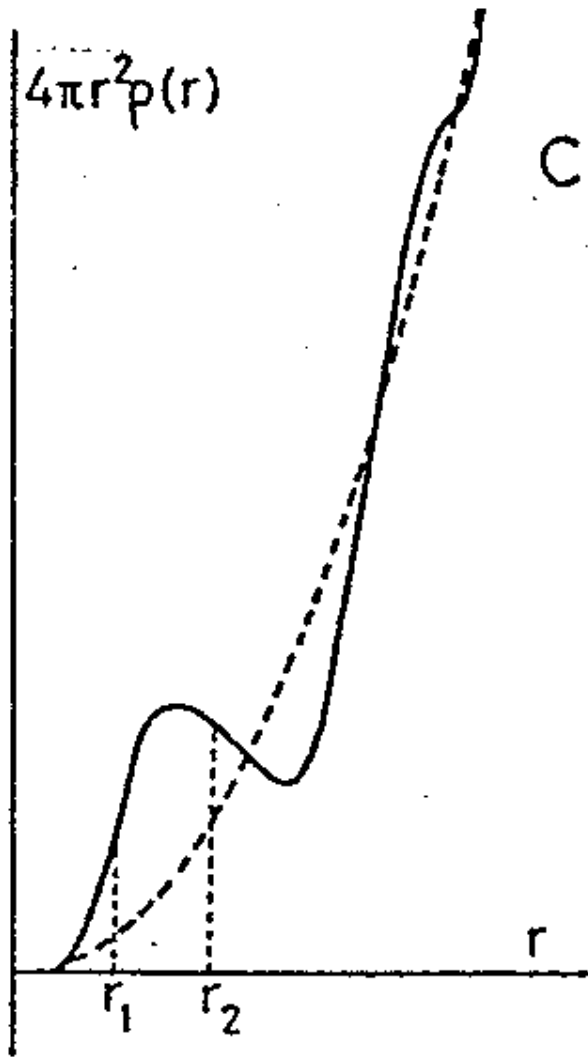
Densité radiale



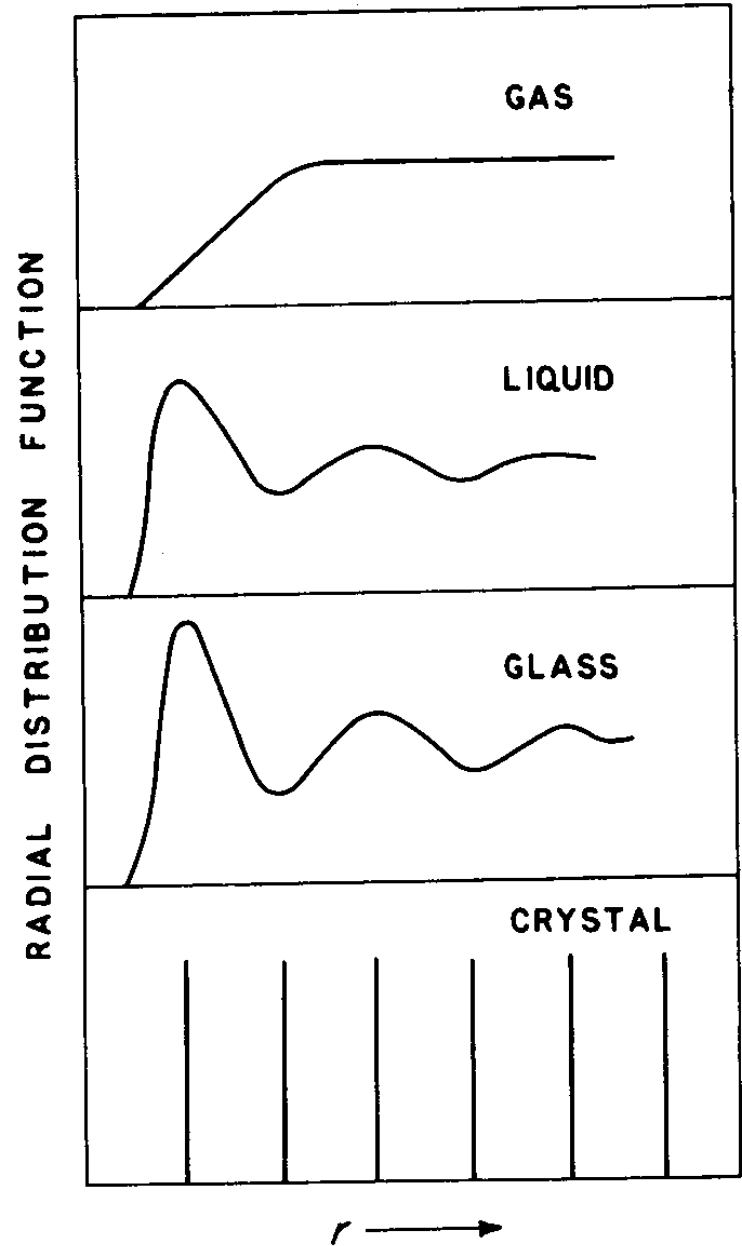
verre



Fonction de corrélation des paires

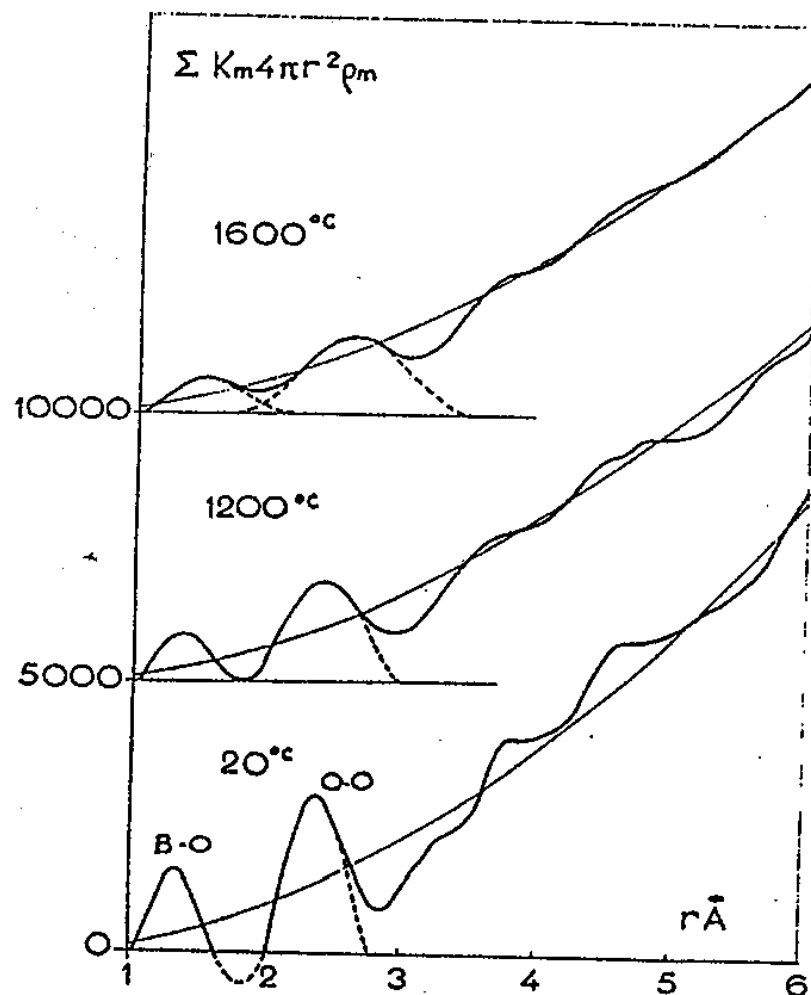
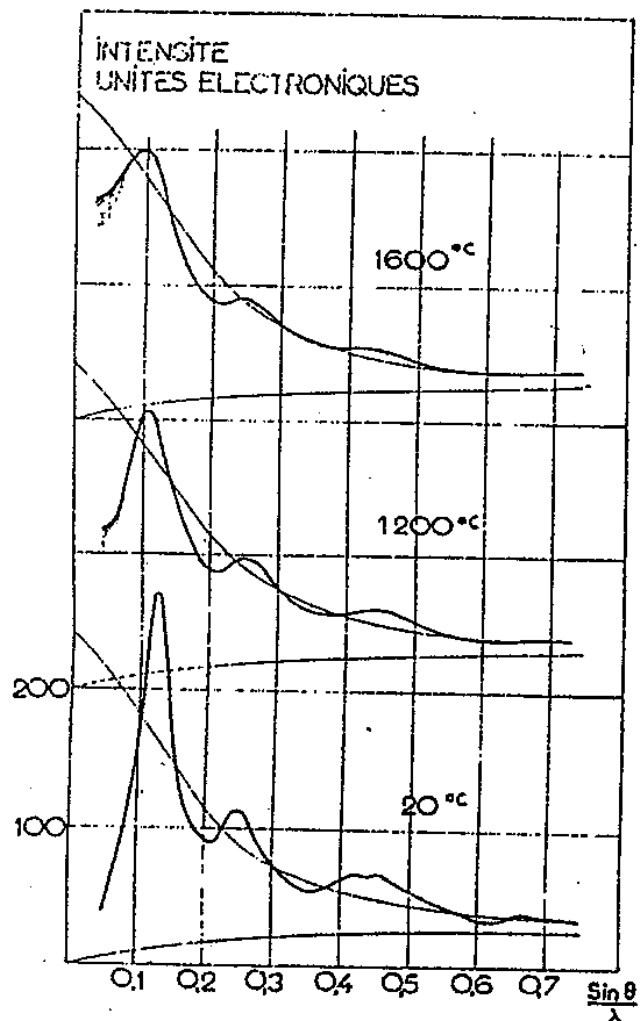


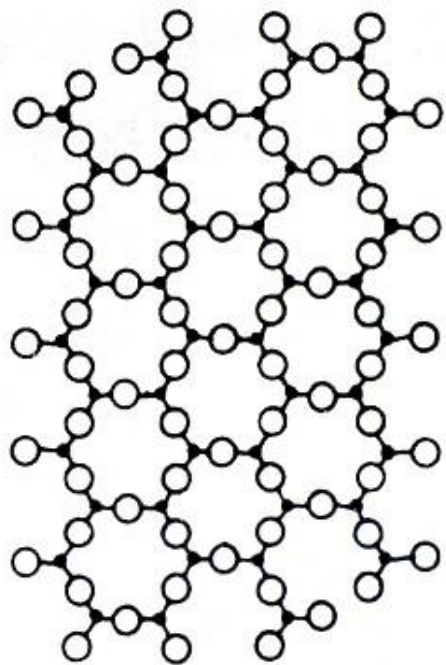
Fonction de distribution radiale



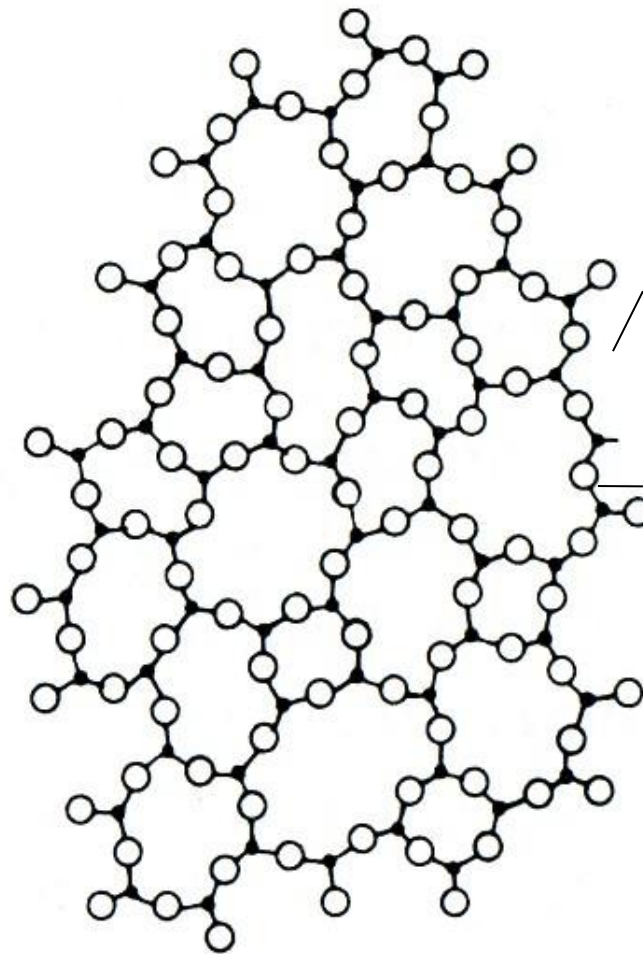
Spectre de diffraction des rayons X de B₂O₃

Fonction de distribution radiale





(a)

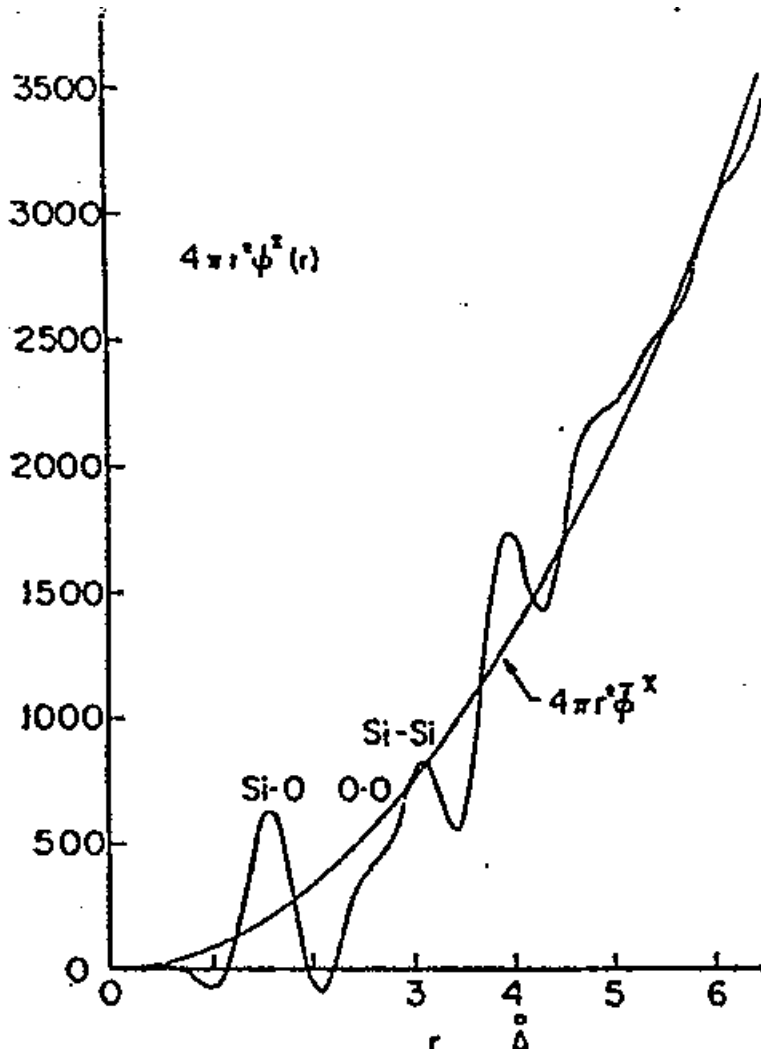


(b)

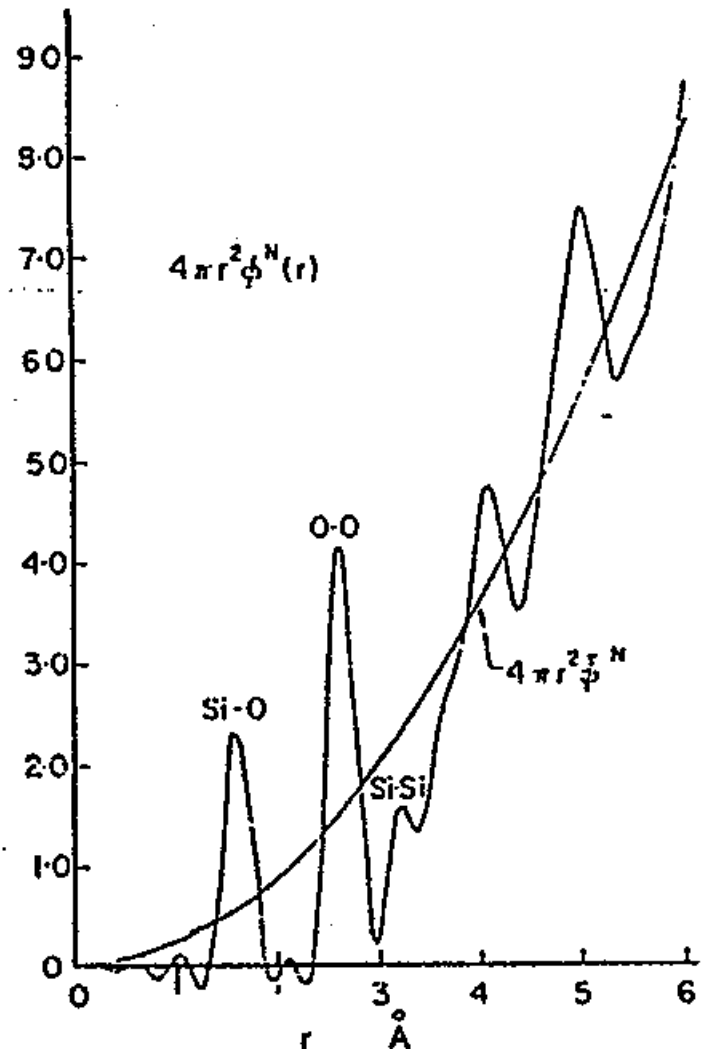
d_{O-O}

d_{B-O}

silice vitreuse



Diffusion de Rayons X



Diffusion de neutrons

Etude de la structure des verres

•méthodes spectroscopiques :

- **Infra-Rouge** : vibrations dépendent de: - masse des atomes
- forces interatomiques
- géométrie des arrangements

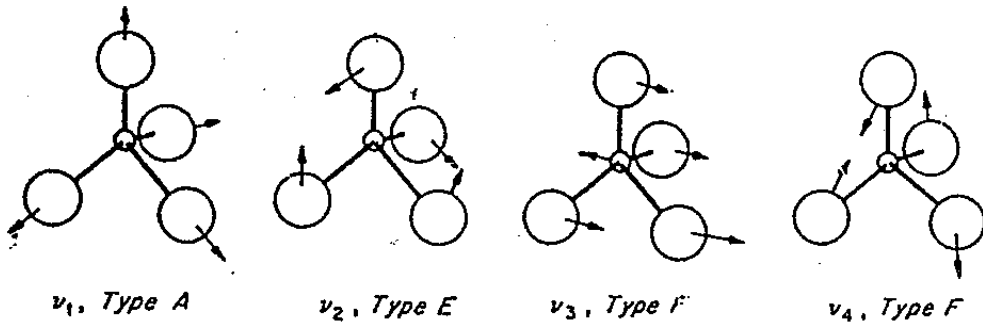
Renseignements: - Coordinence
- Présence d'eau
- Evaluation des transferts de chaleur

- **Raman** : lumière \rightarrow E \rightarrow vibration des électrons \rightarrow lumière (*diffusion Raleigh*)

Si interactions entre électrons et vibrations de molécule, l'énergie des photons diffusés augmente ou diminue: *effet Raman*. Le décalage est proportionnel à l'énergie des modes de vibration.

Avantages du Raman: - pics bien définis en nombre limité
- spectres f(composition)
- basses fréquences plus faciles
- peu sensibles aux contaminations de surface, à la présence d'eau
- échantillons massifs
- mesures à hautes températures aisées

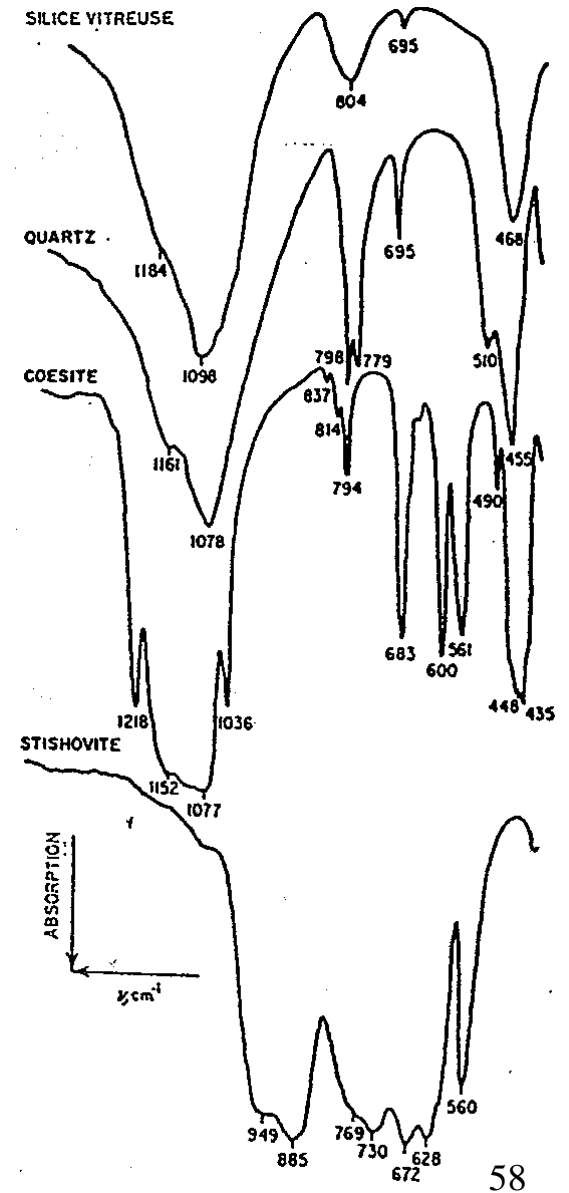
Spectroscopie IR



Quartz et coesite $N_c = 4$

→ silice vitreuse $N_c = 4$

Stishovite $N_c = 6$



•méthodes spectroscopiques :

•Infra-Rouge

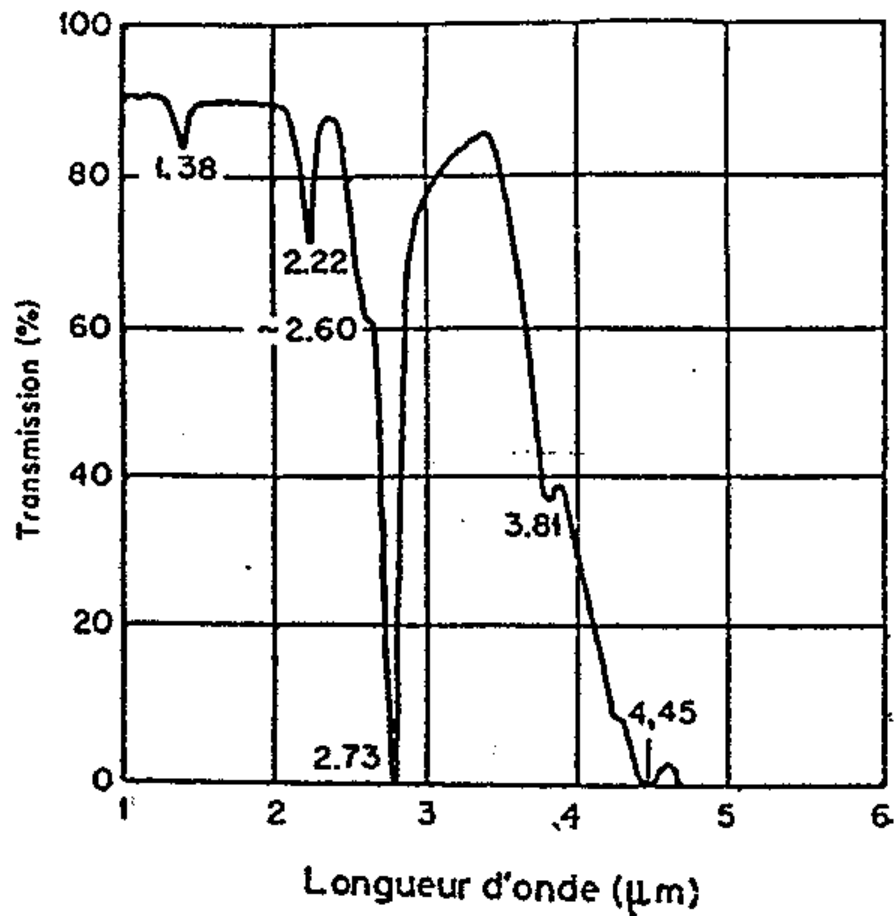
Tableau 5-1. — DOMAINES DE FRÉQUENCE CARACTÉRISTIQUES DES GROUPEMENTS COORDINÉS DANS LES VERRES D'OXYDES. D'APRÈS (138).

Cation X	Domaines caractéristiques (cm ⁻¹)			
	Groupes isolés		Groupes « condensés »	
	XO ₄	XO _n	XO ₄	XO _n
Si	1050 – 800	?	1200 – 1000	950 – 900
Ge	850 – 680	< 500?	900 et moins	700 et moins
Ti	800 – 690	< 500?	?	600 – 500
Al	800 – 650	500 – 400	870 – 700	650 et moins
Fe ^{III}	650 – 550	400 – 300	700 – 550	550 – 400
Cr ^{III}		450 – 300		650 et moins
Ga	700 – 570	~ 400	750 – 600	600 – 500
Zn	500 – 450		600 – 400	
Mg	600 – 500			480 et moins
Fe ^{II}	~ 450			~ 320
Mn ^{II}	~ 450			~ 320
Li	500 – 400	< 300?	600 – 400	< 300?

•méthodes spectroscopiques :

•Infra-Rouge

Dosage de l'eau dans les verres

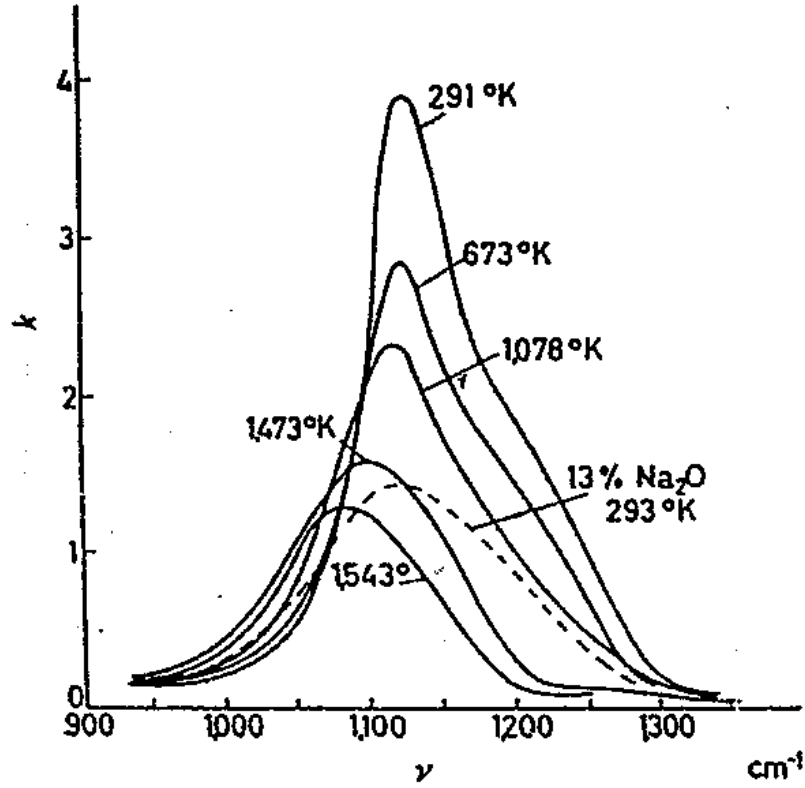


H₂O: 2,7 – 4,5 microns

Bandes d'absorption IR dues à la présence d'eau
dans un verre 70 SiO₂ 30 Na₂O

•méthodes spectroscopiques :

•Infra-Rouge



Evolution du spectre IR de la silice vitreuse en fonction de la température

Etude de la structure des verres

•méthodes spectroscopiques :

- **Infra-Rouge** : vibrations dépendent de:
 - masse des atomes
 - forces interatomiques
 - géométrie des arrangements

Renseignements:

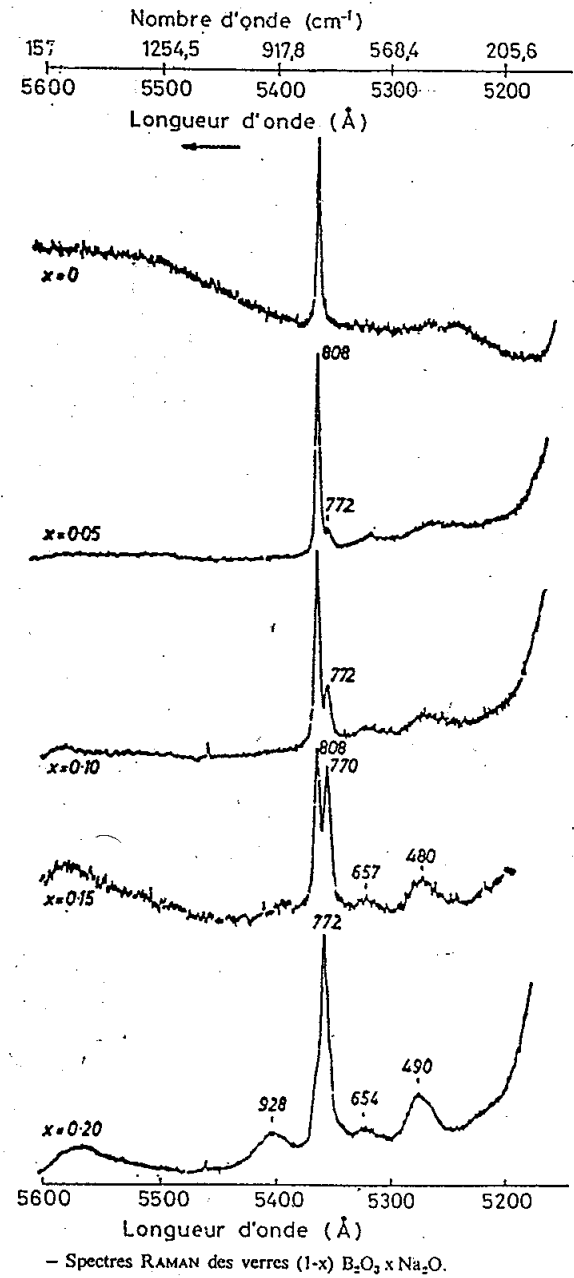
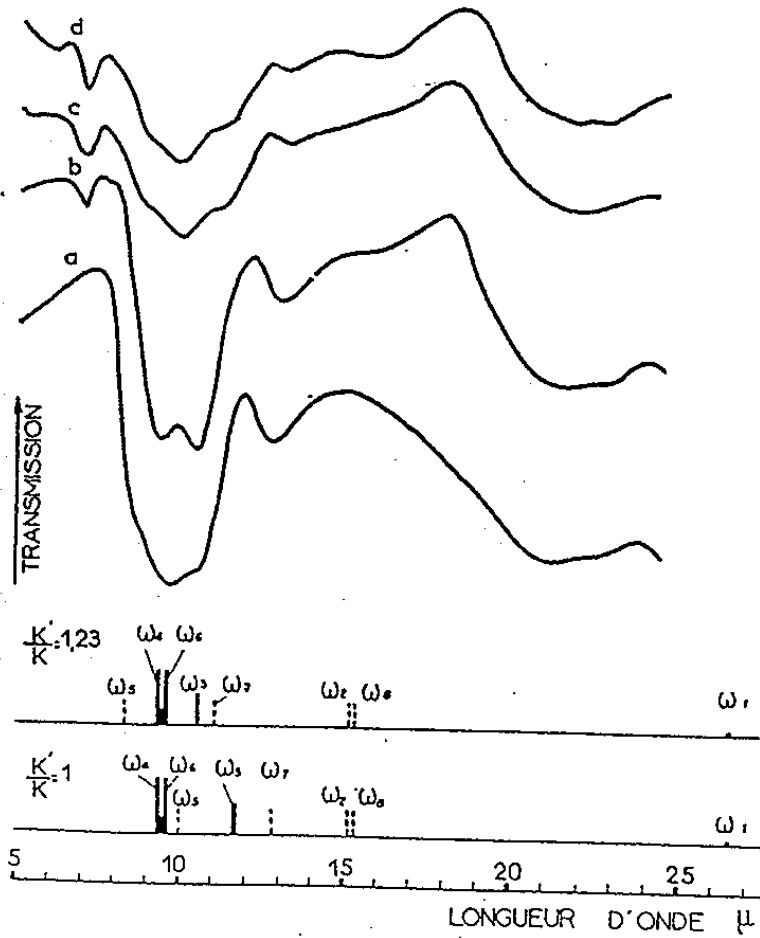
- Coordinence
- Présence d'eau
- Evaluation des transferts de chaleur

- **Raman** : lumière \rightarrow E \rightarrow vibration des électrons \rightarrow lumière (*diffusion Raleigh*)
Si interactions entre électrons et vibrations de molécule, l'énergie des photons diffusés augmente ou diminue: *effet Raman*. Le décalage est proportionnel à l'énergie des modes de vibration.

Avantages du Raman:

- pics bien définis en nombre limité
- spectres f(composition)
- basses fréquences plus faciles
- peu sensibles aux contaminations de surface, à la présence d'eau
- échantillons massifs
- mesures à hautes températures aisées

- **Infra-Rouge et Raman :**



Etude de la structure des verres

•méthodes spectroscopiques :

- **Infra-Rouge et Raman** : vibrations caractéristiques des liaisons
exemple : stretching Si–O–Si à 1100 cm^{-1}
- **RMN** : transitions entre niveaux d'E du moment magnétique du noyau en présence d'un H extérieur
la position et la forme des raies de résonance sont affectées par
 - la concentration en atomes excités,
 - la nature des atomes voisins
 - la structure des couches électroniques.

^{29}Si ^{27}Al

exemple : on distingue les Si entourés de 1, 2, 3 ou 4 oxygènes pontants

Noyau	Abondance naturelle %	Fréquence de Larmor MHz (pour 10^4 Gauss)	Moment magnétique (en magnétons nucléaires)	Spin (en unités \hbar)	Moment électrique quadrupolaire (10^{-24} cm^2)
^1H	99,9844	42,577	2,7927	1/2	–
^7Li	92,57	16,547	3,2560	3/2	$-4,2 \times 10^{-2}$
^9Be	100	5,983	-1,7740	3/2	$2,0 \times 10^{-2}$
^{11}B	81,17	13,660	2,6880	3/2	$3,55 \times 10^{-2}$
^{19}F	100	40,055	2,6273	1/2	–
^{23}Na	100	11,262	2,2161	3/2	0,1
^{27}Al	100	11,094	3,6385	5/2	0,149
^{29}Si	4,70	8,460	-0,55477	1/2	–
^{31}P	100	17,235	1,1305	1/2	–
^{45}Sc	100	10,343	4,7491	1/2	–
^{51}V	~100	11,193	5,1392	7/2	0,3
^{73}Ge	7,61	1,485	-0,8768	9/2	-0,2
^{75}As	100	7,292	1,4349	3/2	0,3
^{111}Cd	12,86	9,028	-0,5922	1/2	–
^{113}Cd	12,34	9,444	-0,6195	1/2	–
^{125}Te	7,03	13,45	-0,8824	1/2	–
^{133}Cs	100	5,585	2,5642	7/2	<0,3
^{205}Tl	70,48	24,57	1,614	1/2	–
^{207}Pb	21,11	8,899	0,5837	1/2	–

• méthodes spectroscopiques :

• Absorption optique des ions des métaux de transition

• *Principe*: couches 3d incomplètes (ions $Ti^{3+} \rightarrow Cu^{2+}$). Les écarts entre les niveaux d'E des orbitales d dépendent du champ de ligands (\rightarrow coordinence)

Absorption de la lumière pour des λ bien déterminées (visible – IR proche)

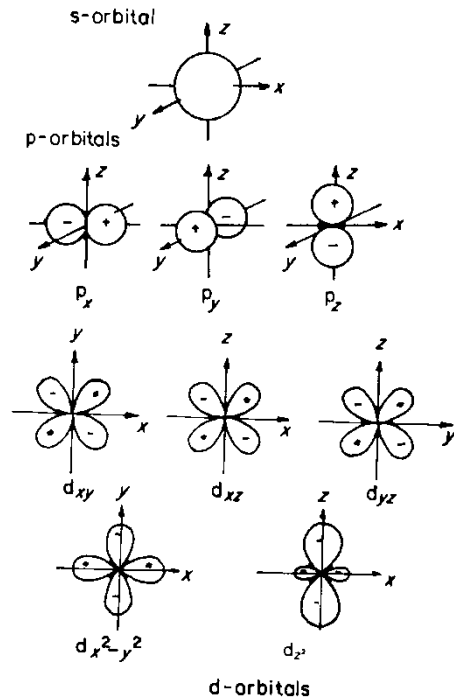


Tableau 5-3. — COORDINENCE DES IONS DES METAUX DE TRANSITION DÉTERMINÉE PAR LA THÉORIE DU CHAMP DES LIGANDES. D'APRÈS UNE COMPILATION DANS (137).

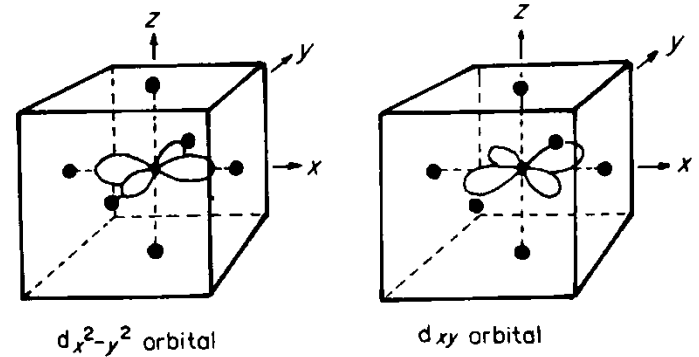
Configuration électronique	Ion	Type de verre	Nombre de Coordinence NC	Couleur du verre
$3d^1$	Ti^{3+} V^{3+}	phosphates, borosilicates silicates	6 6	violet-brun bleu
$3d^2$	V^{3+}	silicates, borates, phosphates, burophosphates	6	vert
$3d^3$	Cr^{3+} V^{2+}	silicates, borates, aluminophospha- tes silicates, aluminophosphates	6 6	vert clair
$3d^4$	Mn^{3+}	silicates, borates	6	violet
$3d^5$	Mn^{2+} Fe^{2+}	silicates silicates, borates	4 ou 6 4 ou 6	jaune pâle jaune brun
$3d^6$	Fe^{2+}	silicates, borates, aluminophos- phates	4 ou 6	bleu vert
$3d^7$	Co^{2+}	borates riches en alcalins borates pauvres en alcalins silicates	4 6 4	bleu rose bleu
$3d^8$	Ni^{2+}	borates riches en alcalins borates pauvres en alcalins silicates, aluminophosphates	4 6 6	bleu jaune-brun
$3d^9$	Cu^{2+}	silicates, borates, aluminophos- phates	6	bleu

Propriétés optiques

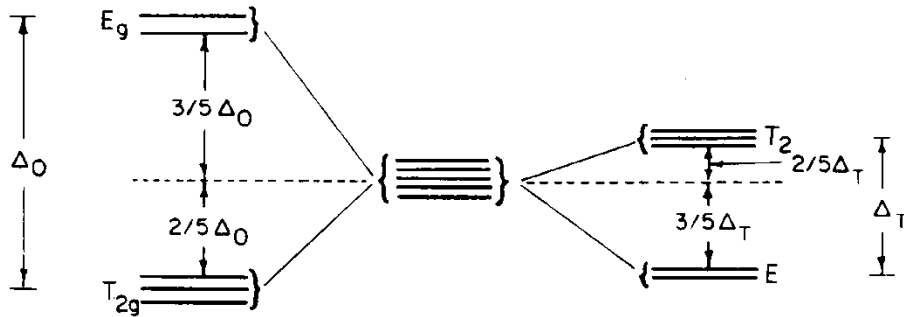
Ti³⁺ libre

Si Ti³⁺ est placé dans un champ électrique
 dans un environnement octaédrique
 dans un environnement tétraédrique

octa + stable

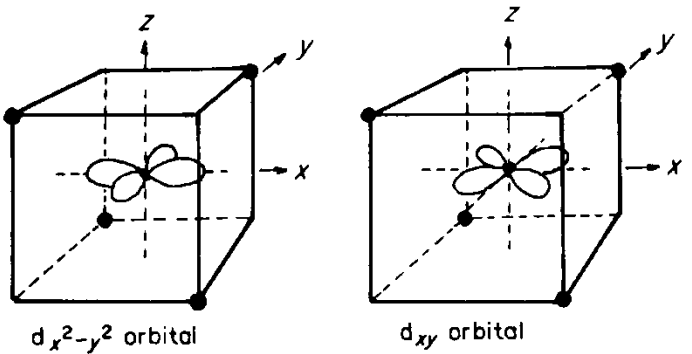


(a)



octa

tetra



+ stable

tetra

•méthodes spectroscopiques :

• Résonance paramagnétique électronique: RPE

•Principe: séparation des niveaux électroniques en présence d'un champ magnétique extérieur

Effet Zeeman $h\nu = g BH$

Renseignements: -impuretés de substitution
 -défauts
 -centres de couleur

Tableau 5-4. — IONS DES MÉTAUX DE TRANSITION ÉTUDIÉS PAR R.P.E. DANS LES VERRES.

Con-figuration	Ion	Verres	g	Site
d^1	Ti ³⁺ Zr ³⁺ V ³⁺	silicates silicates borates, phosphates	1,922– 1,930 ; 1,94 1,89 ; 1,960 1,936 ; 1,976	octaédrique distordu octaédrique distordu, tétragonal
	Cr ³⁺ Mo ³⁺ W ³⁺	silicates, borates borates, phosphates silicates, phosphates	1,98 1,91	tétragonal
d^2	Cr ³⁺ Mo ³⁺	phosphates phosphates	2– 6	rhombique rhombique
d^3	Mn ²⁺	silicates, borates, phosphates chalcogénures	4,3 ; 3,3 ; 2,0	octaédrique, cubique
	Fe ³⁺	silicates phosphates	4 ; 2 6 ; 4,2 4,2 ; 2	distordu tétraédrique octaédrique
d^7	Co ²⁺	fluoroberyllates	4 ; 2	tétraédrique
d^9	Cu ²⁺	silicates, borates, phosphates	~ 2	octaédrique

•méthodes spectroscopiques :

• RPE

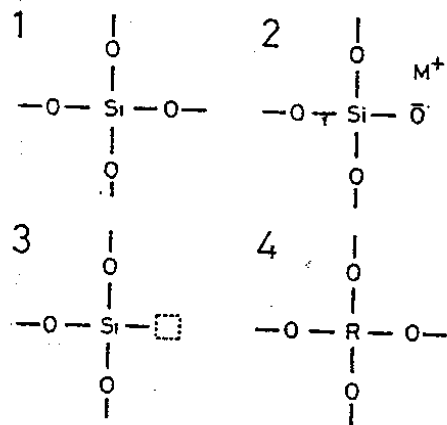


FIG. 74 -- Exemples de défauts ponctuels dans les verres. 1. Réseau de référence 2. Oxygène non pontant 3. Lacune d'oxygène 4. Impureté substitutionnelle.

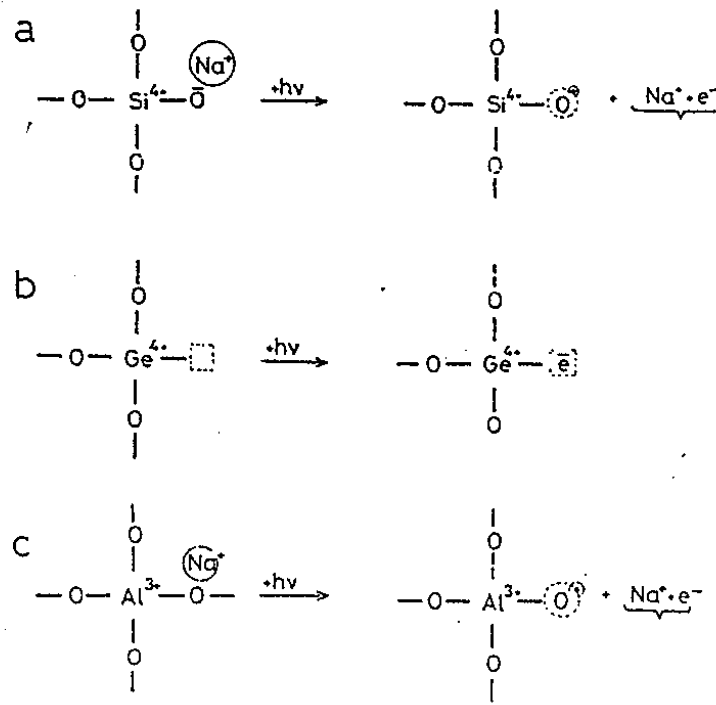


FIG. 75 -- Modification d'un défaut de réseau par irradiation.

•méthodes spectroscopiques :

- Effet Mössbauer

•Principe: Résonance nucléaire dans le domaine des rayons γ

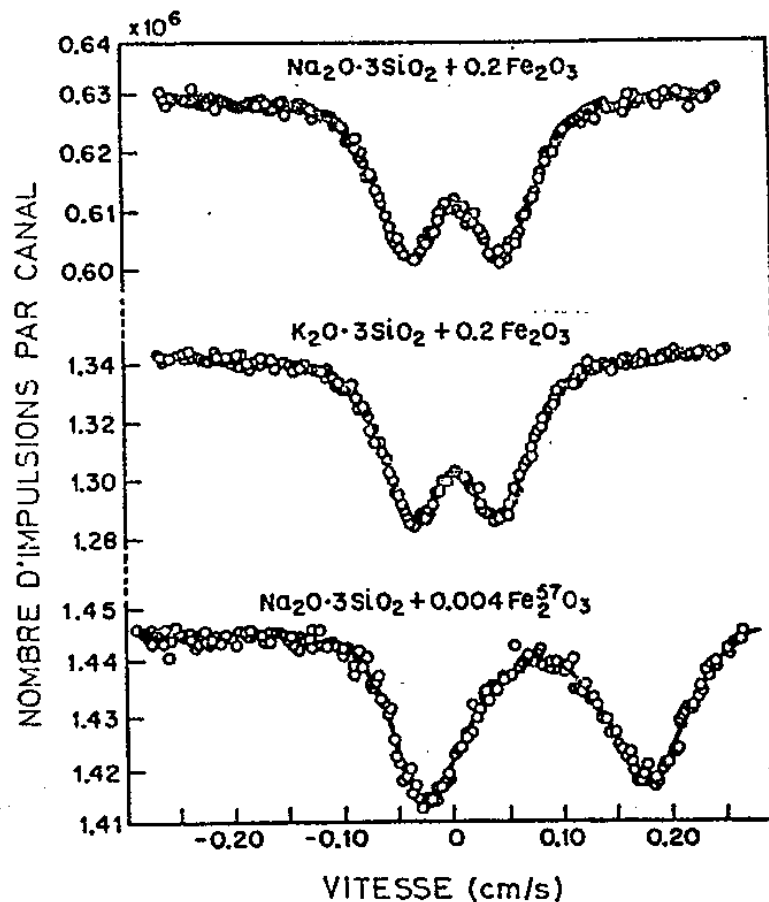
Source du rayonnement : isotope radioactif ^{57}Co

Echantillon contient l'isotope stable ^{57}Fe

Vitesse relative entre la Source et l'Echantillon = 1 cm/s

Effet Doppler

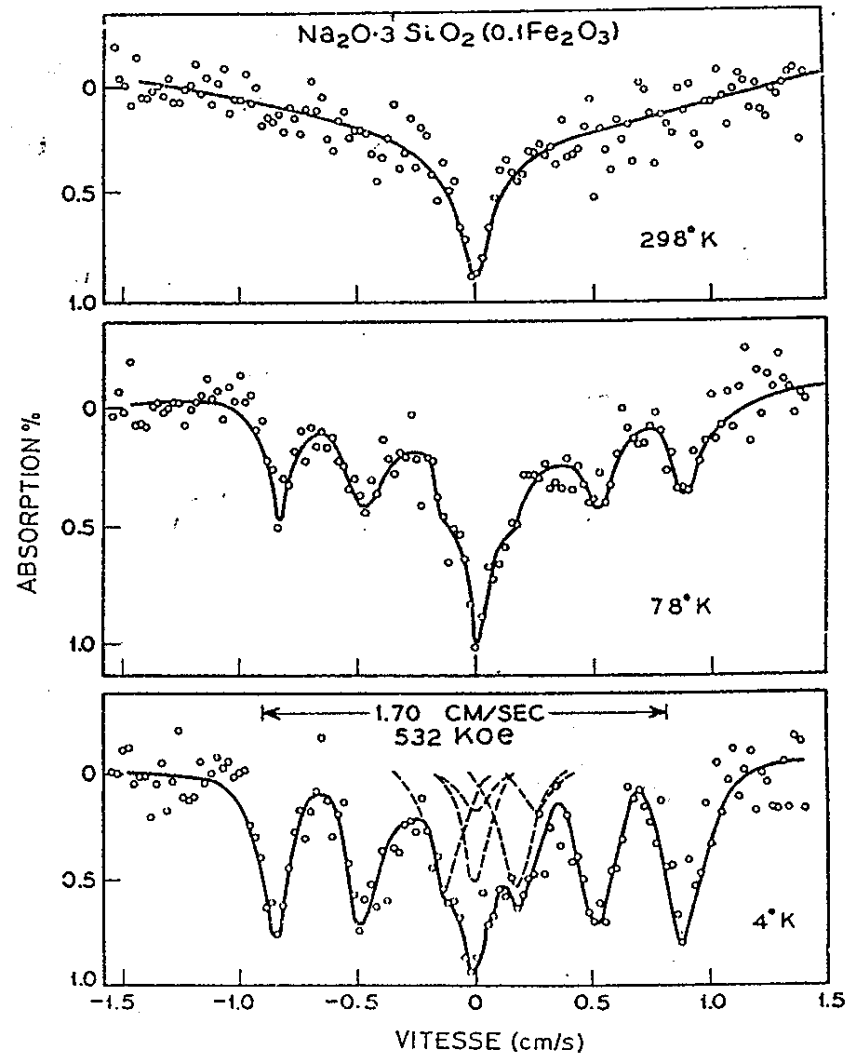
Renseignements: -changements de valence
-liaison chimique
-coordinece



- Spectres Mössbauer (^{57}Fe) pour des verres de silicates alcalins contenant

• méthodes spectroscopiques :

• Effet Mössbauer



- Spectres Mössbauer de 3SiO_2 , Na_2O (0,1 Fe_2O_3) en fonction de la température.

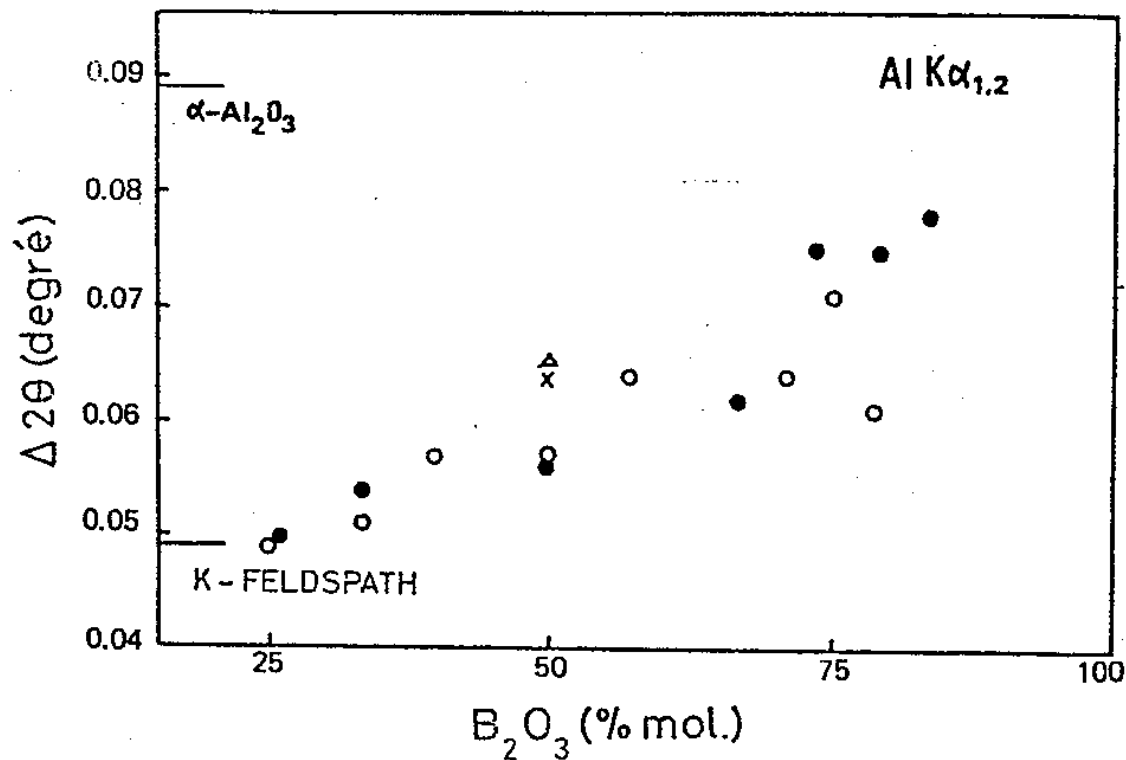
•méthodes spectroscopiques :

• Emission des RX

•Principe: corrélation entre la position du pic d'émission K des RX et la structure

- Renseignements:
- coordinance
 - états d'oxydation
 - longueur des liaisons
 - forces de liaison

Al coordinnce 6



Al coordinnce 4

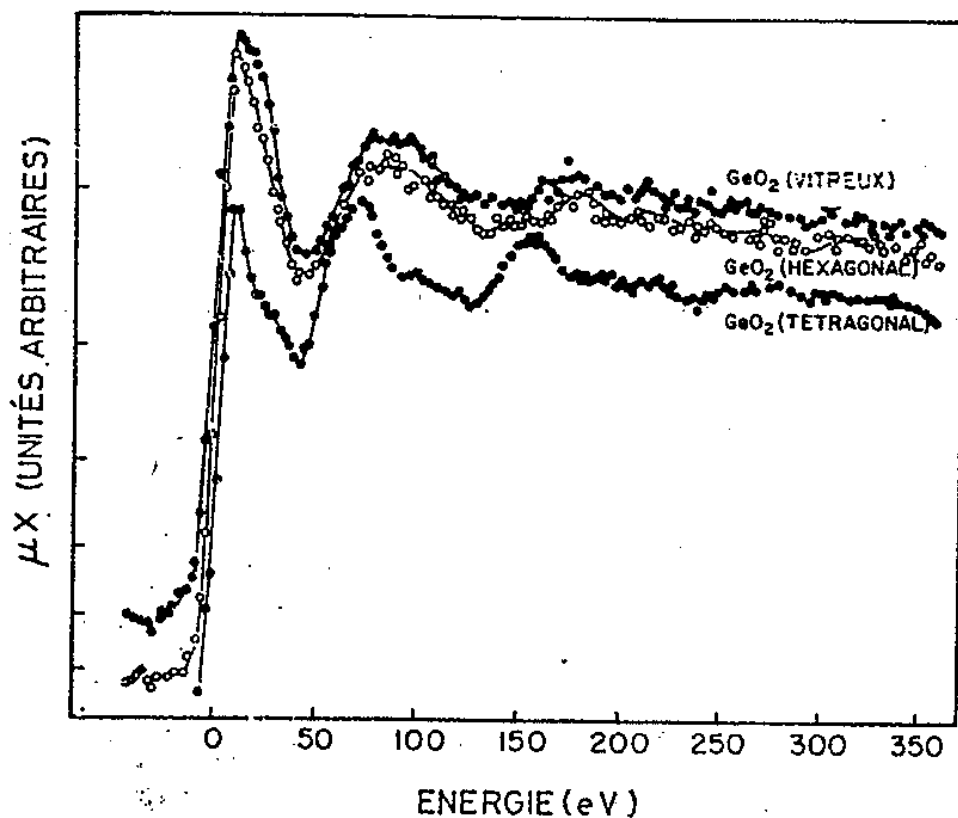
— Déplacement chimique de la raie Al K α dans les verres CaO-B₂O₃-Al₂O₃.

•méthodes spectroscopiques :

• EXAFS : Extended X-ray absorption fine structure

Principe: variations (pour les énergies élevées) du coefficient d'absorption RX dépendent de la diffraction du photoélectron émis par les atomes voisins

Renseignements: -type de liaison
 -nombre de coordinence
 -valence



- Spectres d'absorption X du Ge (EXAFS) dans le GeO₂ vitreux et les variétés cristallines. D'après (176).

Renseignements disponibles:

Distance entre atomes

Nombre d'atomes voisins

Présence d'eau

Evaluation des transferts de chaleur

Interaction entre noyaux identiques et différents

Impuretés de substitution

Défauts

Centres de couleurs

Changement de valence

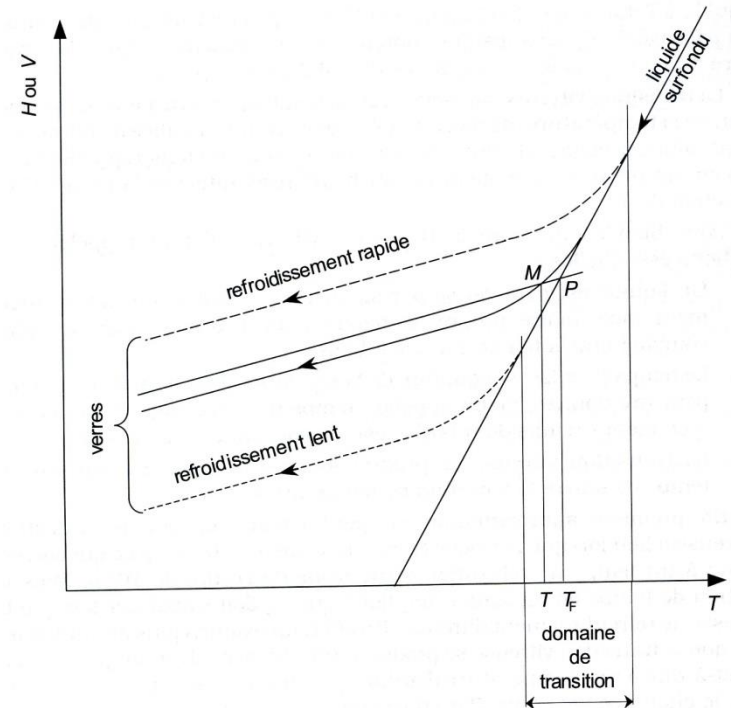
Liaison chimique

III. Paramètres caractéristiques des verres

III. 1. Propriétés physiques

Température de transition vitreuse : T_g

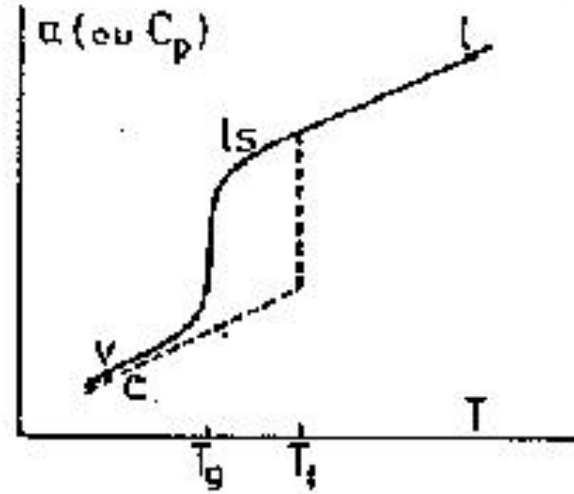
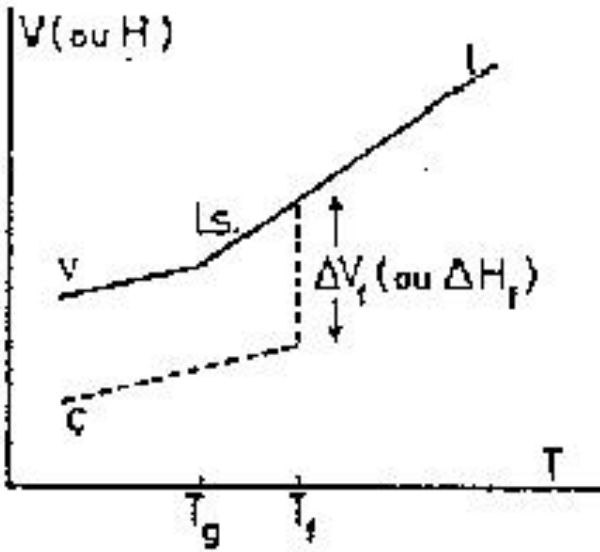
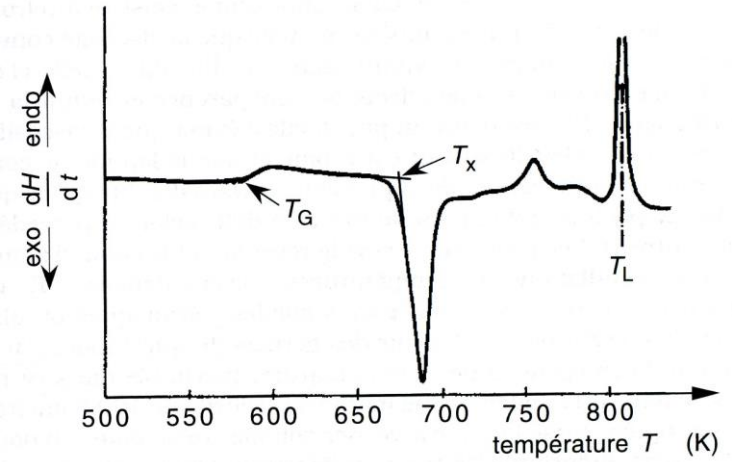
- au T_g , la viscosité est voisine de 10^{13} poise
- la position de T_g n'est pas fixe comme T_f ,
- T_g varie avec la vitesse de refroidissement → intervalle de « transition » ou de « transformation », bornes supérieure et inférieure déterminées par les vitesses de refroidissement les plus élevées et les plus lentes utilisées pour déterminer T_g
- **paramètres influencés** : la masse spécifique, l'indice de réfraction, la permittivité statique, la conductivité thermique



SiO ₂	1500-2000
Verre silico-sodo-calcique	800-820
B ₂ O ₃	470-530
S	244
Se	302-308
Glucose	280-300
Glycérol	180-190
Ethanol	90-96

Température de transition vitreuse : T_g

- mesures :
- dilatométrie
- analyse thermique différentielle
- mesure de la conductivité électrique



Propriétés physiques

Viscosité : η

- les silicates présentent un comportement Newtonien au dessus du T_g , $\rightarrow \sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$
- unité de η : N.s.m⁻² (Pa.s – unité « courante » : 1 poise = 0,1 Pa.s)
- η de l'eau (T ambiante) $\sim 10^{-2}$ poises
- η d'un verre industriel en fusion $\sim 10^2$ poises

Importance de la viscosité

au-dessus du point de fusion : T du bain et durée nécessaire pour obtenir une masse fondue homogène ; qualité obtenue (élimination des bulles de gaz facilitée si η est faible)

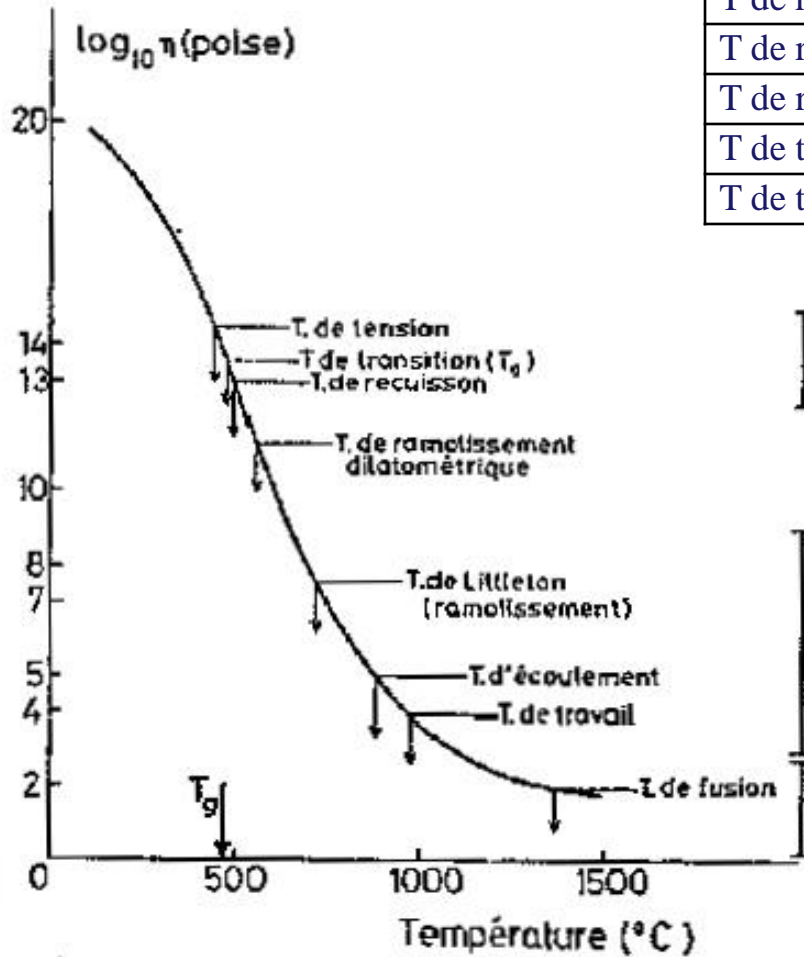
traitements thermiques aux environs de T_g : mise en forme ; recuisson pour éliminer les contraintes mécaniques provenant du refroidissement

utilisation : la T max à laquelle un verre garde ses caractéristiques est le commencement du ramollissement et/ou la dévitrification

Dépendance de la viscosité avec la température

Points caractéristiques (poises)

T de fusion ou T_f	10^2
T de travail	10^4
T ou <i>point d'enfoncement</i>	$10^{4,22}$
T d'écoulement	10^5
T de ramolissement ou <i>Point de Littleton</i>	$10^{7,6}$ ($4,2 \cdot 10^7$)
T de ramolissement dilatométrique	$\sim 10^{11,3}$
T de recuisson	$\sim 10^{13}$
T de transition vitreuse ou T_g	10^{13} à $10^{13,6}$
T de tension	$10^{14,5}$ ($3,2 \cdot 10^{14}$)



RECUISSON 10^{13} à $10^{14,5}$

SOUFFLAGE
COULÉE
MOULAGE
ÉTIRAGE 10^4 à 10^8

FUSION, ET
AFFINAGE 10^2 à 10^4

Viscosité

Viscosité (poise) d'un verre aux différents stades de refroidissement

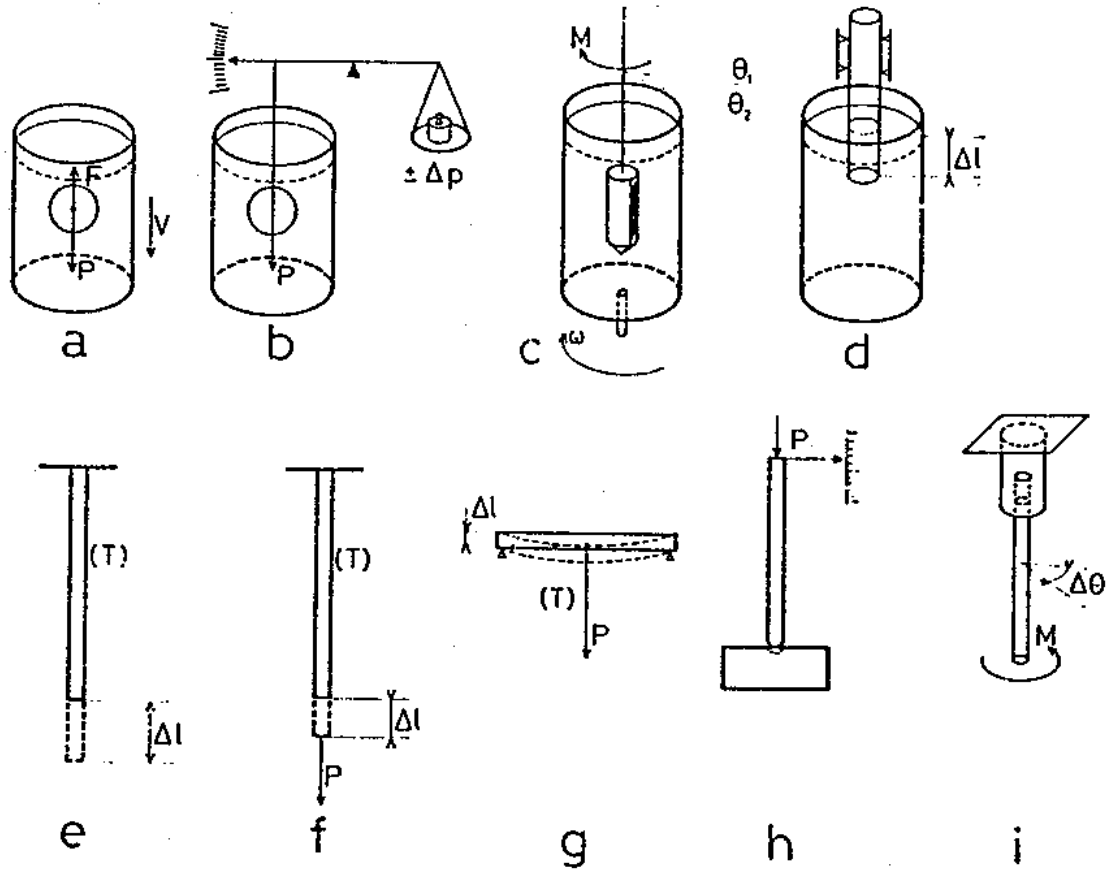
T° de fusion	melting point	10^2
T° de travail	working point	10^4
T° d'enfoncement	sink point	$10^{4.22}$
T° d'écoulement	flow point	10^5
T° de ramollissement	softening point	$10^{7.6}$
T° de recuisson	annealing point	10^{13}
T° de transition	transition point	10^{13} à $10^{13.6}$
T° de tension	strain point	$10^{14.5}$

→ points fixes

Au point de ramollissement, le verre se déforme sous son propre poids.

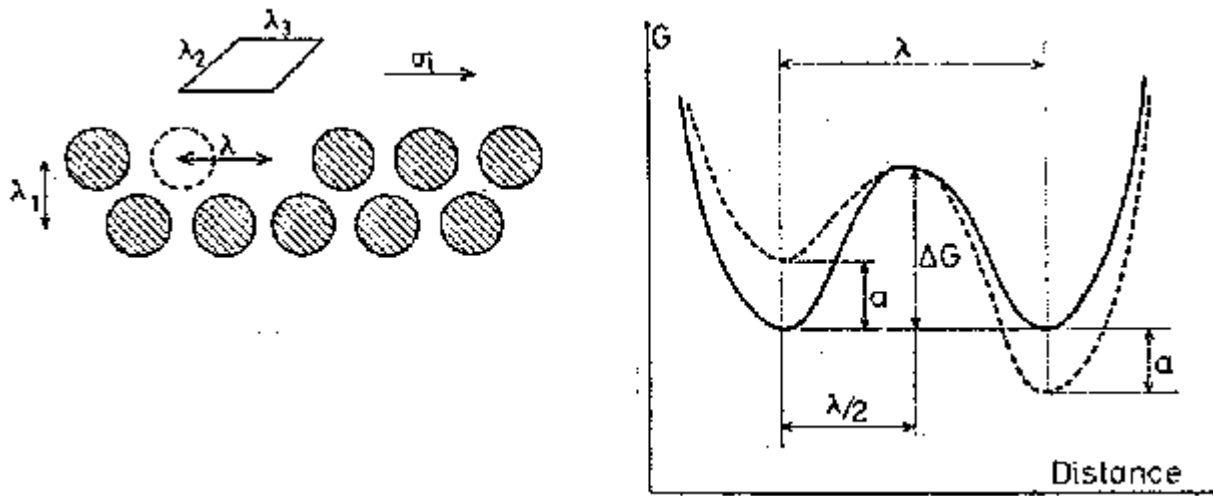
Au point de recuisson, les contraintes peuvent être éliminées

Au point de tension, un verre peut être refroidi rapidement sans induire de contraintes résiduelles



Calculs a priori de la viscosité

- η varie avec la température
- η dépend de la proportion des ions formateurs et modificateurs
- l'écoulement visqueux est un processus thermiquement activé de fréquences de saut



$$\eta = \frac{kT}{\nu W_0} \exp\left(\frac{\Delta G}{kT}\right) = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta G}{kT}\right)$$

Calculs a priori de la viscosité

- η varie avec la température
- η dépend de la proportion des ions formateurs et modificateurs
- l'écoulement visqueux est un processus thermiquement activé de fréquences de saut :

pour qu'une entité s'écoule :

- **probabilité de disposer de l'énergie suffisante** pour effectuer le saut vers un site libre (barrière énergétique G)
- **probabilité qu'il existe un site libre** de taille suffisante pour accueillir la dite entité

$$\eta = \frac{kT}{\nu V_0} \exp\left(\frac{\Delta G}{kT}\right)$$

k : constante de Boltzman

ν : fréquence de saut

V_0 : volume occupé par une entité (molécule ou ion)

$$\rightarrow \log \eta = A' + \frac{B'}{T}$$

pour une composition donnée et un intervalle de température limité

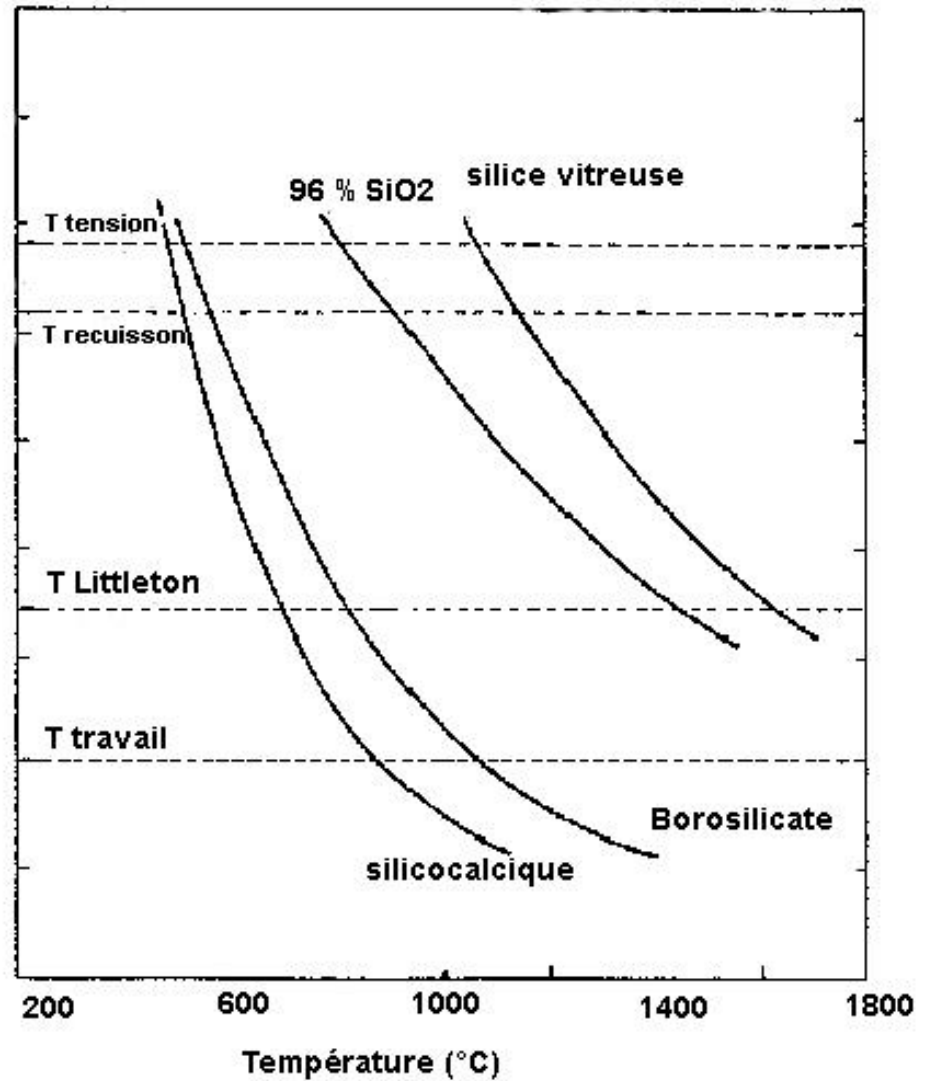
$$\rightarrow \log \eta = A + \frac{B}{(T - T_0)}$$

Vögel-Fulcher-Tamman (T_0 : température de référence , souvent T_g)

- les constantes peuvent être déterminées via :
 - le calcul
 - l'expérience : couples (η, T) (point de transformation, de Littleton, d'enfoncement)
domaine étendu de $\eta \rightarrow$ méthodes différentes

Calculs a priori de la viscosité

$$\log \eta = A + \frac{B}{(T - T_0)}$$



Calculs a priori de la viscosité

pour de faibles variations (2 à 3 % max) : calcul précis possible !

• variation de température pour garder la même viscosité lorsque l'on ajoute 1% d'un oxyde donné (réparti sur l'ensemble de la composition)

• le tableau (J. Simons) est basé sur la composition massique en oxydes :

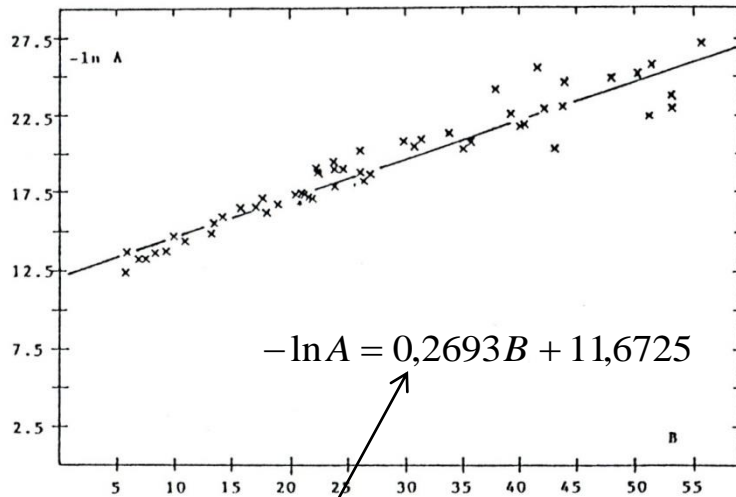
Si 73,02 – Al 1,51 – Na 13,60 – K 0,50 – Ca 10,07 – Mg 1,01 – Ti 0,02 – S 0,25 – Fe 0,02

T approx.	$\log \eta$	Na	K	Li	Ca	Mg	Al	Si
~1450	2	-19	-9	-50	-16	-9	12	20
~1200	3	-16	-7	-45	-10	-3	9	15
~1025	4	-14	-6	-42	-6	0	8	11
~920	5	-12	-5	-39	-3	1	7	9
~820	6	-11	-5	-37	-1	1	6	7
	7,6	-9	-5	-34	1	1	5	5
~650	9	-8	-4	-32	3	1	5	3
~600	11	-7	-4	-30	4	1	4	2
	13	-6	-4	-29	5	1	4	1
~540	13,4	-5	-4	-29	5	1	4	1
	14,5	-5	-4	-28	6	1	4	0

Calculs a priori de la viscosité

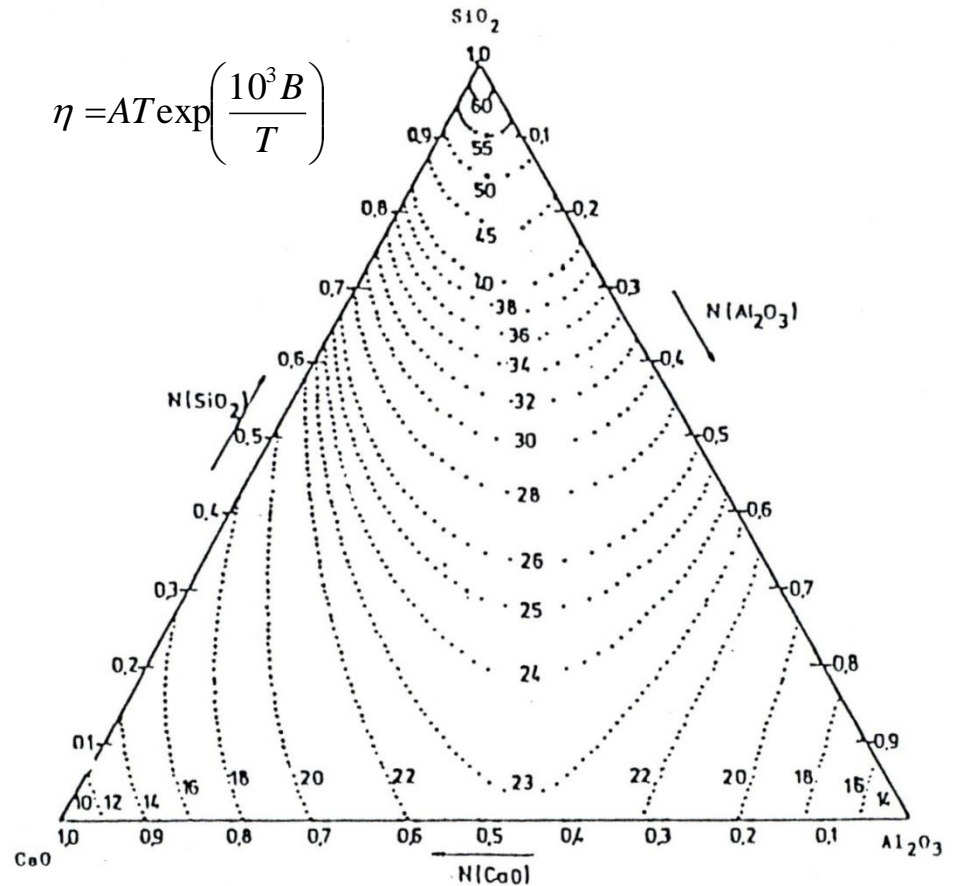
ternaire $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

Origine : G. Urbain (laitiers de hauts fourneaux, éruptions volcaniques, phases liquides dans les céramiques)



la relation $A = f(B)$ est spécifique de l'ion formateur : ici Si^{4+} (\neq pour B^{3+} ou pour P^{5+})

$$\eta = AT \exp\left(\frac{10^3 B}{T}\right)$$

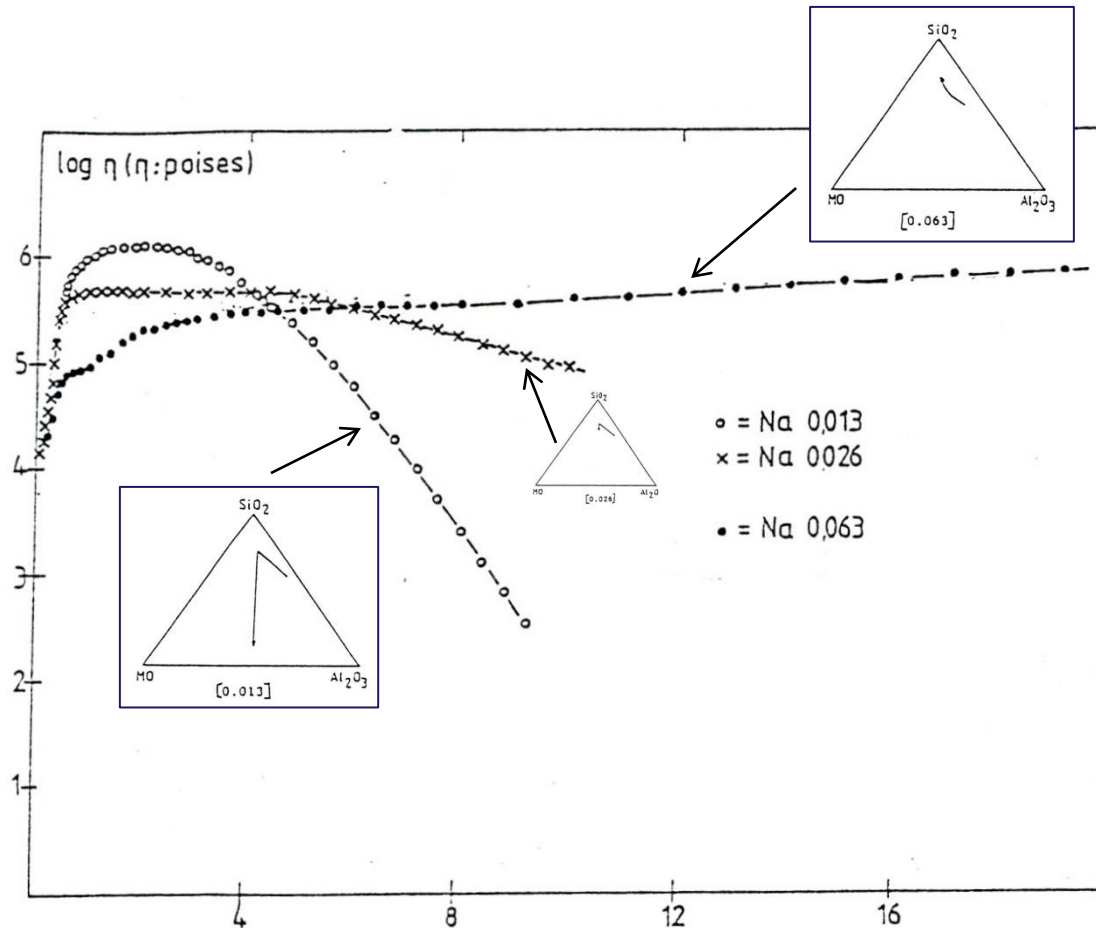


Calculs a priori de la viscosité

diagrammes iso-B disponibles pour l'ajout de Na, K, ...

Application : « trajectoires » des compositions des phases vitreuses

exemple : courbes viscosité – durée du frittage en céramique traditionnelle
(kaolin avec ajouts d'albite – taux de Na exprimés en fraction atomique)



Propriétés physiques

Masse volumique (densité)

- verres de silice : $\rho \sim 2,20$ à $2,22$ g/cm³
- silices cristallines : $2,65$ (quartz) – $2,32$ (cristobalite)
→ structure désordonnée → empilement moins compact des atomes

volume de SiO₂ → volume des ions O²⁻ → volume de verre contenant une mole d'ions O²⁻ :

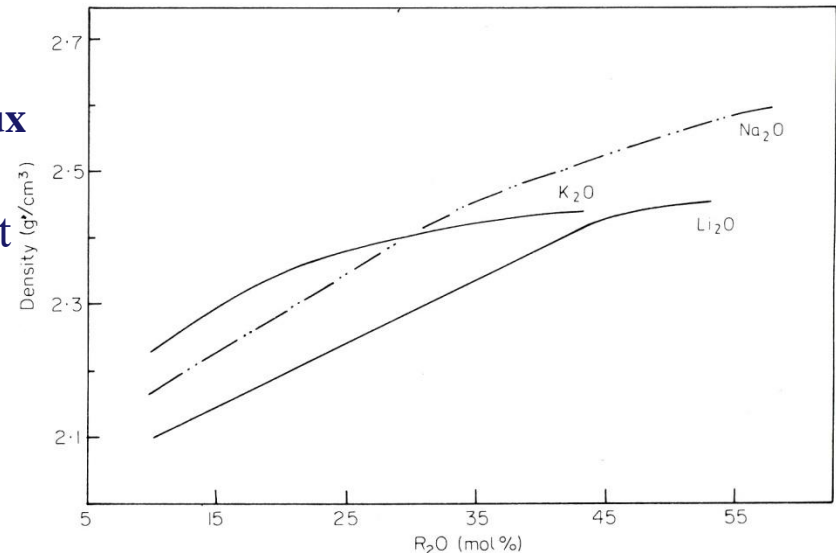
$$V^{R_m O_n} = \frac{M}{n\rho} \quad n : \text{nombre d'oxygène dans l'oxyde, } \rightarrow 13,6 \text{ cm}^3 \text{ pour SiO}_2$$

Les tétraèdres [SiO₄] sont joints les uns aux autres par leurs sommets → espaces vides
(idem pour B₂O₃ : → triangles [BO₃])

si un oxyde alcalin est introduit dans le réseau vitreux

- ion oxygène supplémentaire dans l'empilement
- cation en site interstitiel.
- « remplissage », → densité ↑

+ approches semi-empiriques $\rho = \rho_0 + \sum \rho_i p_i$



CALCUL A PARTIR DE LA COMPOSITION.

L'approche la plus simple est celle de Sasek et Ledererova qui disent que la densité des verres silico-sodo-calciques peut se calculer à partir de la relation (1):

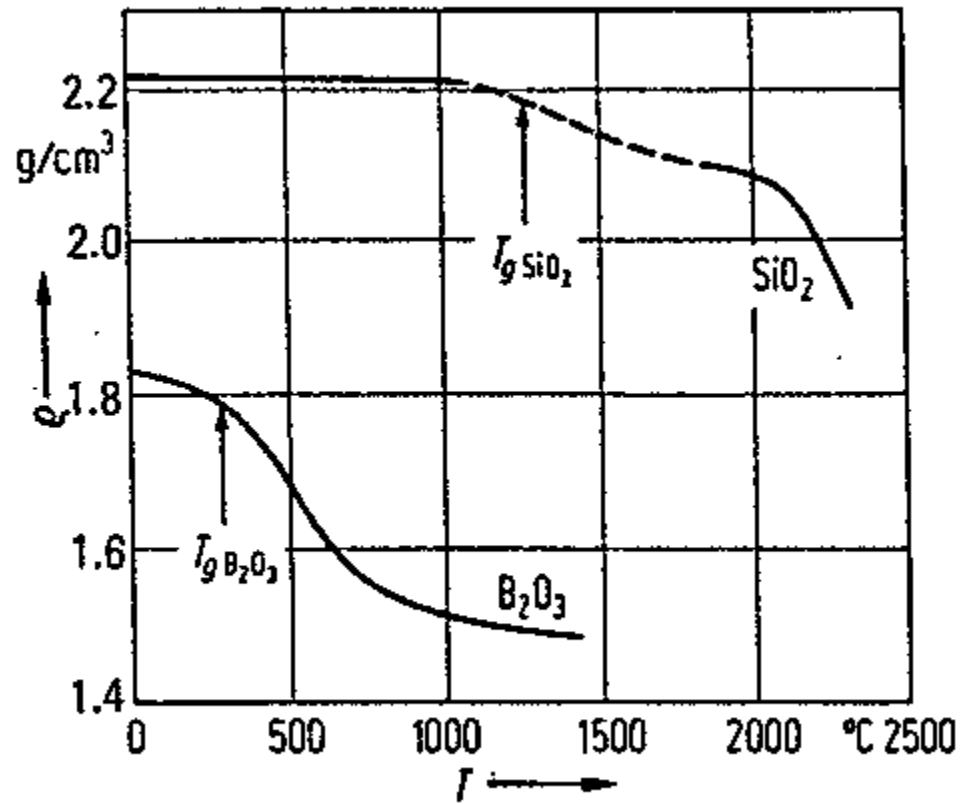
$$\rho = \rho_0 + \sum \rho_i p_i \quad (1)$$

dans laquelle ρ_0 représente une valeur constante et les facteurs p_i sont propres à chaque composant p_i (exprimé en pourcentage en poids) excepté le SiO_2 . Ces valeurs sont reprises dans le tableau 2.8.

Sasek et Ledererova $\rho = \rho_0 + \sum \rho_i p_i$ (% en poids)

Huggins et Sun $1/\rho = (1/100) \sum \rho_i p_i$ (% en poids) $N_{\text{Si}} = x_{\text{Si}} / \sum x_i n_i$ (% mole)
avec n_i le nombre d'oxygènes.

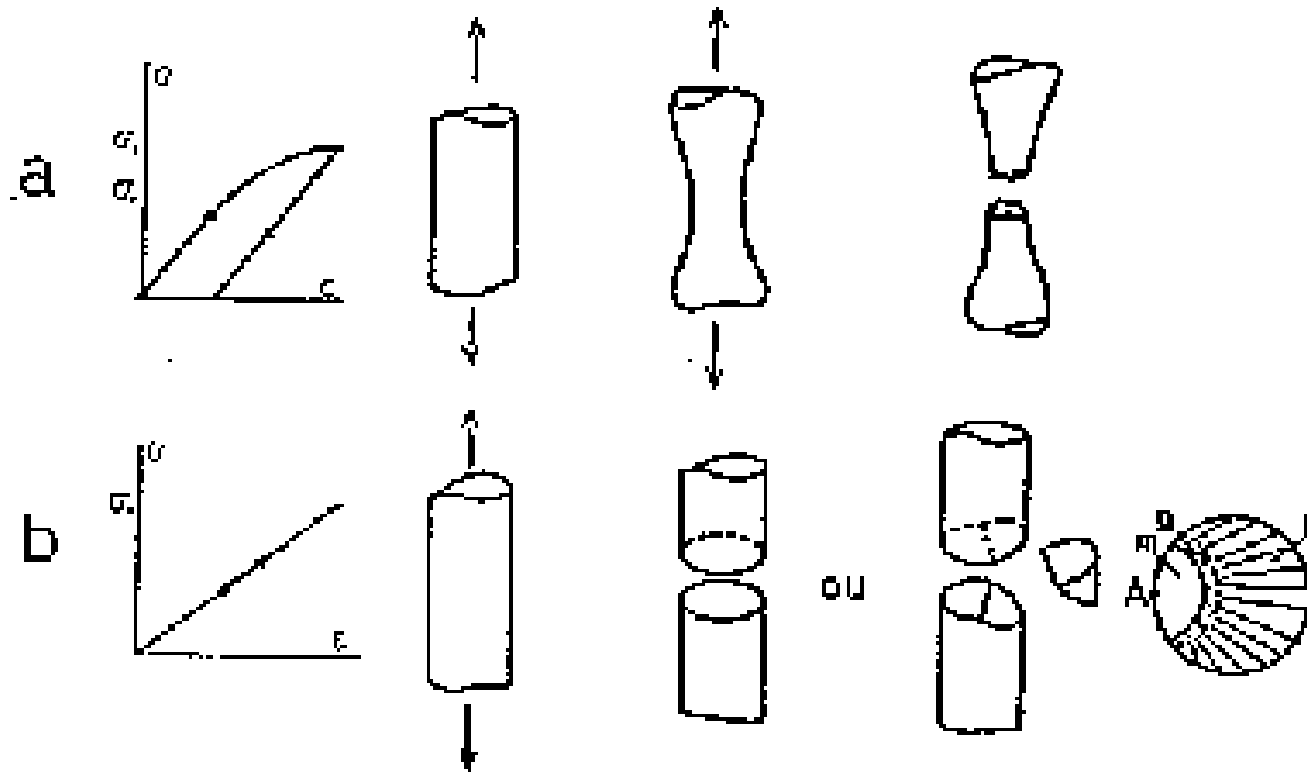
Appen $\rho = \sum M_i p_i / \sum \mu_i p_i$ (% en mole)



Dépendance de la densité des verres SiO₂ et B₂O₃ avec la température.

Propriétés mécaniques

Comportement fragile → rupture dans le domaine élastique



III. 2. Propriétés mécaniques

Propriétés élastiques (E , ν)

loi de Hooke et rupture fragile (T_{amb})

$E \sim 150 \text{ GPa max} - \nu \sim 0,2 \text{ à } 0,3 \checkmark$

composition

$E \uparrow$ si la structure du verre est plus rigide \rightarrow si [oxydes alcalins] $\uparrow \rightarrow E \downarrow$

fibres pour composites plastiques \rightarrow verres à E élevé \rightarrow contenant des oxydes à force ionique élevée
(BeO, MgO, Al₂O₃)

température

- E et $G \downarrow$ avec T car les forces de liaison \downarrow (+ pour $T > T_g$)
- calcul de ν à partir de E et G : $\nu \uparrow$ avec T (sauf silice vitreuse)

$$E = 2(1 + \nu)G$$

calcul de E à partir de la composition

- méthodes en général empiriques

comportement fragile

- similaire aux céramiques (rupture fragile à température ambiante) $\rightarrow \sigma_F, K_{IC}$
- méthodes de mesure identiques à celles des céramiques

- SiO₂ $\sim 100 \text{ MPa}$ (100 fois plus faibles que les valeurs théoriques calculées)
- verres silicosodocalciques industriels $\sim 30 \text{ MPa}$
- $K_{IC} \sim 0,7 \text{ à } 1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$

III. 2. Propriétés mécaniques

Module d'élasticité:

Silice vitreuse

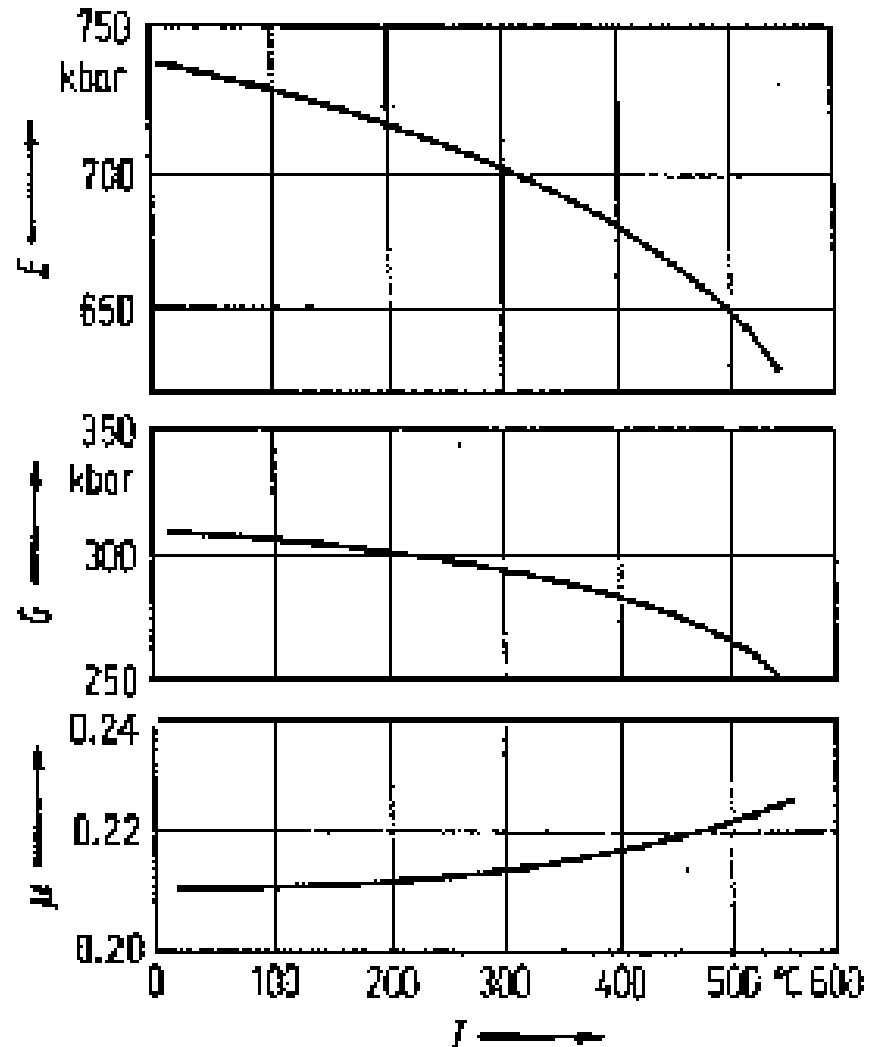
$$E = 72 \text{ GPa} \quad \nu = 0.17$$

Verre silico-sodo-calcique

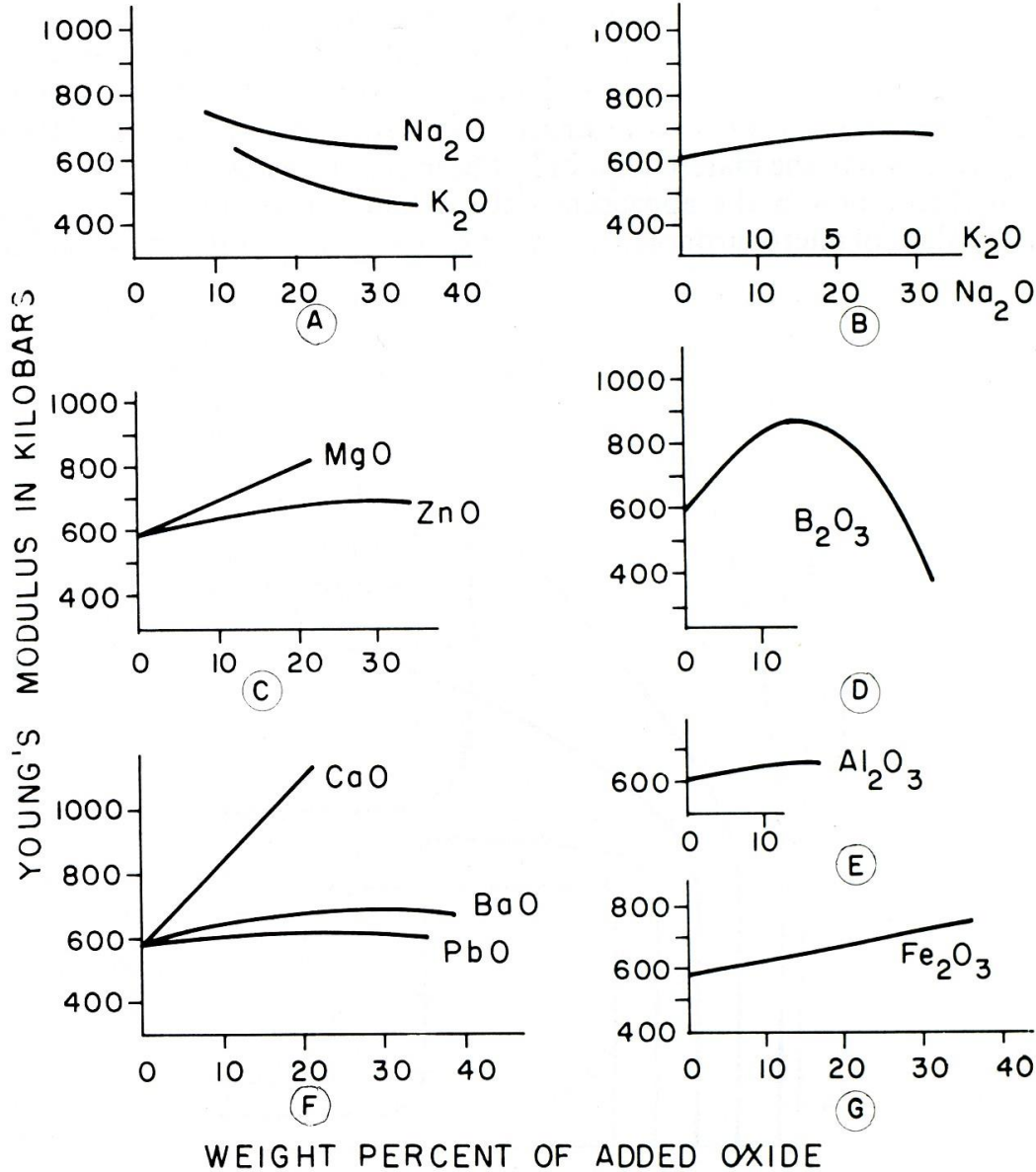
$$E = 72 \text{ GPa} \quad \nu = 0.22$$

Verre à haut module

$$E = 137 \text{ GPa} \quad \nu = 0.27$$



III. 2. Propriétés mécaniques

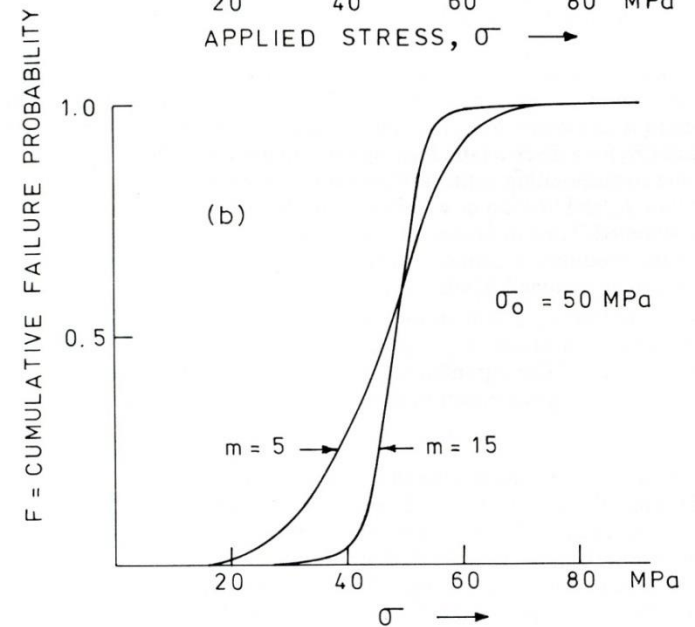
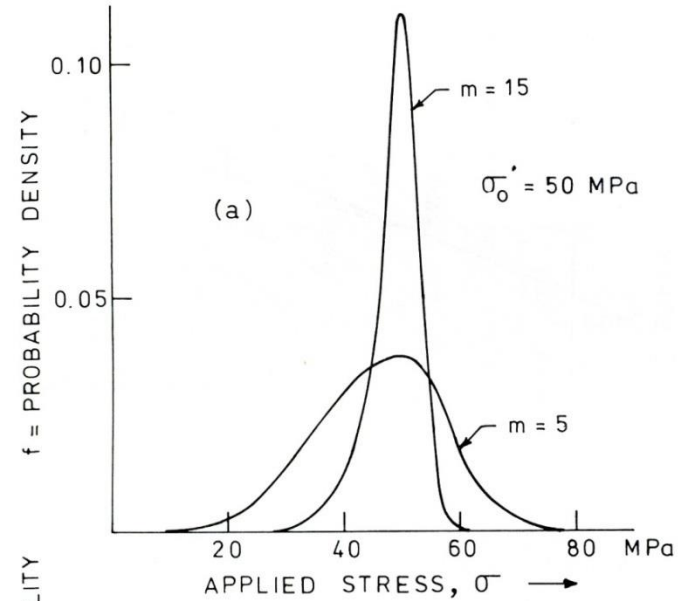


E dépend de la composition

Modèles théoriques pour calculer E à partir de la composition

III. 2. Propriétés mécaniques

Résistance à la rupture



III. 2. Propriétés mécaniques

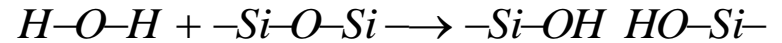
Verre	Energie de surface de fracture ($\mu\text{N/m}$)			Tenacité K_{Ic} ($\text{MN m}^{-3/2}$)		
	pour 77 °K	196 °K	300 °K	pour 77 °K	196 °K	300 °K
SiO ₂	4,56	4,83	4,37	0,811	0,839	0,794
96 % SiO ₂	4,17	4,60	3,96	0,741	0,779	0,722
Aluminosilicate	5,21	—	4,65	0,963	—	0,910
Borosilicate	4,70	—	4,63	0,774	—	0,768
Silico-sodo- calcique	4,55	4,48	3,87	0,820	0,812	0,754
Silicate alcalin	4,11	—	3,52	0,734	—	0,680

Propriétés mécaniques

Propriétés élastiques

environnement – fatigue statique

- ↑ si l'atmosphère contient de la vapeur d'eau
- ↓ dans le vide ou en atmosphère desséchée.
- corrosion sous contrainte : absorption d'humidité ambiante et réaction d'hydrolyse



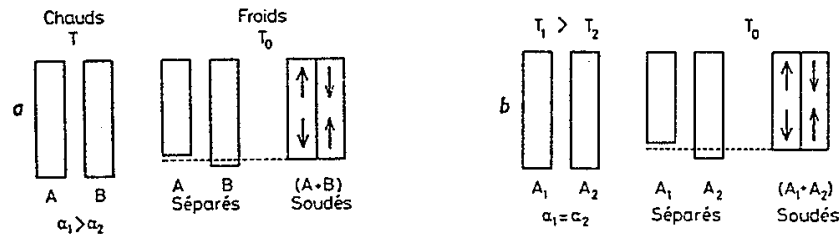
renforcement du verre

- principe : contraintes mécaniques σ si l'on empêche le corps de s'allonger sous l'effet de T

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha \Delta T = \frac{\sigma}{E}$$

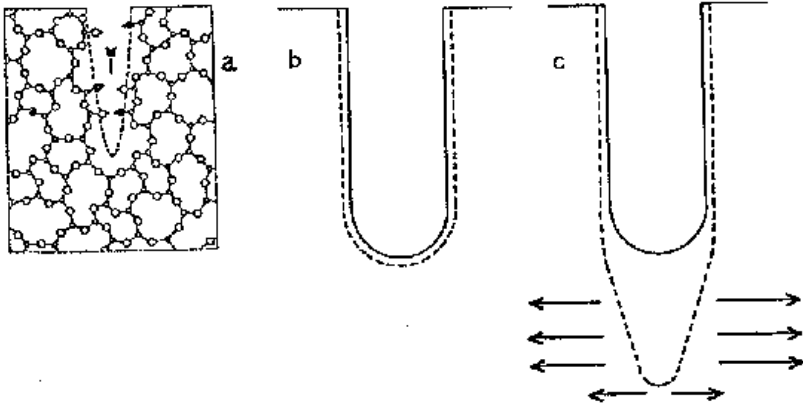
→ échauffement, → $\sigma_{\text{compression}}$
 → refroidissement → σ_{traction}

- A et B libres à $T_{\text{élevée}}$ avec $\alpha_A > \alpha_B \rightarrow$ A se raccourcira + que B
- si A et B sont soudés à $T_{\text{élevée}} \rightarrow$ au refroidissement A est empêché par B
 → A sera en extension et mettra B en compression.
- idem, si deux solides soudés l'un à l'autre de nature identique A_1 et A_2 sont portés à des températures différentes $T_1 > T_2$ et refroidis, A_1 mettra A_2 en compression et sera lui-même en extension.

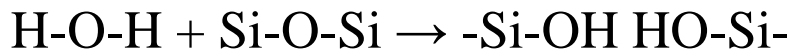


III. 2. Propriétés mécaniques

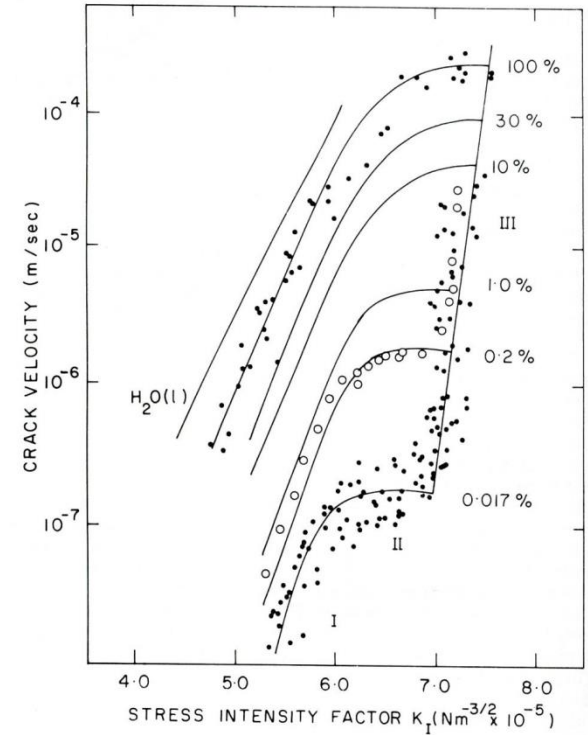
Résistance à la corrosion - Fatigue statique



Fissure induite par l'eau dans le verre de silice



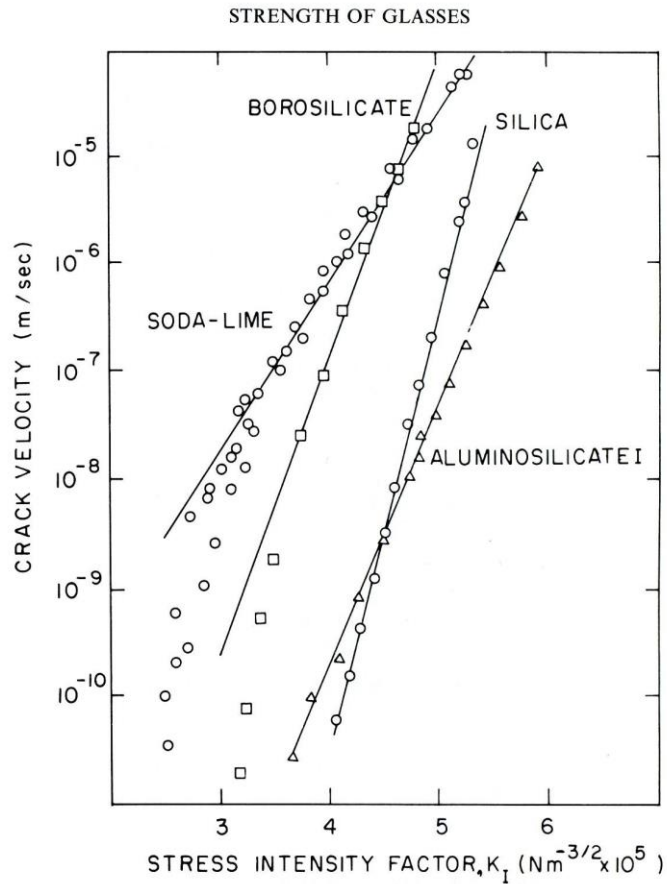
Propagation sous-critique de fissure pour différents taux d'humidité



Verre SiO₂-Na₂O-CaO

III. 2. Propriétés mécaniques

Propagation sous-critique de fissure pour différents verres



Propriétés mécaniques

renforcement du verre

principe : la fracture du verre est initiée par des défauts en surface $\rightarrow \sigma_{\text{compression}}$ en surface

3 méthodes :

• *trempe thermique* :

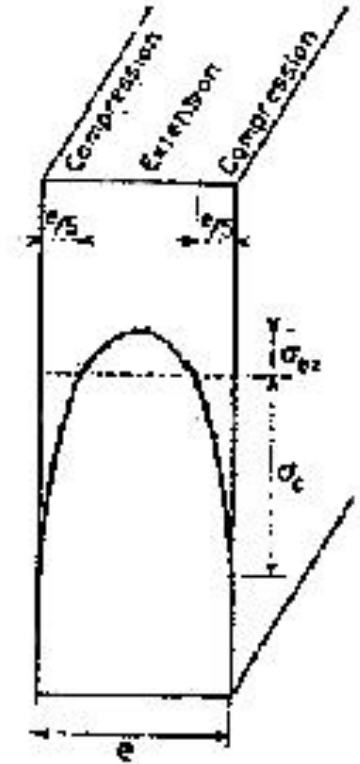
on chauffe l'objet jusqu'à $T \sim T_{\text{ramollissement}}$ puis refroidissement rapide et homogène

\rightarrow couches de surface rigides quand les couches internes sont encore visqueuses

\rightarrow à T_{ambiante} , le « cœur » plus chaud doit se contracter plus que la « peau »

$\rightarrow \sigma_{\text{traction}}$ au cœur et $\sigma_{\text{compression}}$ en surface (équilibre mécanique : $\sigma_{\text{compression}} \sim \sigma_{\text{traction}}$)

• si l'équilibre est rompu, la pièce se fracture



exemple : verre Securit[®] des voitures

• verre silicosodocalcique ordinaire : $\sigma_{\text{compression}}$ surface ~ 100 MPa ($\sigma_{\text{rupture}} \sim 20$ MPa)

III. 2. Propriétés mécaniques

renforcement du verre

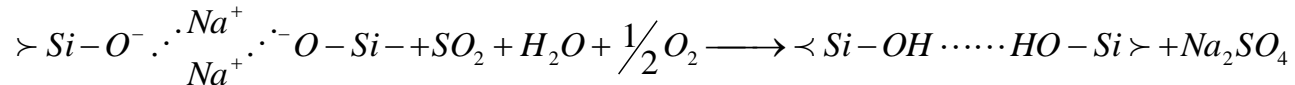
• trempé chimique :

on modifie α en surface en modifiant sa nature chimique

• en ajoutant une couche superficielle d'un verre dont l' α est \ll

(procédé Schott $\rightarrow \sigma \sim 240$ à 280 MPa)

• en désalcalinisant la surface : $\downarrow[\text{Na}_2\text{O}] \rightarrow \alpha \downarrow$, selon :



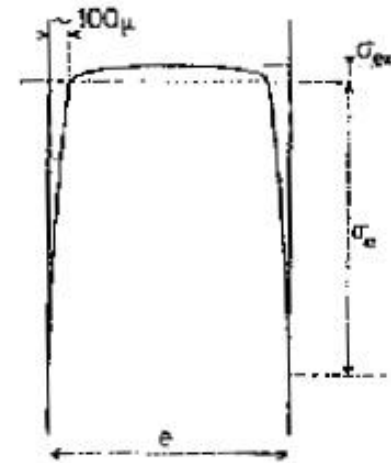
• en provoquant des échanges superficiels ioniques par trempé dans un bain de sels fondus

- on remplace un cation du verre par un cation de rayon ionique plus faible : Na^+ par Li^+ . On travaille à $\mathbf{T} > \mathbf{T}_g \rightarrow$ relaxation des contraintes. Le verre contenant du Li^+ ayant un $\alpha \ll \rightarrow \sigma_{\text{compression}}$ en surface
- idem mais $r_{\text{ion}} \gg$: Na^+ par K^+ \rightarrow expansion du réseau en surface et mise en compression de la surface. La contrainte superficielle vaut :
$$\sigma = \frac{E}{3(1-2\nu)} \frac{\Delta V}{V}$$

on opère à $\mathbf{T} < \mathbf{T}_g$ pour éviter la relaxation des contraintes $\rightarrow \sigma_{\text{surface}} \sim 350$ à 700 MPa

La trempé chimique est applicable à des couches minces, contrairement à la trempé thermique.

Les contraintes de compression sont concentrées sur une couche de profondeur très faible et sont équilibrées par un plateau de contraintes d'extension internes très faibles



III.2. Propriétés mécaniques

Renforcement du verre : verre feuilleté



Le verre feuilleté est un assemblage de feuilles de verre et d'intercalaires de nature plastique. Les intercalaires peuvent se présenter sous forme de film, généralement polybutyral vinylique ou éthylène-acétate de vinyle (EVA), ou bien sous forme liquide, coulée entre deux verres (résine).

Un peu d'histoire: Le 25 novembre 1909, Édouard Bénédictus dépose un brevet pour un procédé de verre feuilleté qu'il avait découvert en 1903 en faisant tomber accidentellement d'une échelle un bocal en verre contenant une solution celluloïdique, et il constata que le bocal ne se brisa point. Il perfectionna le procédé et déposa le nom de « triplex » en 1910. Le 7 juillet 1911, il fonde la « Société du Verre Triplex », qui est reprise par Saint-Gobain à partir de 1927.

Le triplex équipa progressivement l'automobile, où le verre recuit (verre ordinaire) utilisé jusqu'alors causait de graves blessures lors d'accidents. Le triplex a sauvé la vie de Georges Clémenceau lors de l'attentat manqué de 1919, en démontrant l'utilité de ce verre qui n'éclatait pas en morceaux dangereux, mais s'étoilait sous l'impact sans chuter ou projeter d'éclats vulnérants.

L'utilisation du verre feuilleté dans le bâtiment fut plus tardive. La première grande réalisation en verre feuilleté en France est la Pyramide du Louvre à Paris.

la recuisson

III. 2. Propriétés mécaniques

la trempe et le formage induisent des contraintes résiduelles.

en général, on veut éviter ces contraintes :

Exemples : la découpe des verres, les verres optiques, etc.

→ **recuisson**

• on réchauffe le verre à une T uniforme $\sim T_g$, pendant un temps suffisant pour permettre la relaxation des contraintes et on refroidit ensuite l'objet avec une vitesse suffisamment faible.

• dans la pratique, les vitesses de refroidissement dépendent des dimensions de l'objet

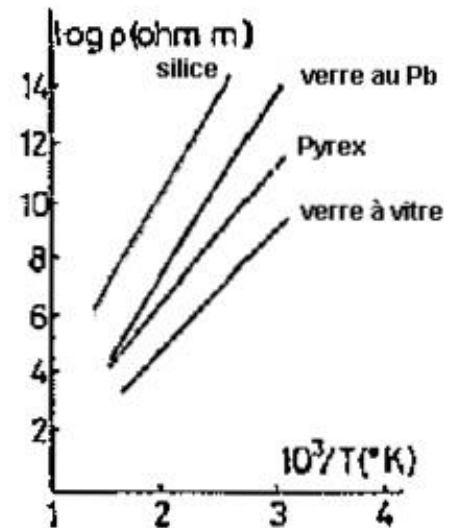
- cas courant : $v < 5^\circ/\text{min}$
- recuit optique fin : $v < 0,7^\circ/\text{min}$.

• pour des raisons économiques : $v \gg$ juste $>$ point supérieur de recuisson puis v recuit jusque $T \sim$ point de tension. ensuite on accélère à nouveau le refroidissement.

III. 3. Propriétés électriques

Conductivité électrique :

- fct (composition et T)
- T_{ambiante} , en général \rightarrow isolants :
conductivité $\sim 10^{-17}$ à $10^{-5} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$.
- conductivité $\uparrow\uparrow$ avec T
- exemple, verre silicosodocalcique :
conductivité à $20^\circ\text{C} \sim 10^{-9}$ à $10^{-8} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ \uparrow ($\times 10^{19}$) vers 1200°C
 \rightarrow devient conducteur \rightarrow il est possible de chauffer le verre directement par effet Joule en faisant passer le courant dans la masse – propriété utilisée en fabrication pour créer des courants de convection forcée améliorant l'homogénéisation
- pour l'essentiel des verres industriels, la conduction est de type ionique (surtout via Na^+ dont la mobilité est supérieure à celle des ions bivalents et de valence plus élevée)
- la conductivité d'un verre dépend de : T, $D_{\text{ion diffusant}}$, σ (verre trempé : conductivité $>$ verre recuit) et de la composition



III. 4. Propriétés optiques

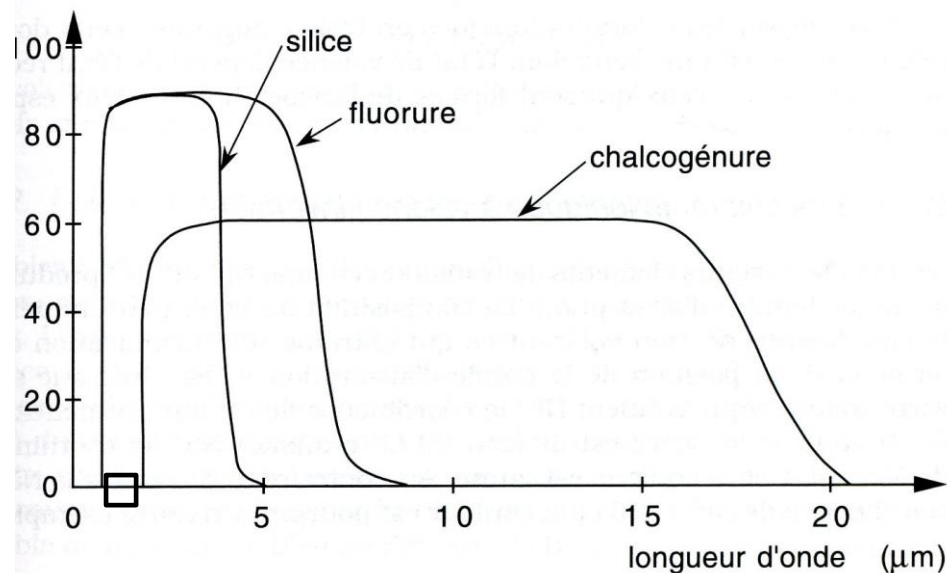
Intérêt majeur : caractéristiques particulières et uniques → isotropie, homogénéité, variations étendues et continues des propriétés par variation des compositions, pièces sans limitation de dimensions (contrairement aux cristaux)

Applications : (en + du classique) prismes, lentilles, filtres, supports de miroirs, lasers, fibres conductrices

Transmission :

Verres d'oxydes : bonne transmission dans la partie « optique » du spectre : UV, visible – 0,4 à 0,7 μm , proche infrarouge

Verres de chalcogénures : limite d'absorption dans l'infrarouge vers $\lambda \gg$ → opaques dans le visible et transmettent à partir de 1 à 1,5 μm .



Propriétés optiques

Verres de couleur :

Le verre absorbe ou diffuse sélectivement la lumière dans une partie du spectre visible → la lumière est transmise inégalement et le verre paraît coloré

Couleurs dues aux ions des métaux de transition.

• verres courants : absorption dans le visible par des ions d'éléments de transition (couches 3d incomplètes, notamment V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) et terres rares (couches 4f incomplètes)

• Les couleurs produites dépendent de l'état d'oxydation et du nombre de coordination (N_C) de l'ion responsable : exemple, Co^{2+} dans un silicate ($N_C = 4$) est bleu, dans un métaphosphate ($N_C = 6$) : rose

Couleurs dues aux particules dispersées :

Les ions de certains métaux (Cu, Au, Ag, Pt) dissous dans le verre peuvent être réduits à l'état métallique en incorporant au verre des réducteurs et conférer une couleur au verre, due à la diffusion de la lumière

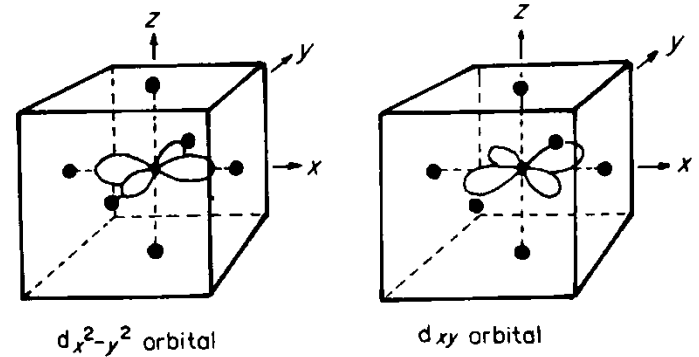
<i>Colorations ioniques</i>	
Co	bleu
Cu	bleu/vert
Fe, Cr, V	vert
U	jaune/vert
Fe + S	jaune/brun
Se	rose
Mn	violet/pourpre
Nd	bleu « lavande »
<i>Colorations colloïdales</i>	
Au	rouge (cristal)
Cu	rouge/brun (sodocalcique)
Ag	jaune
Cd + S	jaune
Cd + S + Se	orange
Cd + Se	rouge

Propriétés optiques

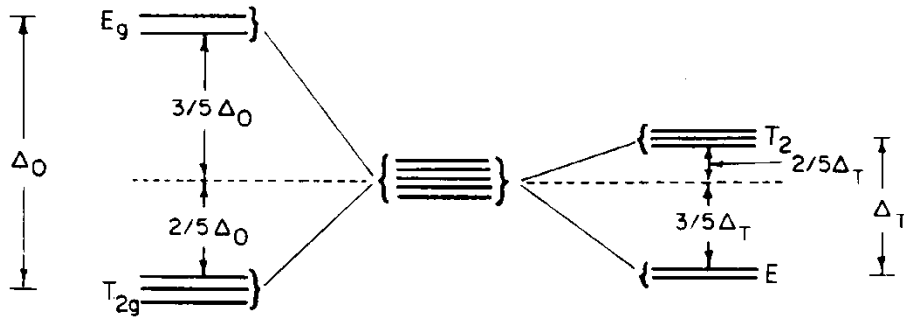
Ti³⁺ libre

Si Ti³⁺ est placé dans un champ électrique
 dans un environnement octaédrique
 dans un environnement tétraédrique

octa + stable



(a)

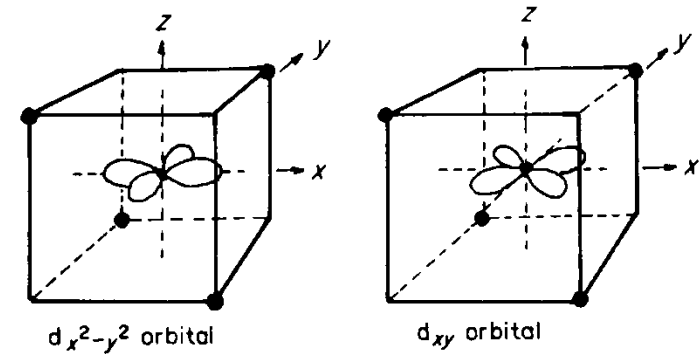


(a)

(b)

octa

tetra



+ stable

tetra

Propriétés optiques

Centres de couleur

• exposition prolongée aux rayons UV → coloration due au changement de valence de certains ions : c'est le phénomène de « solarisation ».

exemple : sous l'action des UV → oxydo-réduction : $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$ et $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ → teinte violacée (verres anciens soumis depuis très longtemps à la lumière)

• les couleurs peuvent aussi résulter de l'absorption de la lumière par interaction avec les électrons qui ne sont associés à aucun ion spécifique mais piégés par les défauts du réseau.

exemple : verres photochromes (verres teintés qui foncent avec la lumière) : les centres de couleurs développés sous l'action des photons disparaissent progressivement lorsque la source de lumière disparaît

Verres Laser

• les verres sont largement utilisés comme matériaux support pour lasers : comparés aux cristaux, ils présentent l'avantage de ne pas être limités en taille

Ion	verre support (oxydes)	λ (m)
Nd^{3+}	K–Na–Si	1,06
Yb^{3+}	Li–Mg–Al–Si	1,015
Er^{3+}	Yb–Na–K–Ba–Si	1,543

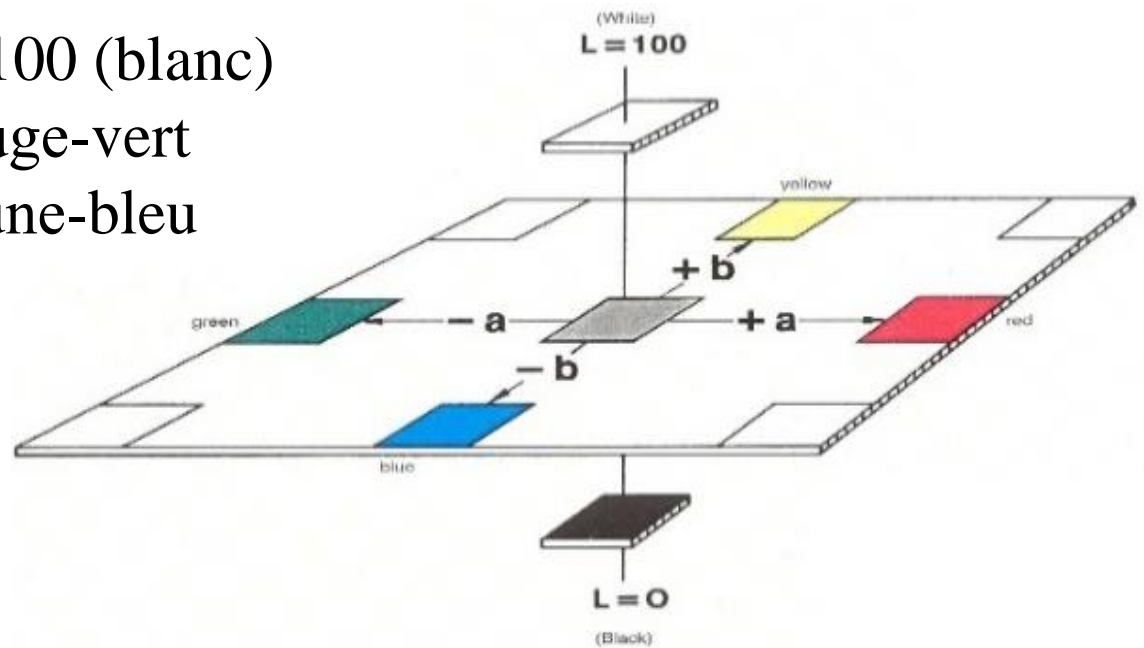
Propriétés optiques

L^*a^*b : 3 grandeurs issues du système colorimétrique

L → clarté de 0 (noir) à 100 (blanc)

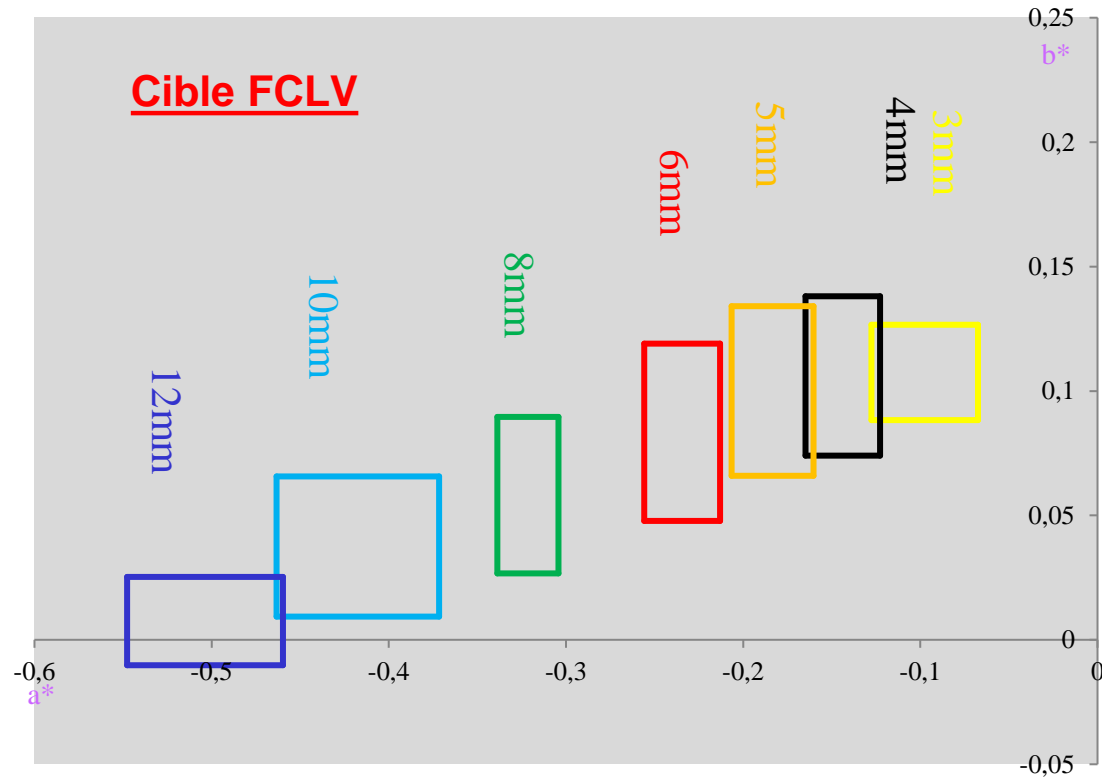
a → représente l'axe rouge-vert

b → représente l'axe jaune-bleu



Le verre selon son épaisseur, doit respecter une cible de couleur selon l'axe a , b et l'épaisseur afin d'être conforme

Propriétés optiques



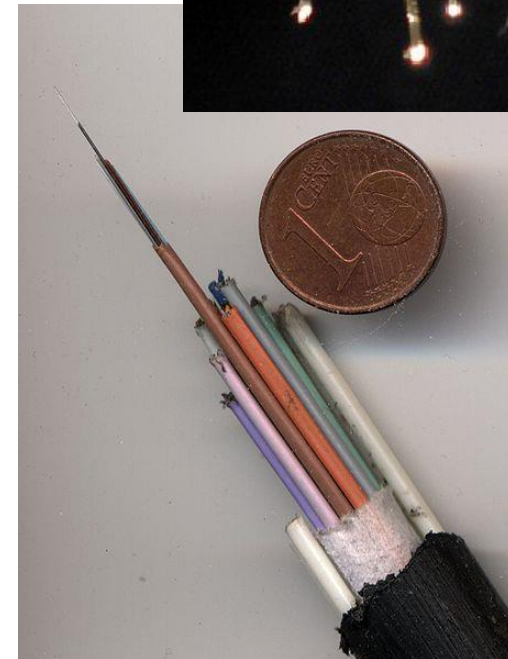
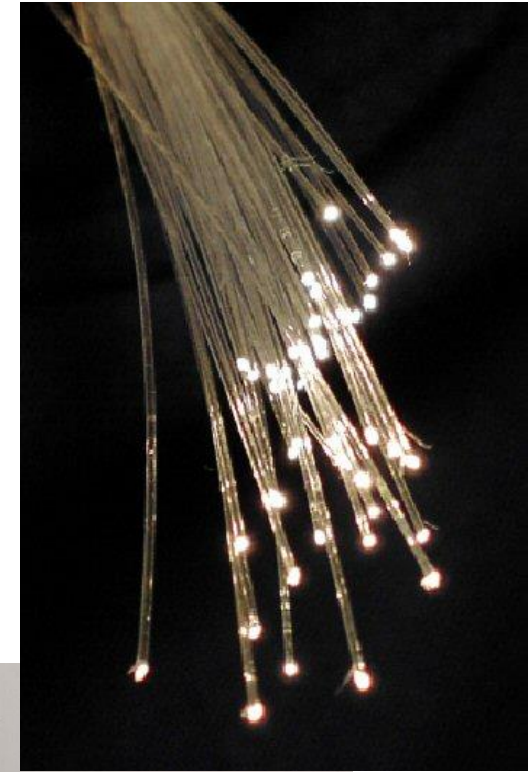
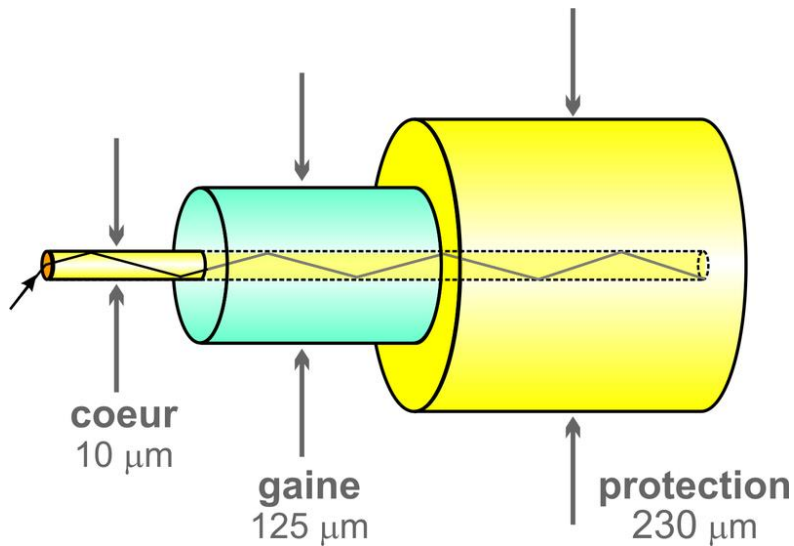
Document interne AGC

Ici sont représentées les cibles du FCLV, pour respecter la couleur, le point doit se situer dans la cible correspondant à son épaisseur

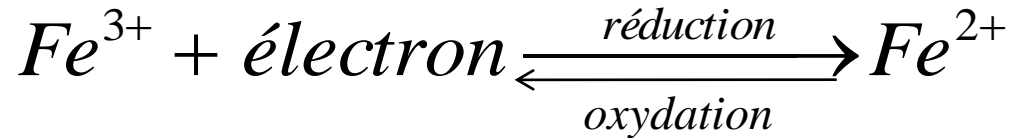
Propriétés optiques

Fibres optiques

- Principe : à l'interface de deux milieux d'indices n_i et n_e avec $n_i > n_e$, un rayon lumineux se propageant dans le milieu n_i subit une réflexion totale si son angle d'incidence est inférieur à un angle limite défini par $\sin \beta = n_e / n_i$
- → on peut canaliser un faisceau lumineux à l'intérieur d'un milieu jouant le rôle de conducteur optique (n_i fibre intérieure) et placé dans un milieu d'indice plus faible (n_e gaine). Les fibres optiques groupées en faisceaux permettent la transmission d'une image point par point.



Réactions d'oxydo-réduction dans les verres



On parle d'**oxydes** « **redox** » lorsque le métal existe sous plusieurs étages d'oxydation

Exemple:

Ce forme CeO_2 et Ce_2O_3

As forme As_2O_5 et As_2O_3

Fe forme FeO , Fe_2O_3 et Fe_3O_4

L'état d'oxydation des éléments du verre dépend de:

- de la composition du verre
- de l'atmosphère du four

Pour obtenir un « beau » verre « blanc » (transparent) « extra clair », il faut une quantité d'éléments colorants très faible (par exemple : < 300 ppm de Fe). Comme l'intensité apparente de la couleur jaune (Fe^{3+}) est moins forte que celle de la couleur bleue (Fe^{2+}), tous les verres « blancs » sont oxydés.

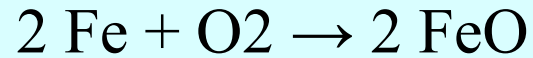
Cependant, une trop forte oxydation peut avoir un effet délétère au niveau de l'affinage (apparition de bulles) d'où un compromis est à rechercher.

Réactions d'oxydo-réduction dans les verres

Soit réaction d'oxydo réduction entre le fer et ses oxydes:

Pour 1 mole d'oxygène:





298 - 1642 K

$$K = \frac{[a_{MO}]}{[a_M] \times [a_{O_2}]}$$

$$a_{MO} = a_M = 1 \text{ et } a_{O_2} = p_{O_2}$$

$$K = \frac{1}{p_{O_2}}$$

$$\Delta G = - RT \ln K = RT \ln p_{O_2}$$

Diagramme d'Ellingham

Stabilité des oxydes

Plus $\Delta G < 0$, moins l'oxyde peut être réduit

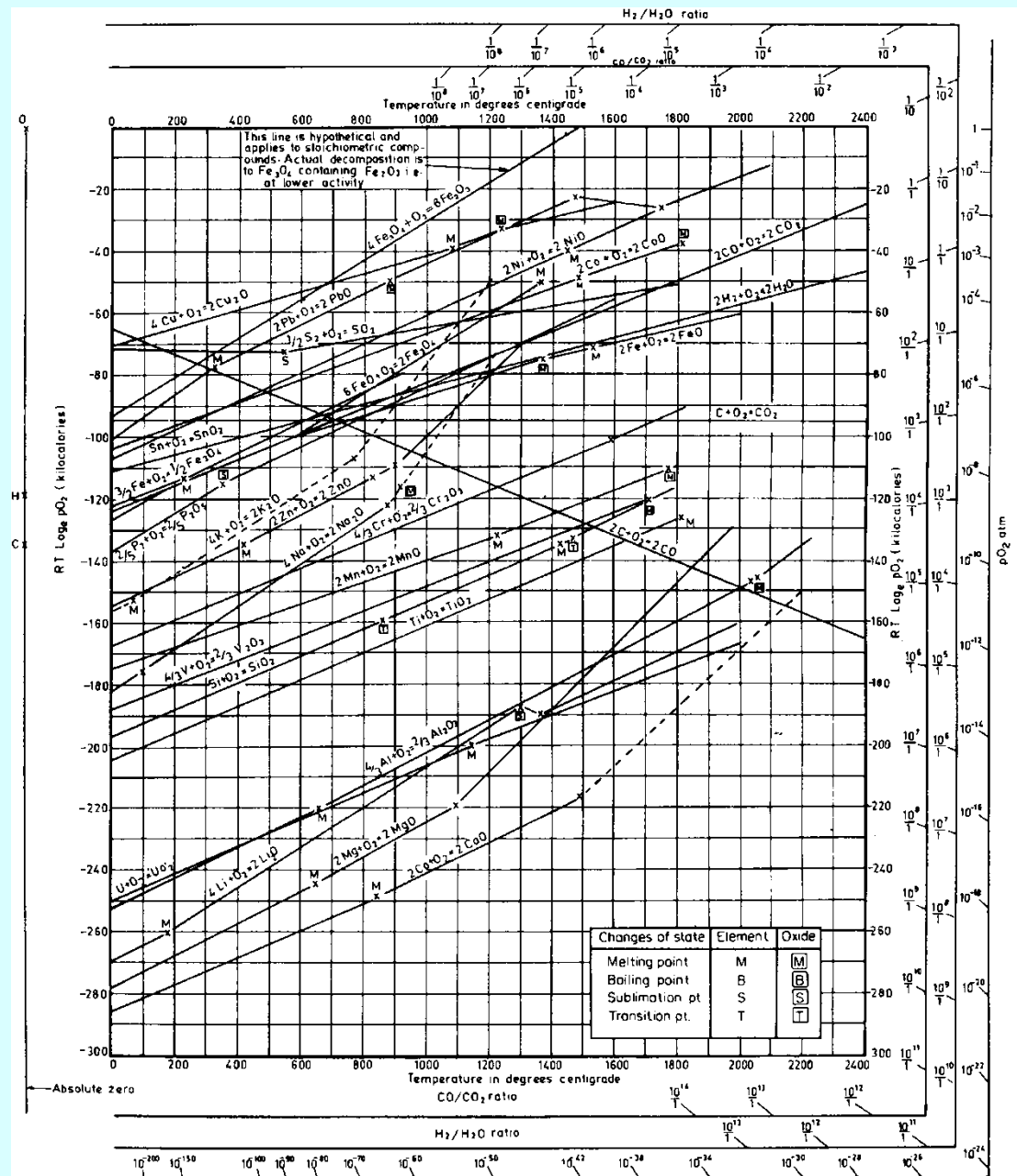
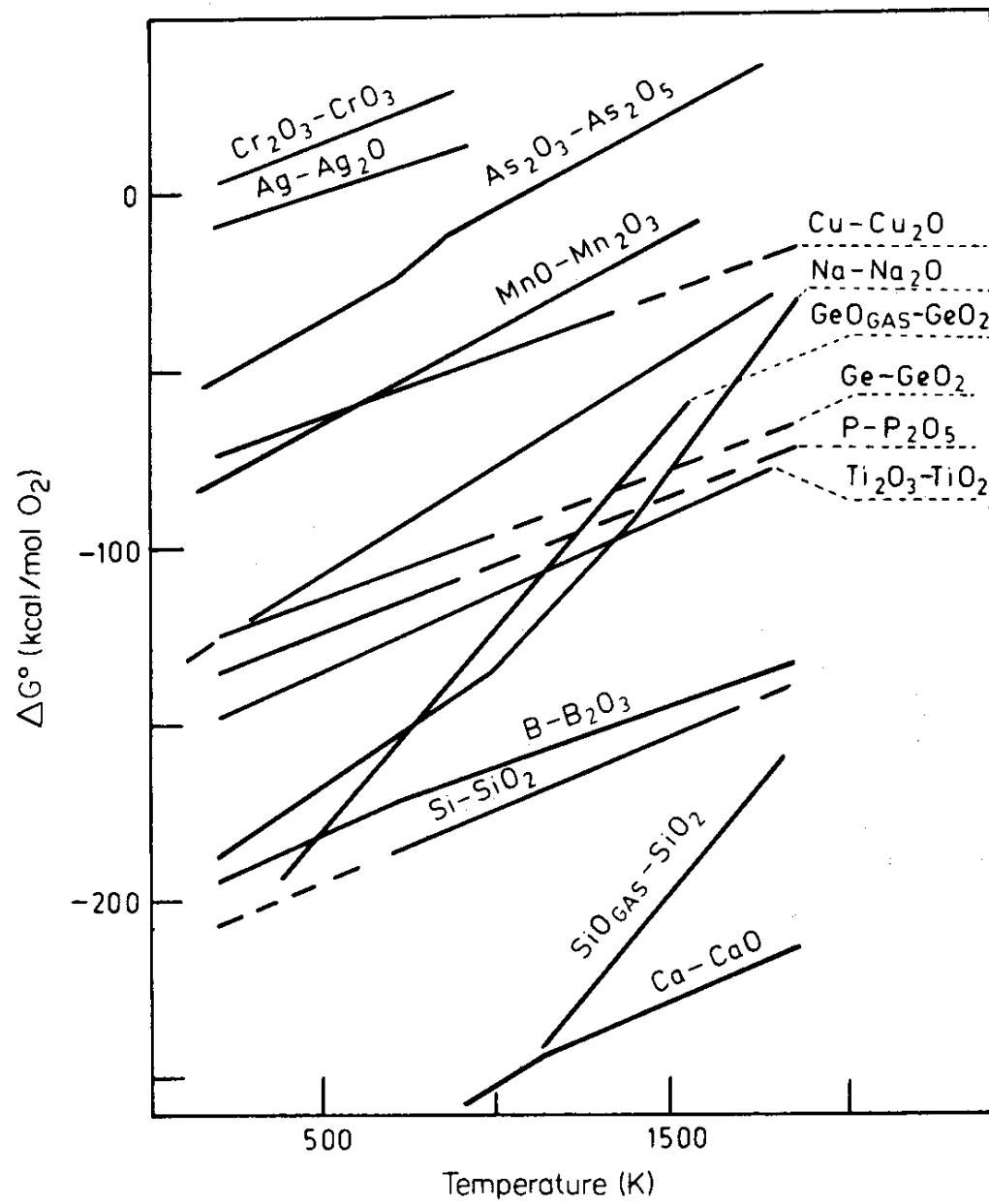
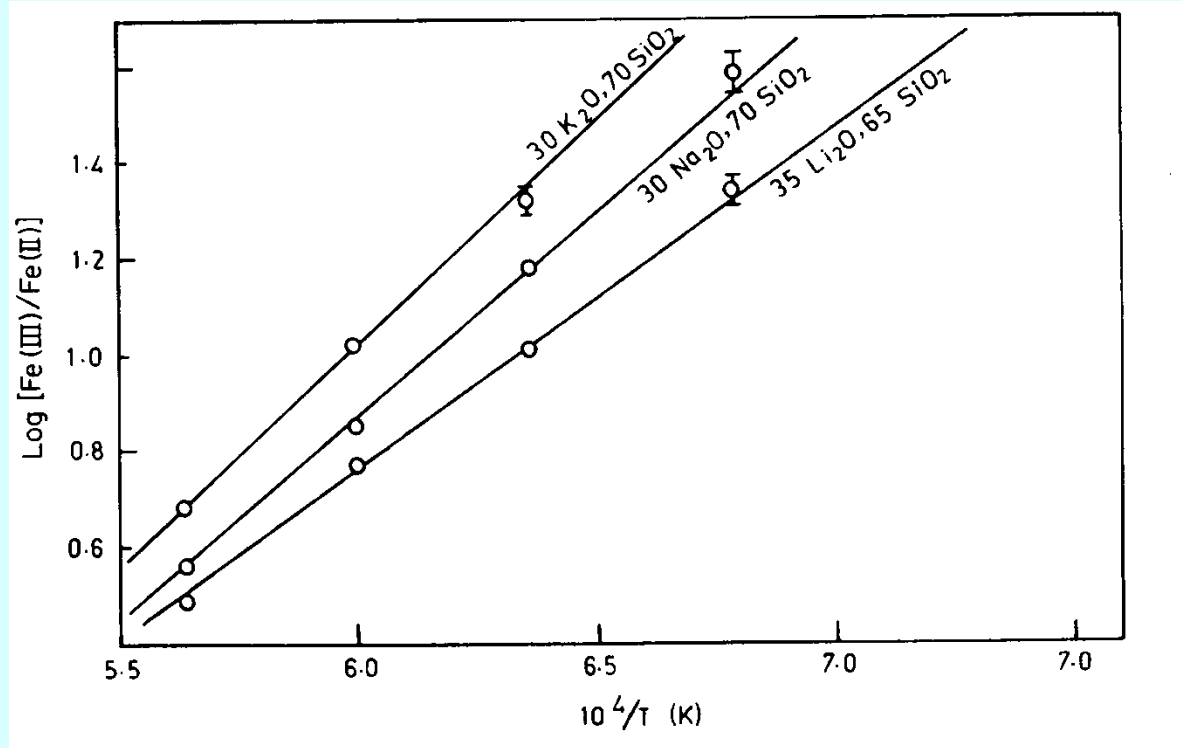


Fig. 7.1 The standard free energy of formation of some oxides as a function of temperature.



Effet de la température sur l'équilibre redox



Variation de l'équilibre $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$ avec la température pour des verres binaires alcalino-silicates

III. 5. Propriétés thermiques

Intérêt majeur :

- La *conductivité thermique* des verres se situe dans la gamme de 0,8 à 1,4 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
- Les *coefficients de dilatation thermique linéaire* sont fonction de la température → on utilise des valeurs moyennes en précisant l'intervalle de température considéré

exemple : 75 SiO_2 , 15 Na_2O , 10 CaO → T en $^\circ\text{C}$, α en K^{-1}

20-100	8,9 10 ⁻⁶
20-200	9,1 10 ⁻⁶
20-300	9,35 10 ⁻⁶
20-400	9,6 10 ⁻⁶
20-500	9,85 10 ⁻⁶

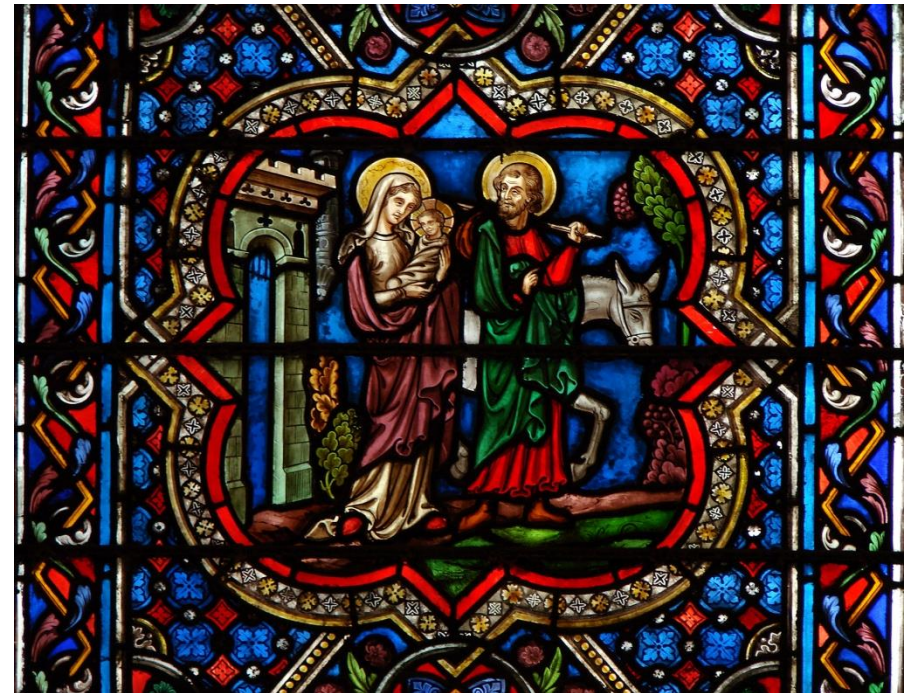
- si $\alpha < 6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ → verres durs, si $\alpha > 6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ → verres tendres
- silice vitreuse : $\alpha = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$
- $\alpha \sim 0$ ou < 0 dans le système $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ($\alpha = -0,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ pour 11 % en poids de TiO_2)
- α est important pour les jonctions verre – métal (électronique)
- exemple : W et Mo → $\alpha \ll$: sont soudables aux verres de borosilicates
- application courante : lampes d'éclairage
→ fils en alliage Fe–Ni soudés à un verre à base de silicate de plomb, lui-même soudé au corps d'ampoule en verre silicosodocalcique



Propriétés chimiques

- grande durabilité chimique
- conservation pendant des siècles (vases, vitraux des cathédrales, etc.)
- utilisation dans tous les laboratoires d'analyse chimique

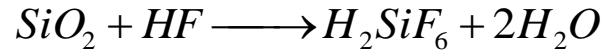
*malgré cette apparence d'inaltérabilité, le verre est vulnérable
dans certaines conditions d'attaque chimique*



Propriétés chimiques

Attaque rapide

- HF et des silicates alcalins (dans certaines peintures, pour augmenter leur adhérence au verre)



utilisée pour marquer la surface du verre (marquage) et en analyse chimique, par attaque complète du verre broyé, pour obtenir une solution qui permettra le dosage des éléments

Attaque lente – par les liquides

- solution aqueuses acides :

réseau –Si–O– : vides occupés par les ions alcalins et alcalino-terreux (liberté de mouvement)

→ migration vers la solution qui entoure le verre

- échange d'ions entre les ions modificateurs de réseau et les protons, → lixiviation
- processus de diffusion (en \sqrt{t}) puis attaque très lente des $[\text{SiO}_4]^{4-}$
- verre à vitre : dissolution de $\text{SiO}_2 = 0,2 \text{ mg m}^{-2}\text{h}^{-1}$, → pour 1 mm, + de 1000 ans

- solutions alcalines :

- OH^- réagit avec le réseau : → formation d'anions silicatés solubles → dissolution complète du verre. La solubilité du verre ↑ avec le pH et proportionnellement à t

- eau pure :

- cas des verres à teneur faible en ions formateurs de réseau → échange entre les ions alcalins et les protons → pH ↑. L'attaque par l'eau est la combinaison des deux mécanismes : l'échange ionique, suivi de la dissolution du réseau.

Propriétés chimiques

Attaque lente – par les liquides organiques

- le verre est stable vis à vis des liquides organiques
- exceptions : citrates, tartrates, oxalates, gluconates, malonates, acide gallique, pyrogallol, tanin...
Qui forment des complexes du silicium solubles

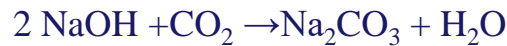
Attaque lente – par les agents atmosphériques

- verre plat (vitres) et verre creux (stock extérieur)

- **l'irisation** provient de l'attaque de la surface du verre par H₂O et le CO₂ de l'air :



le CO₂ de l'air réagit avec la soude formée pour donner du carbonate de soude :



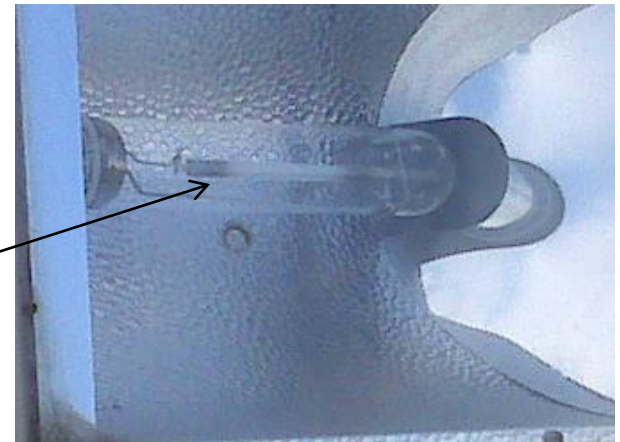
→ couche d'acide silicique (peu soluble). Si l'épaisseur de la couche est $\sim \lambda$ de la lumière visible → taches polychromes « arc en ciel »

(le lavage par la pluie de la couche enrichie en alcalin peut permettre d'éviter l'irisation)

Attaque lente – par les gaz

- NH₃ attaque le verre
- la vapeur de Na attaque aussi les verres courants
→ lampes à vapeur de sodium (lumière jaune) :

enveloppes translucides en alumine



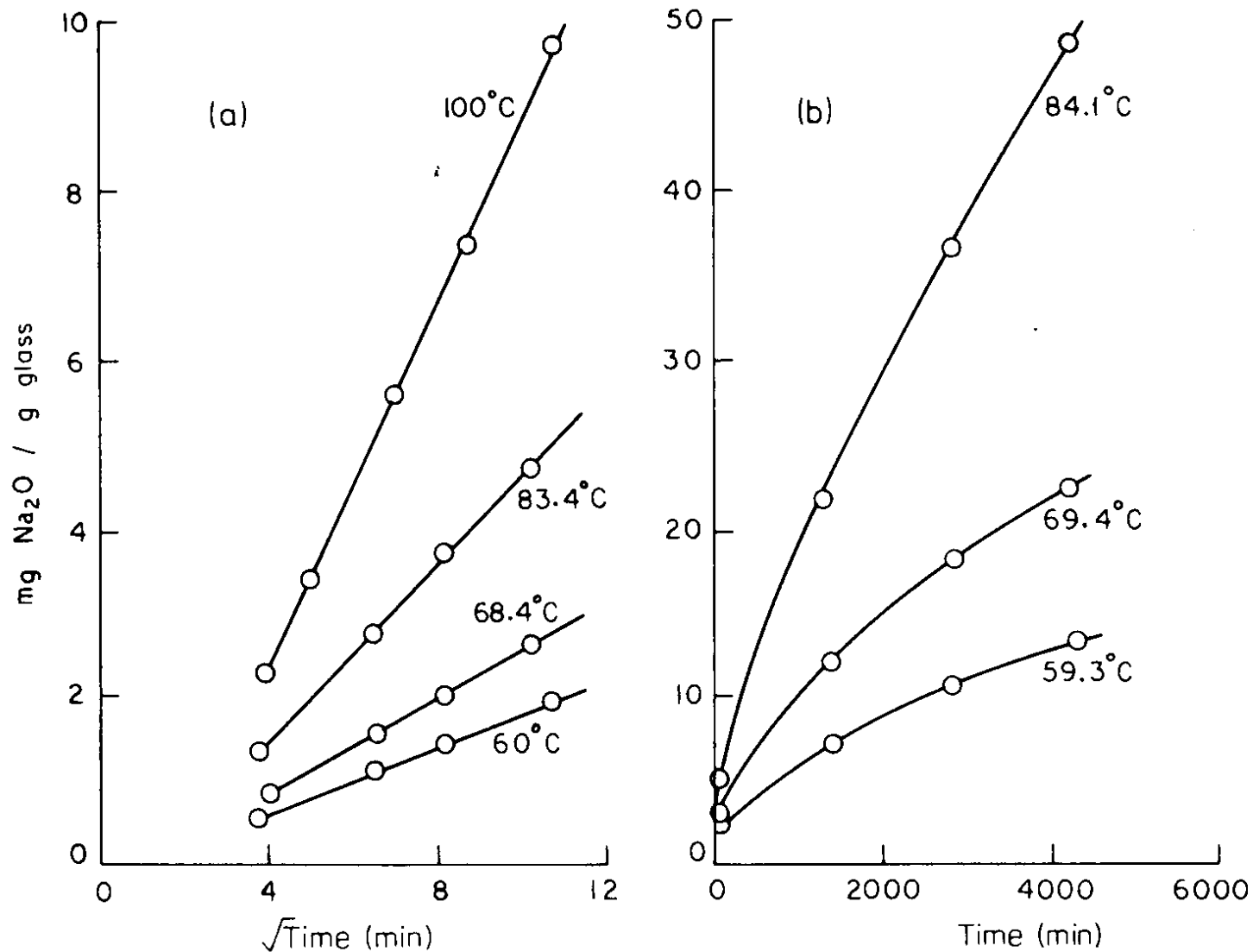
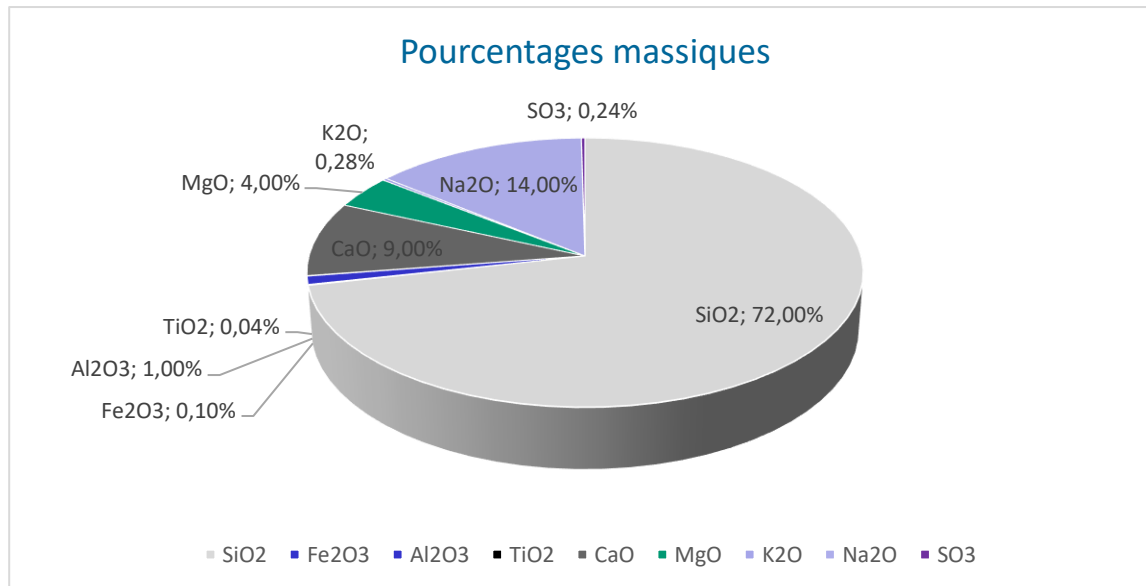


Fig. 6.1 (a) Short-time water-leaching of 15 Na₂O, 85 SiO₂ glass.
 (b) Long-time water-leaching of 15 Na₂O, 85 SiO₂ glass [20].

IV. Techniques de fabrication industrielle

Composition

- **matières premières** : produits naturels (sable, calcaire, dolomie) et produits chimiques (carbonate de sodium), auxquels on ajoute du verre concassé (appelé « groisil » ou « calcin »), du laitier
- 2 types de sable de Paris: 90 ppm de FeO pour le verre extra clair et 300 ppm de FeO pour le verre clair
- **mélange** en proportions définies et **fusion** dans un four.
- **constituants secondaires** (< 1%) peuvent être ajoutés pour modifier la teinte ou les conditions d'élaboration du verre



Composition

- **matières premières** : produits naturels (sable, calcaire, dolomie) et produits chimiques (carbonate de sodium), auxquels on ajoute du verre concassé (appelé « groisil » ou « calcin »), du laitier
- 2 types de sable de Paris: 90 ppm de FeO pour le verre extra clair et 300 ppm de FeO pour le verre clair
- **mélange** en proportions définies et **fusion** dans un four.
- **constituants secondaires** (< 1%) peuvent être ajoutés pour modifier la teinte ou les conditions d'élaboration du verre

Fusion

- formation d'un liquide homogène : le « verre fondu » ou « fonte »
- par refroidissement, vitrification
- $T_{\text{fusion}} = f(\text{composition})$: 1300–1400 °C pour les verres courants (1600°C avec Vortex 18 h avec alternance toutes les 20 minutes flamme)
- pendant la montée en T : déshydratation, dissociation des carbonates et sulfates avec dégagement de CO₂, SO₂, SO₃, formation locale de silicates, frittage de la masse, fusion de certains composants et enfin dissolution des composants les plus réfractaires à des températures << à leurs points de fusion propres

Affinage et homogénéisation

- Le verre fondu n'est pas homogène → contient des bulles de gaz issues de la dissociation des composants, de l'atmosphère du four, etc. (elles sont piégées dans le milieu à forte viscosité)
- L'**affinage** permet d'éliminer ces inclusions, il consiste en une élévation de la T du verre fondu jusqu'à 1450–1550°C pour ↓ η, → ascension des bulles et homogénéisation
- parfois : agitation mécanique, insufflation d'air ou de vapeur d'eau en dessous
- on ajoute aussi un agent « affinant » : Na₂SO₄ (ou As₂O₃) → ↑ >> gaz : Na₂SO₄ → Na₂O + SO₂↑ + ½ O₂↑
(vu leur toxicité, les dérivés de As (ou Sb) sont de moins en moins utilisés)

Braise

- après affinage, le verre est refroidi à 1000–1200°C → η ↑ → mise en forme
« braise » car les fours étaient chauffés au bois et on maintenait des braises sur le foyer

Les fours

Four à pot

- constitué de briques, circulaire, voûte hémisphérique
 - le pot ou creuset est généralement cylindrique.
 - utilisé quand on n'a besoin que d'une quantité limitée de verre
- exemples verrerie d'art ou flaconnage de luxe
- capacité du creuset : de quelques litres à 1000 litres
 - durée d'un cycle : ~ 24 h

Fours modernes

- 1854 : **innovation déterminante** (frères Siemens) : utilisation d'un gazogène pour la fusion du verre
- gazogène : combustion partielle du charbon → gaz $\text{CO} + \text{N}_2$, dont on exploite la chaleur de combustion

1. → **on évite la souillure du verre** par des cendres de charbon

2. → utilisation de **régénérateurs** : échangeurs de chaleur garnis de réfractaire fonctionnant en cycle

a) les réfractaires chauffés par les fumées accumulent la chaleur

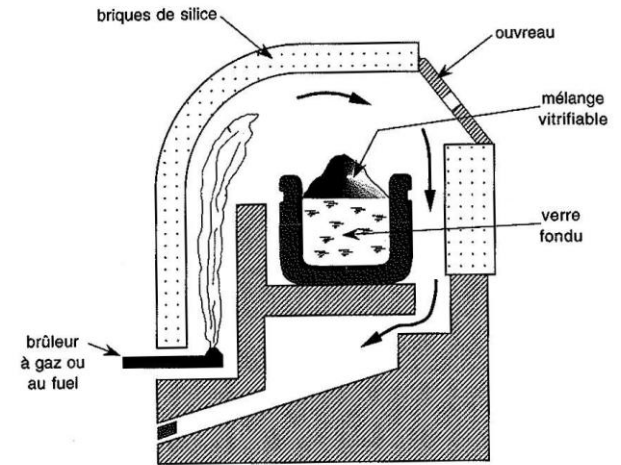
b) ils la restituent en préchauffant l'air et/ou les gaz → T de préchauffage de l'air ~ 1000 à 1400°C

on effectue l'inversion des flux toutes les 20 min

- avec la **combustion du gaz**, on peut faire jaillir les flammes n'importe où dans le four

→ 1^{er} four à bassin en 1867 (ancêtre des fours à coulées continue actuels, alimentés en gaz naturel ou en fuel)

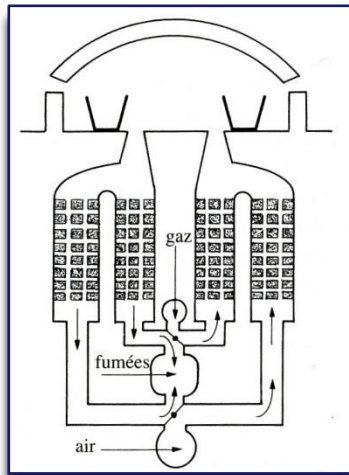
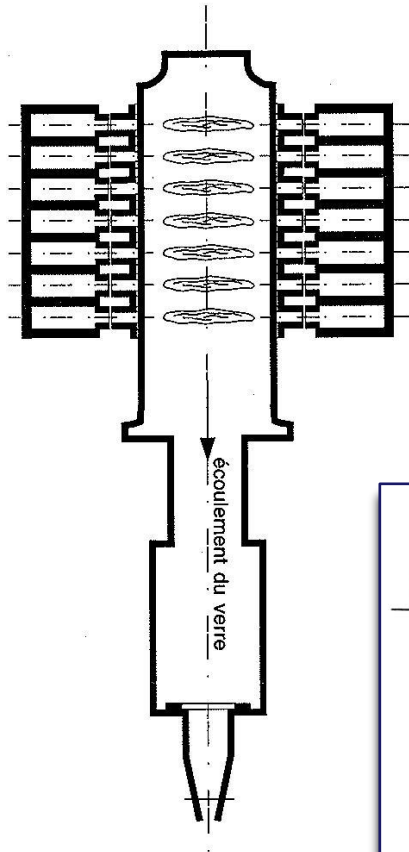
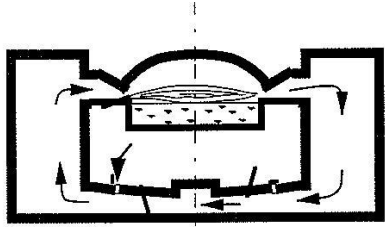
- **coulée en continu du verre** : chaque volume élémentaire du mélange vitrifiable est successivement fondu, affiné, conditionné thermiquement. Toutes les phases de l'élaboration ont lieu en même temps dans le four dans des zones spécialisées.



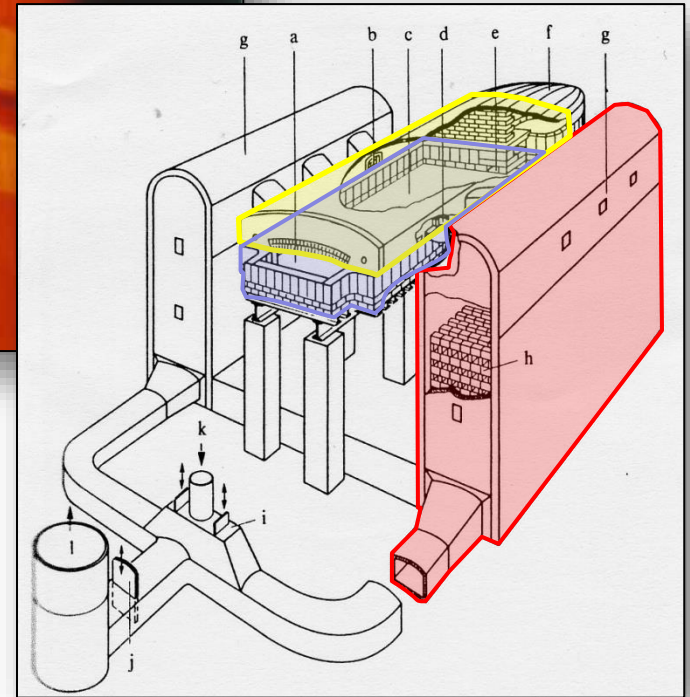
Four à pot moderne.

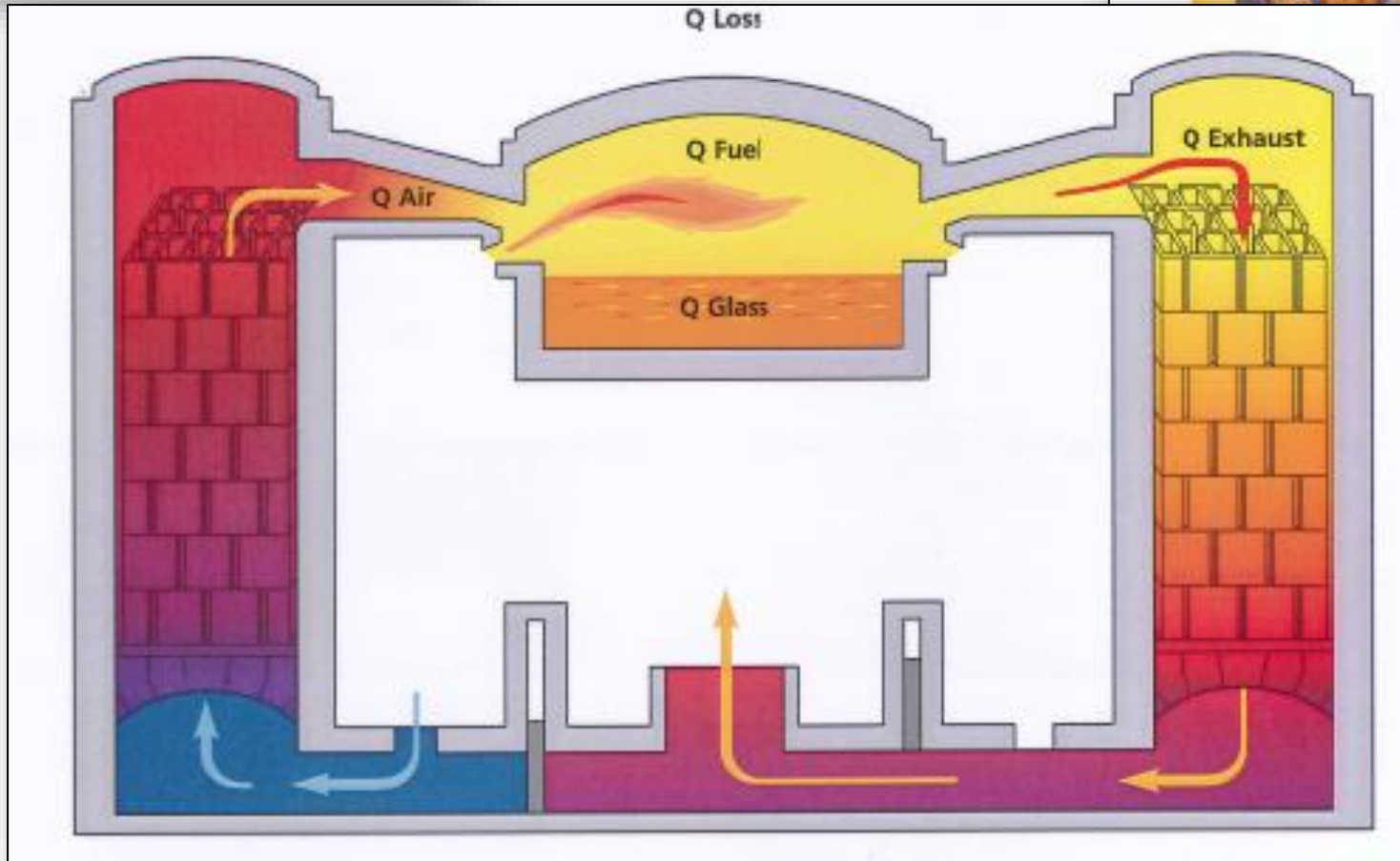
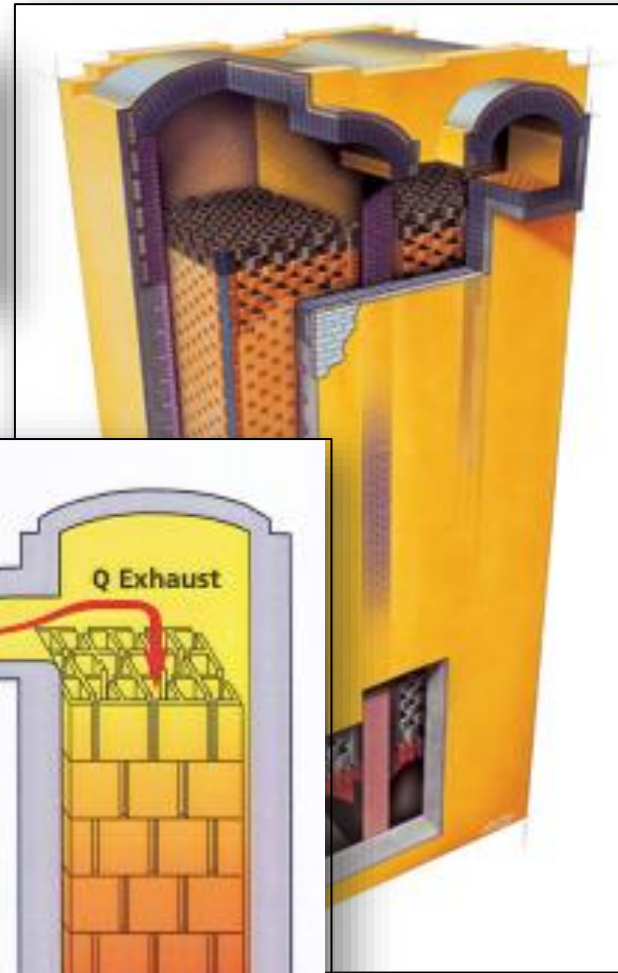
Les fours

Four à brûleurs transversaux



- les plus grands fours modernes : jusque 900 tonnes de verre flotté par jour
- surface libre du bassin de verre $\sim 400 \text{ m}^2$
- production journalière par m^2 de zone de fusion (la tirée spécifique) : jusque 2 tonnes/ m^2 .
- les pertes thermiques varient de façon inverse à la taille du four (rapport surface/volume) \rightarrow grandes dimensions
- pour applications « **vitrages** »
 - \rightarrow verre de qualité (très peu d'inclusions gazeuses ou solides)
 - \rightarrow inconvénients : grande taille : encombrement, coût, manque de souplesse
 - \rightarrow avantages : automatisés, personnel restreint

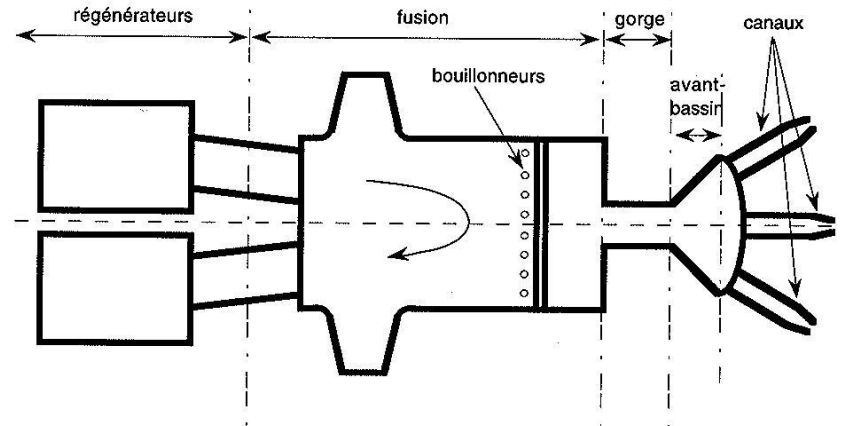
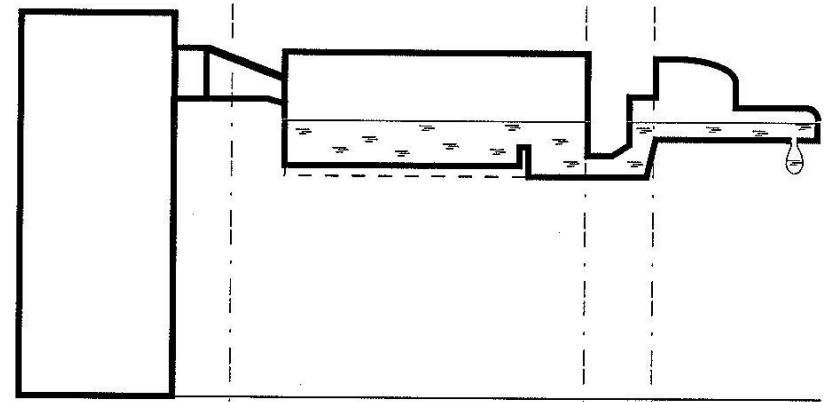




Les fours

Four à boucle

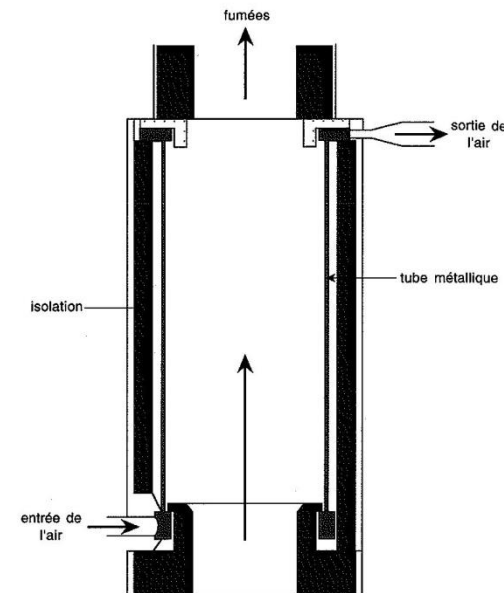
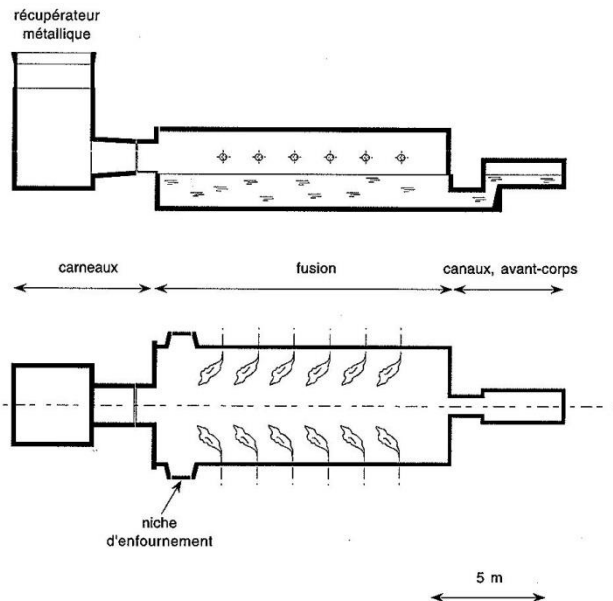
- utilisé pour les **verres d'emballage**
- trajectoire de la flamme en U → son nom
- la surface du verre → jusque 150 m²
- la cuve est séparée d'un second compartiment (**avant bassin**) par une gorge qui empêche le passage de la mousse éventuelle
- le rôle de l'avant bassin est aussi de **répartir la fonte** entre les canaux alimentant les machines de formage
- tirées spécifiques jusqu'à 4 tonnes/m² et par jour



Les fours

Four à récupération

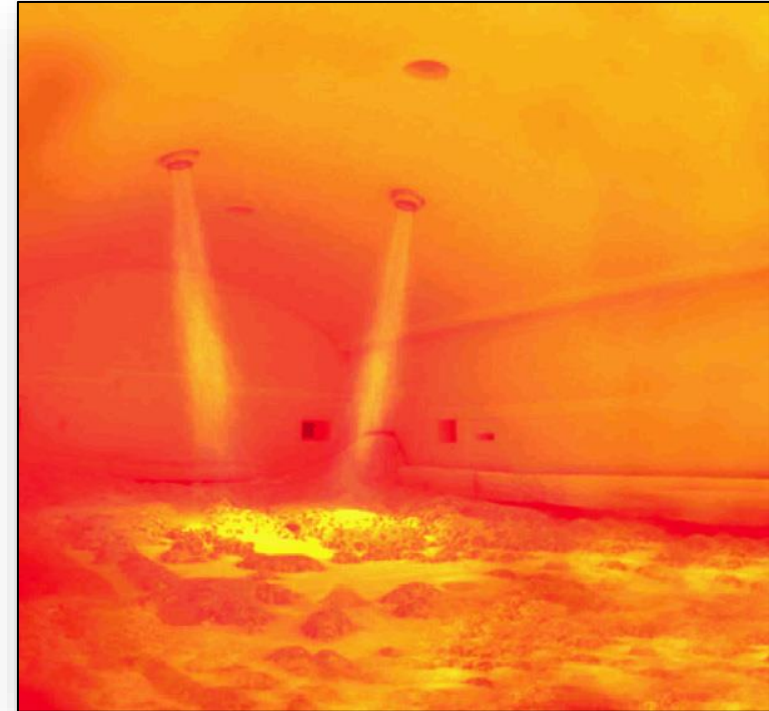
- contrairement à la régénération, la récupération consiste à utiliser la chaleur des fumées pour la transférer à l'air de combustion de façon continue et non cyclique. L'air se déplace généralement à co-courant dans ± 30 tubes métalliques verticaux, autour du conduit d'évacuation des fumées
- la T atteinte par l'air à la sortie des récupérateurs est > 400 et $< 800^{\circ}\text{C}$, soit \ll aux régénérateurs classiques →
 - \uparrow consommation de combustible
 - partiellement compensée par un investissement moins lourd
 - cheminée en acier, pas très haute (très \neq des cheminées de briques ~ 40 à 60 m des fours à régénération)
 - → utilisation pour des **productions à faible et moyenne échelle**, de verres dont les **émanations** risqueraient de corroder ou de boucher les empilages des régénérateurs : verres de flaconnage, (*anciennement*) verres de télévision et verres de fibres de renforcement



Les fours

Four à oxygène

- il y a ± 20 ans \rightarrow 1^{ers} fours où l'air de combustion est remplacé par de l'oxygène « **oxycombustion** » \rightarrow T de flamme \gg et meilleur échange flamme-bain
- \rightarrow on diminue de plus de 30 % la consommation de gaz naturel
- comme le volume de fumées est moindre, on peut éviter récupérateur ou régénérateur \rightarrow le coût de l'investissement $\downarrow\downarrow$
- coût de fonctionnement est pénalisé par le prix de l'oxygène, \rightarrow application à des verres comme les borosilicates (normalement fabriqués dans des fours à récupérateurs métalliques)
- le volume de fumées est environ 5 fois plus faible qu'avec l'air
- développements actuels \rightarrow récupération de l'énergie (25 % de l'énergie de combustion)
- difficulté majeure : T élevées et concentrations importantes en éléments volatils (NaOH et H₂O vapeur)
- autre problème : plus grande difficulté à obtenir un affinage correct



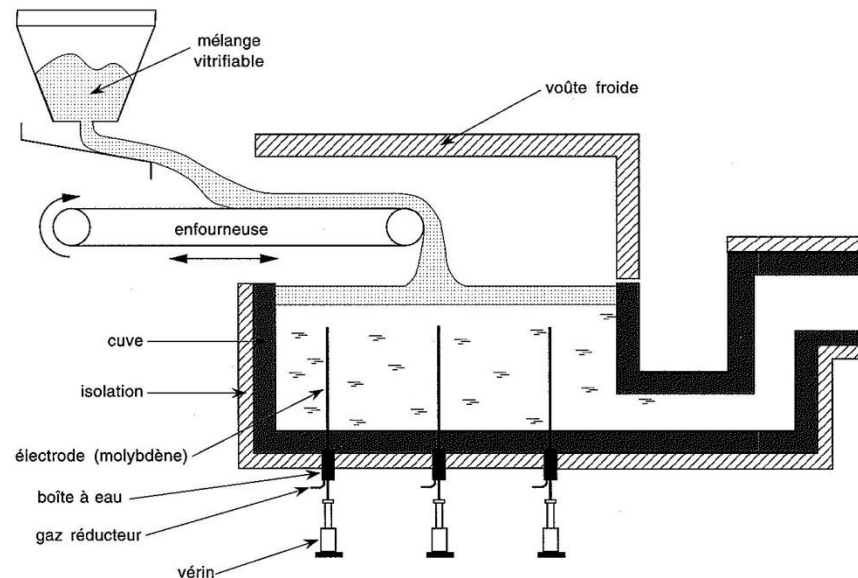
Four à bassin journalier

- utilisé comme le four à pot de façon cyclique et non en continu
- en général un four à flammes équipé de brûleurs transversaux. On l'emploie lorsqu'on doit produire des verres différents en quantités limitées

Les fours

Four électrique

- principe : on utilise la conductivité électrique des verres à haute température en chauffant les fontes de verre par effet Joule
- ce sont des fours à bassins, jeu vertical d'électrodes de molybdène (T_{\max} 1700 °C)
- le bain de fusion est recouvert uniformément d'une couche de matières premières de 10 à 40 cm d'épaisseur sous laquelle ont lieu les réactions. La puissance dissipée autour des électrodes → courants ascendants très intenses qui apportent à la frontière entre la fonte et le mélange vitrifiable les calories nécessaires à la fusion.
- la couche de matières premières : couverture isolante thermique → permet de se passer, en régime de croisière, du chauffage de la voûte par des flammes.
- la voûte est constituée de réfractaires, car l'échauffement initial de la cuve et la fusion du premier bain de verre sont effectués à l'aide de brûleurs
- **excellent rendement énergétique** et **faibles taux de pollution** en NO_x et SO_x (car absence de flammes), mais les fours électriques restent pénalisés par le coût de l'électricité et leur **brève durée de vie** car les T de la sole et dans la gorge sont très élevées



La mise en forme

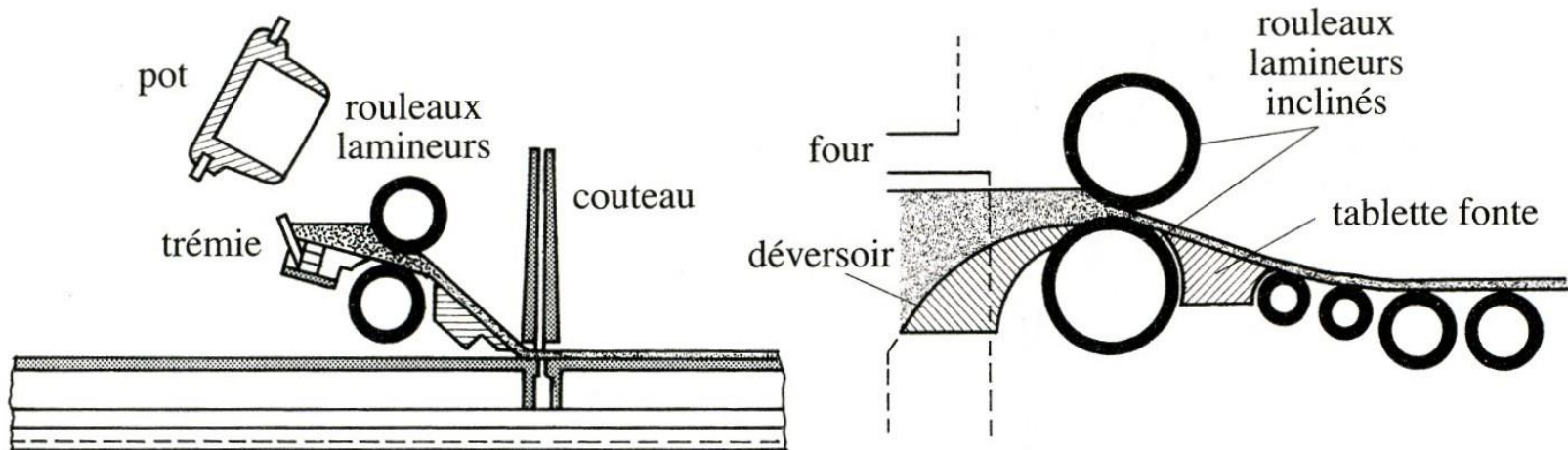
1. verre plat (*verre à glace, verre à vitres*)
2. verre creux (*bouteilles, ampoules*)
3. fibres de verre
4. verres spéciaux pour applications diverses (*verres d'optique, tubes, baguettes, billes...*)

Verre plat

Laminage

- le verre s'écoulant du four sur un déversoir passe entre des rouleaux métalliques refroidis → ruban continu (3 à 15 mm d'épaisseur et jusqu'à 3,6 m de largeur)
- le ruban de verre est dirigé vers un tunnel de recuisson pour relâcher les tensions internes qui empêcheraient le découpage

ce procédé ancien n'est pratiquement plus appliqué que pour les verres « imprimés »

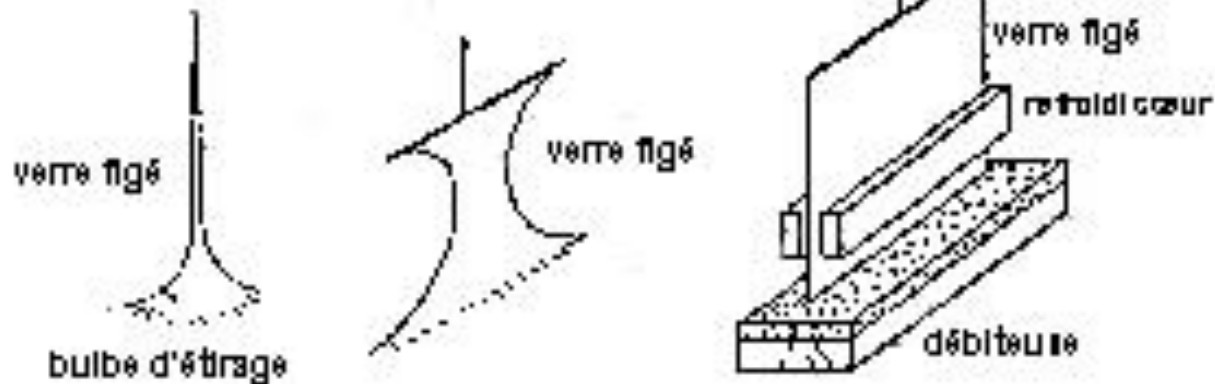


La mise en forme

Verre plat

Étirage

- une plaque solide est plongée dans le verre fondu et retirée lentement → elle entraîne une portion du liquide qui monte en s'épaississant par refroidissement jusqu'au moment où il se produit une rupture dans la partie émergente.
- un étirage continu sans rupture est obtenu en figeant par refroidissement des bords de la feuille naissante
- on utilise le principe pour produire les **verres fins d'épaisseur constante**, par exemple les lames de microscope

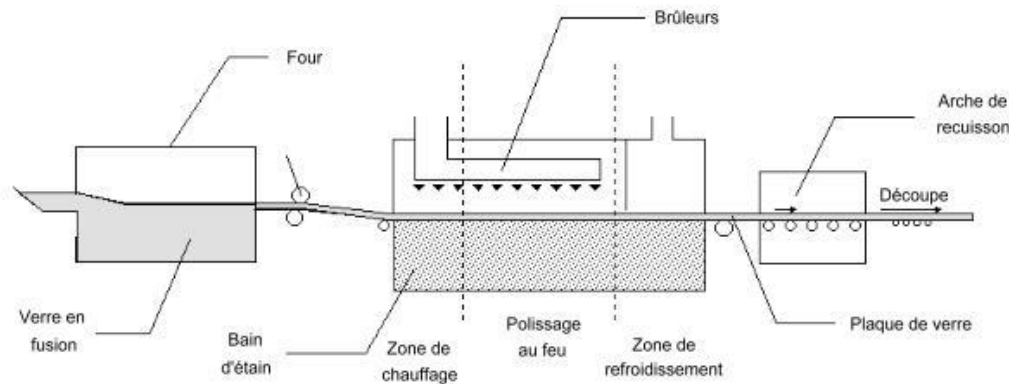


La mise en forme

Verre plat

Procédé « float »

- plus de 90 % du verre plat est élaboré par « flottage » (procédé « float glass »)
- mis au point en 1959 par la société Pilkington
- le verre est coulé sur une surface d'étain fondu, en atmosphère réductrice. La longueur d'une unité de production est de plus de 400 m.
- les feuilles de verre sont parfaitement planes et transparentes, tout en évitant les opérations de doucissage et polissage → gain financier et accélération du processus de fabrication : vitesse de sortie est 5 à 10 fois plus élevée que dans le cas de l'étirage



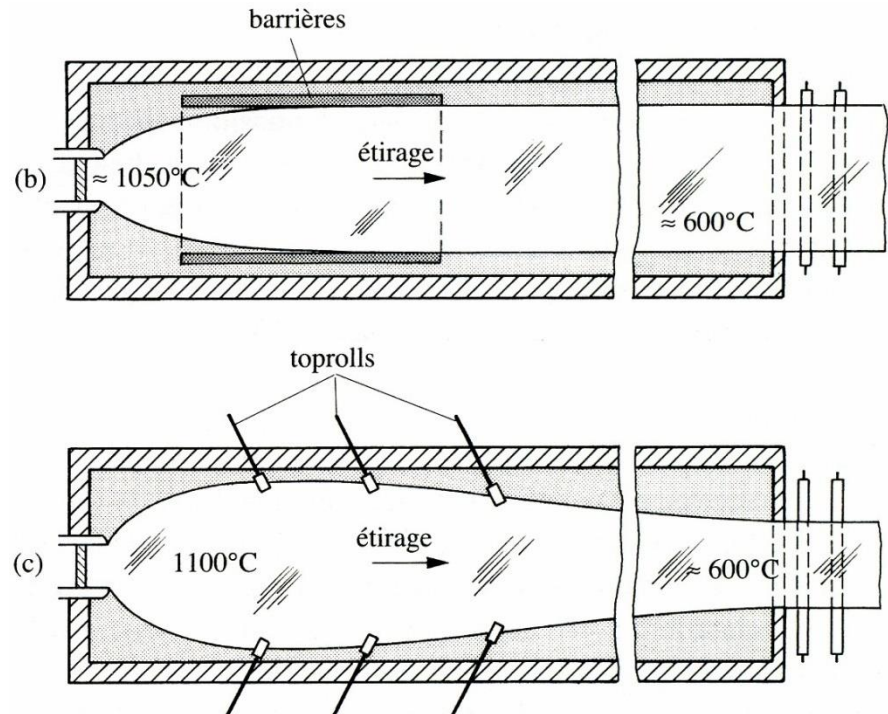
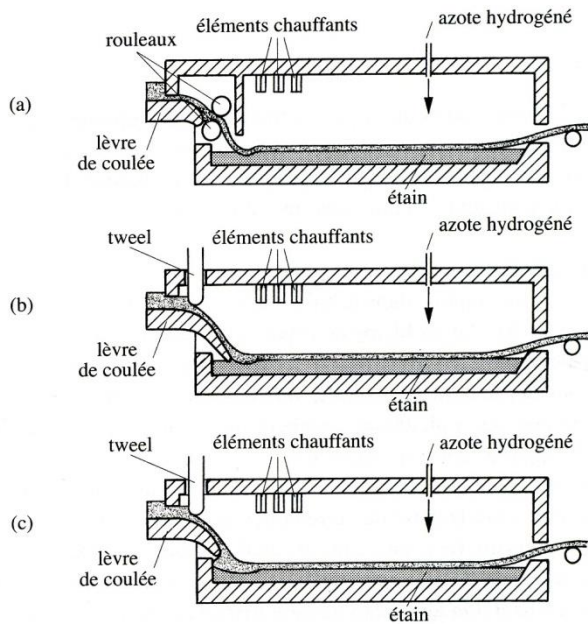
- le four est du type à brûleurs transversaux (inversion de la flamme toutes les 20 minutes)
- le verre fondu est dirigé dans un canal d'où il coule sur un bain d'étain en fusion à $\sim 1050^{\circ}\text{C}$ (surface parfaitement plane)
- comme sa densité est \ll à celle du métal, le verre « flotte » sur l'étain liquide, → nom du procédé. Sans intervention mécanique, long ruban continu et l'équilibre des forces de gravité et de tension superficielle produit une feuille de verre aux faces bien parallèles et d'une épaisseur uniforme 'naturelle' voisine de 6,5 mm, quelle que soit la largeur de la bande

La mise en forme

Verre plat

Procédé « float »

- **pour diminuer ou augmenter** l'épaisseur « naturelle » : des roues dentées (appelées « top-rollers ») sont placées sur les bords du ruban, à un endroit où il est suffisamment refroidi. Elles étirent ou repoussent le verre latéralement, pour obtenir l'épaisseur désirée.
- → on peut obtenir un verre plat dont l'épaisseur va de 1 mm à 25 mm sur des largeurs voisines de 3 m
- **pour augmenter** l'épaisseur, on limite l'étalement latéral de la couche de verre en plaçant dans le bain des barrières en graphite, matériau réfractaire qui n'est pas mouillé par le verre. A la sortie du bain d'étain, le verre s'est refroidi pour atteindre une température d'environ 600° C, température à laquelle la viscosité de la feuille est suffisamment élevée pour être soulevée sans dommage et entraînée hors du bain par des rouleaux.



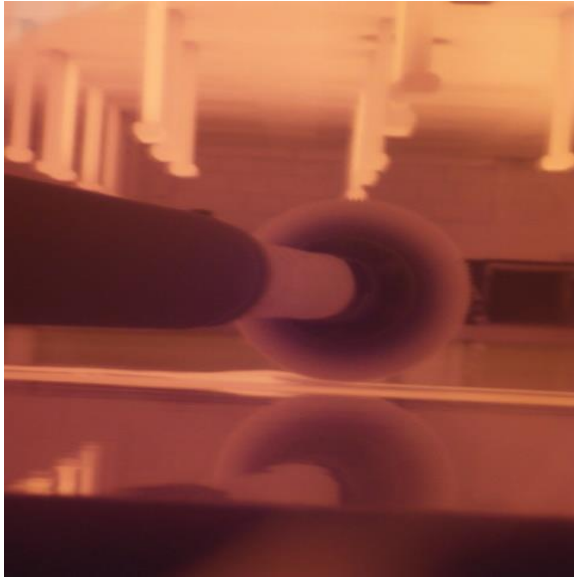


Photo 1 : Top Roller entrainant la feuille de verre sur le bain d'étain (Document internet AGC).

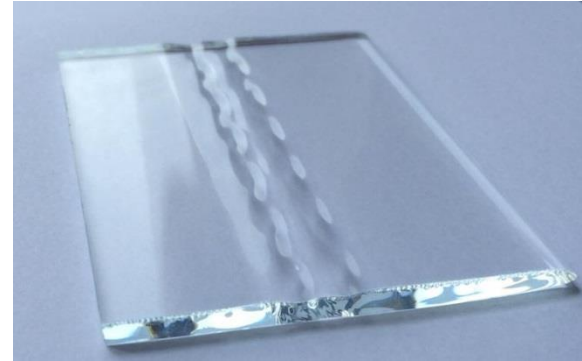
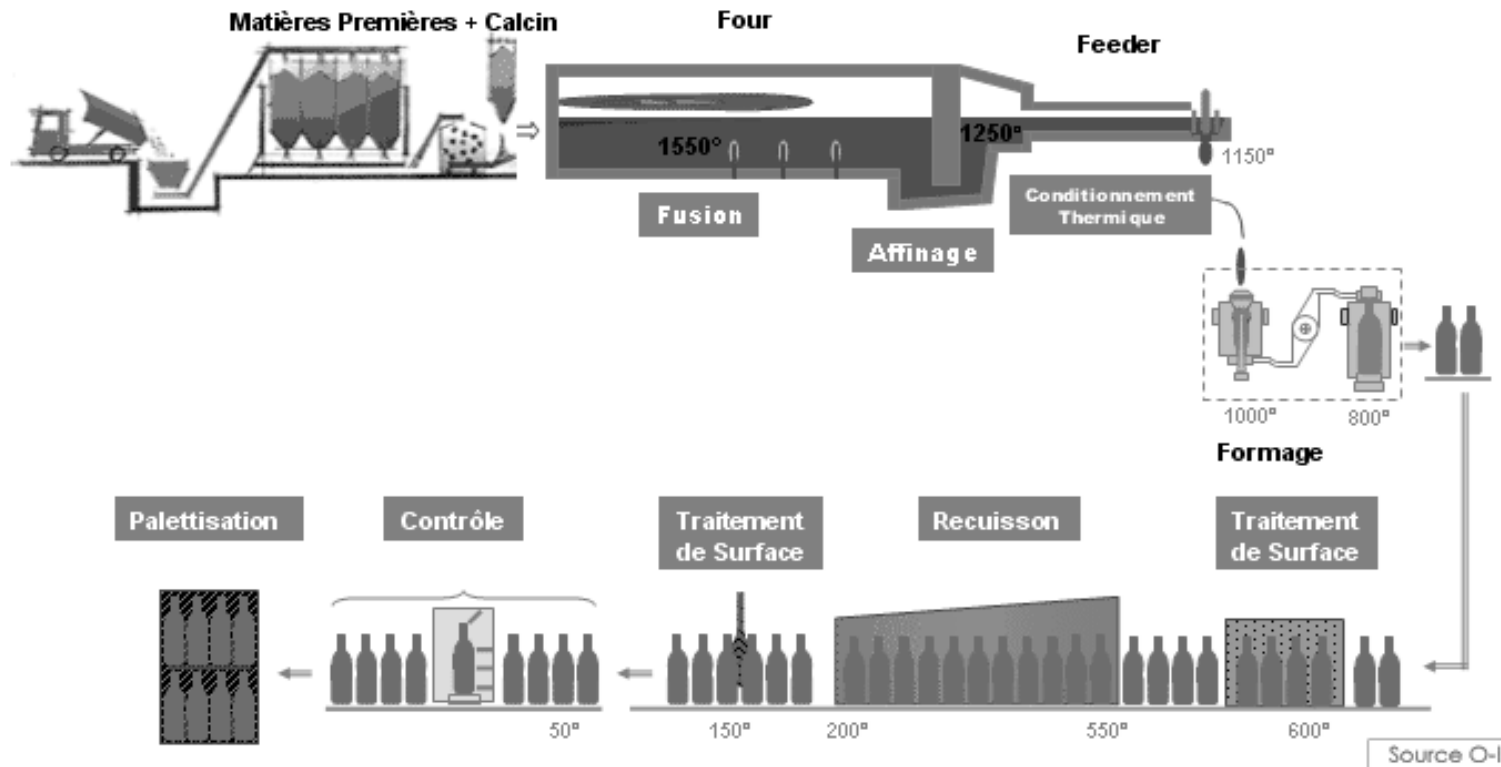


Photo 2 : Empreinte de Top Roller sur le verre (Document internet AGC)

La mise en forme

Verre creux

- T four ~ 1550°C
- le verre est amené du bassin de travail à la machine par des canaux en réfractaires appelés « feeders » qui permettent de conditionner le verre à la température correspondante à la bonne viscosité pour la mise en forme par les machines
- les articles en verre creux sont formés par **pressage**, **soufflage** ou **combinaison des deux**. Une quantité déterminée de verre fondu (la paraison) est appliquée contre les parois d'un moule par action d'un poinçon ou d'air comprimé. La production de bouteilles peut atteindre jusqu'à 700 000 unités par jour



La mise en forme

Verre creux

Pressage

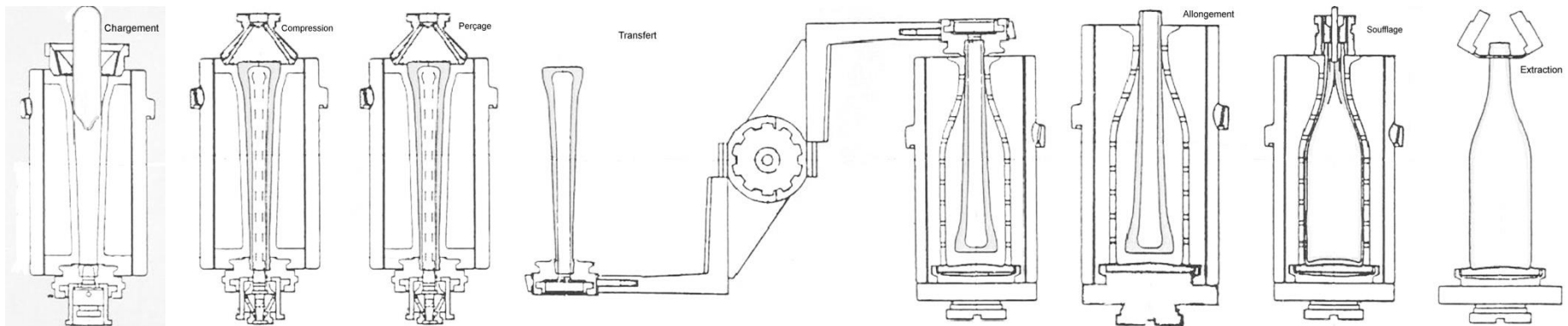
- le verre fondu est introduit dans un moule et pressé vers 400–450°C.
- presses automatiques → jusqu'à 1000 pièces/heure → production d'assiettes, bocaux, lentilles, etc.

Soufflage

- le procédé primitif : soufflage à la bouche (verrerie d'art ou scientifique : appareils pour chimie) a été mécanisé → production d'une ébauche dans un moule préparatoire, transfert dans un moule définitif où a lieu le soufflage final. Suivant la manière dont est rempli le moule, on distingue les procédés par aspiration et soufflage.

Procédé « soufflé – soufflé »

- La paraison tombe dans le moule ébaucheur, comportant à sa partie inférieure un moule séparé, le moule de bague, qui donne à celle-ci le profil souhaité (la bague est la partie supérieure du col adaptée au bouchage). Un poinçon de perçage coulisse à travers ce moule de bague, pénètre la paraison et se retire, ensuite de l'air comprimé est envoyé dans la cavité ainsi formée, chassant la paraison dans le fond du moule. L'ébauche est transférée, par la bague déjà suffisamment solidifiée, dans le moule finisseur où a lieu le soufflage final.

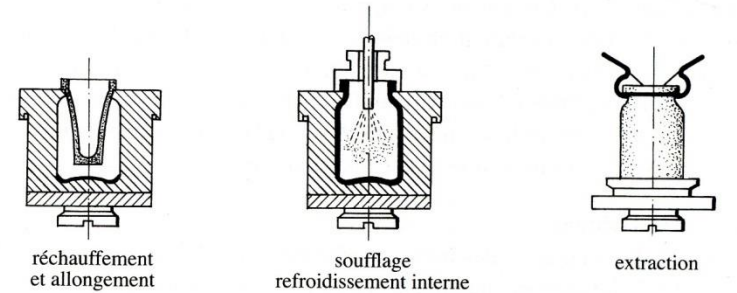
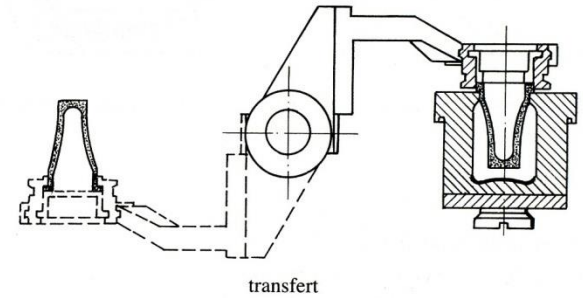
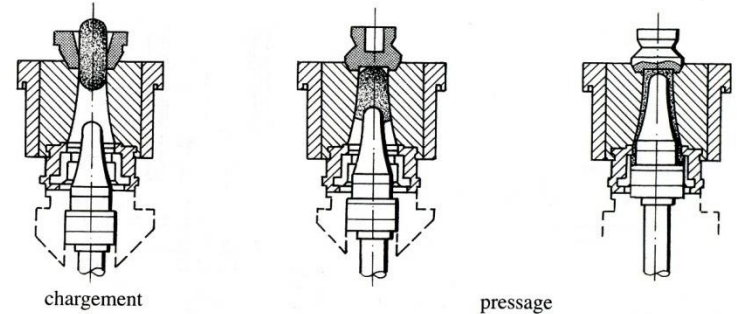
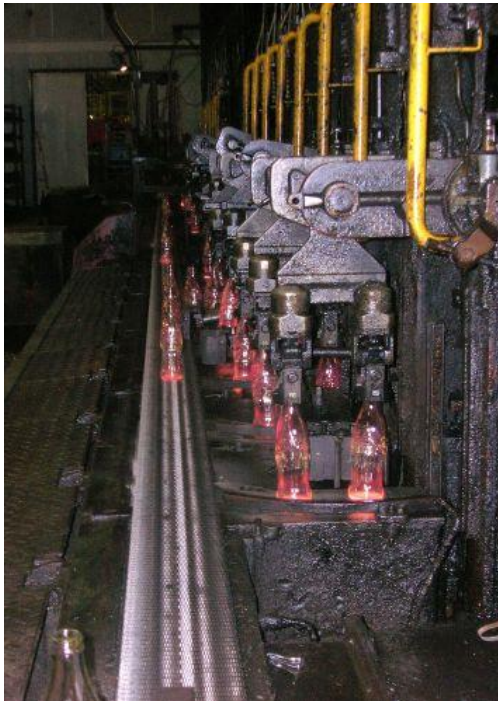


La mise en forme

Verre creux

Procédé « pressé – soufflé »

- formation de l'ébauche au moyen d'un poinçon métallique dont la forme bien définie permet d'obtenir une ébauche de répartition et d'épaisseur parfaitement déterminée (moins facile quand l'ébauche est obtenue par soufflage).
- systématiquement utilisé pour la fabrication des pots à large ouverture



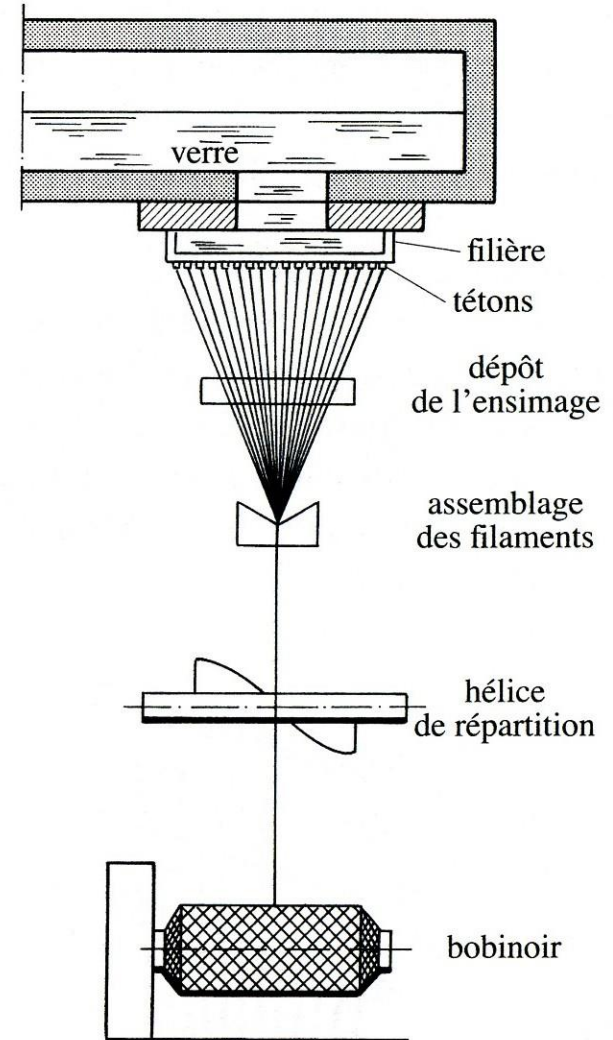
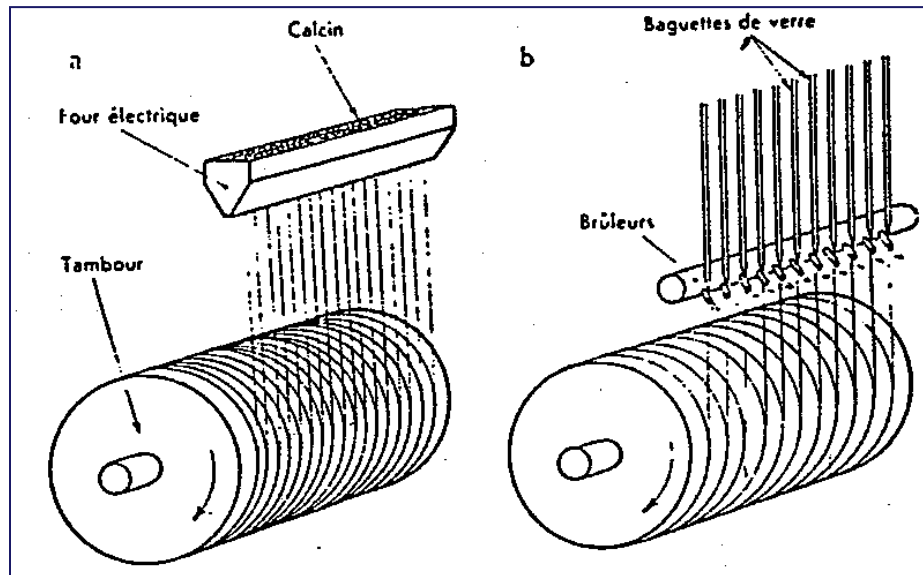
La mise en forme

Fibres de verre

on distingue fibres continues (textile) et fibres d'isolation (fibres courtes)

Etirage mécanique

- (à gauche) : four chauffé électriquement dont le fond est percé de petits orifices d'où sort le verre qui peut être étiré en fibres qui s'enroulent sur un tambour mis en rotation rapide
- (à droite) : on étire les fibres en partant d'une rangée de baguettes de verre chauffées à une extrémité par une série de brûleurs



La mise en forme

Fibres de verre

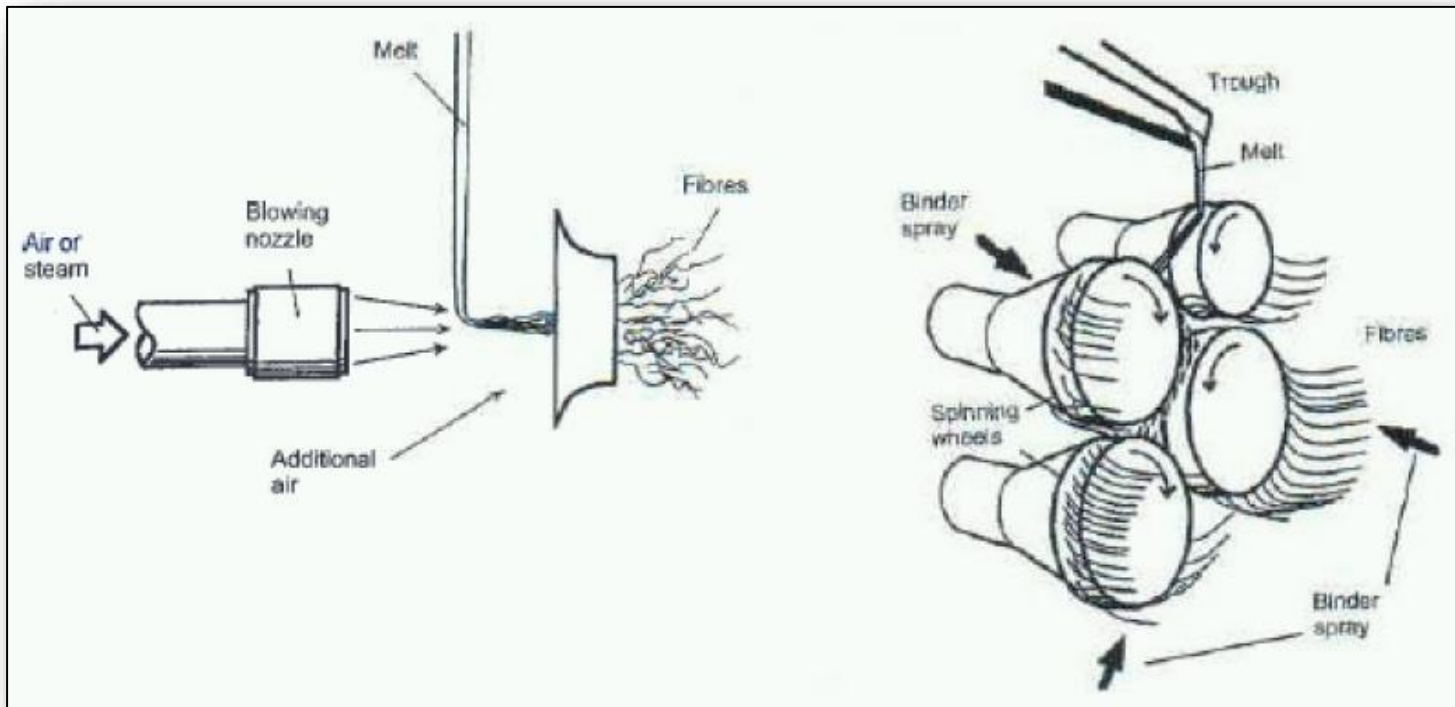
Etirage centrifuge

• un filet de verre fondu tombe sur un disque tournant à grande vitesse chauffé à sa périphérie par des flammes. La force centrifuge provoque l'étirage sous forme de fibres courtes de 25 μm de diamètre (laine de verre). Leur emploi est réservé à l'isolation et aux fibres de renforcement.

Etirage par fluide

• la méthode consiste à faire éclater les filets de verre et à provoquer le réétirage par les jets de gaz à grande vitesse. Le produit obtenu est composé de fibres super fines (0,5 à 5 μm de diamètre).

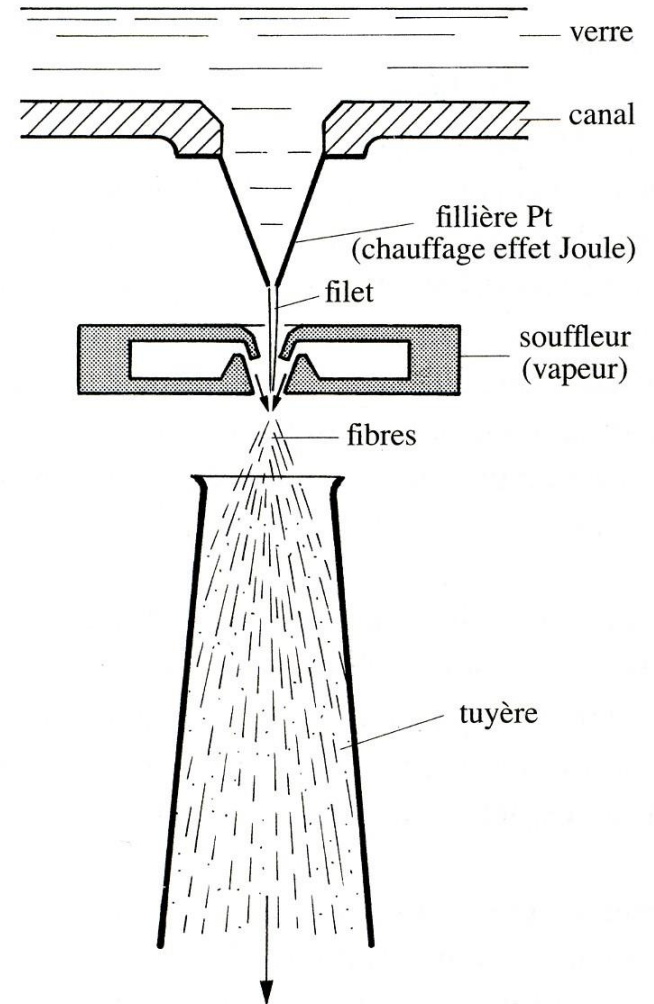
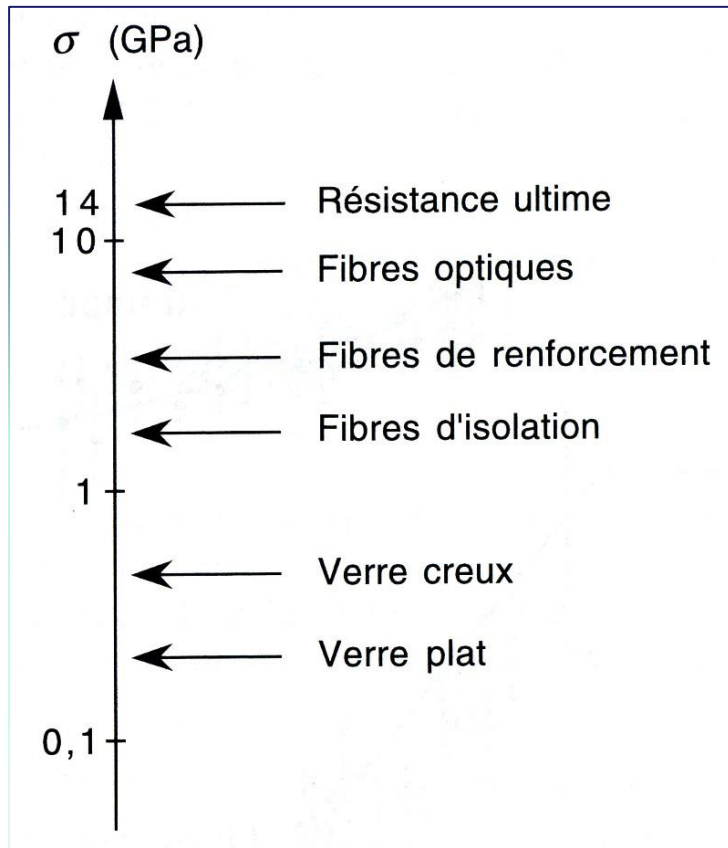
Il est possible de combiner le principe de centrifugation avec celui d'étirage par fluide



La mise en forme

Fibres de verre

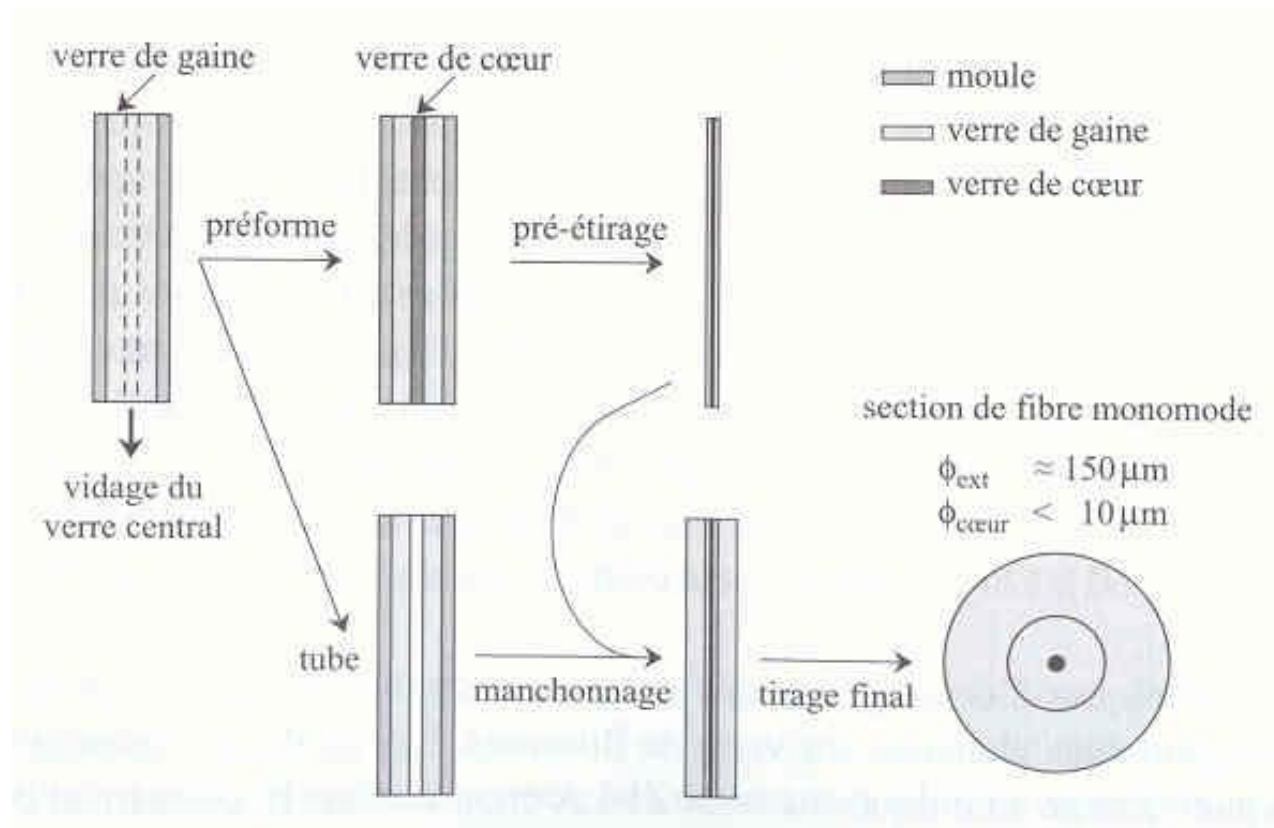
fibres d'isolation (fibres courtes)



Méthodes d'élaboration des verres de fluorures

Fibres optiques

1°) Coulage d'un tube de verre 2°) Coulage du verre cœur ($n >$) 3°) Etirage de la préforme mère

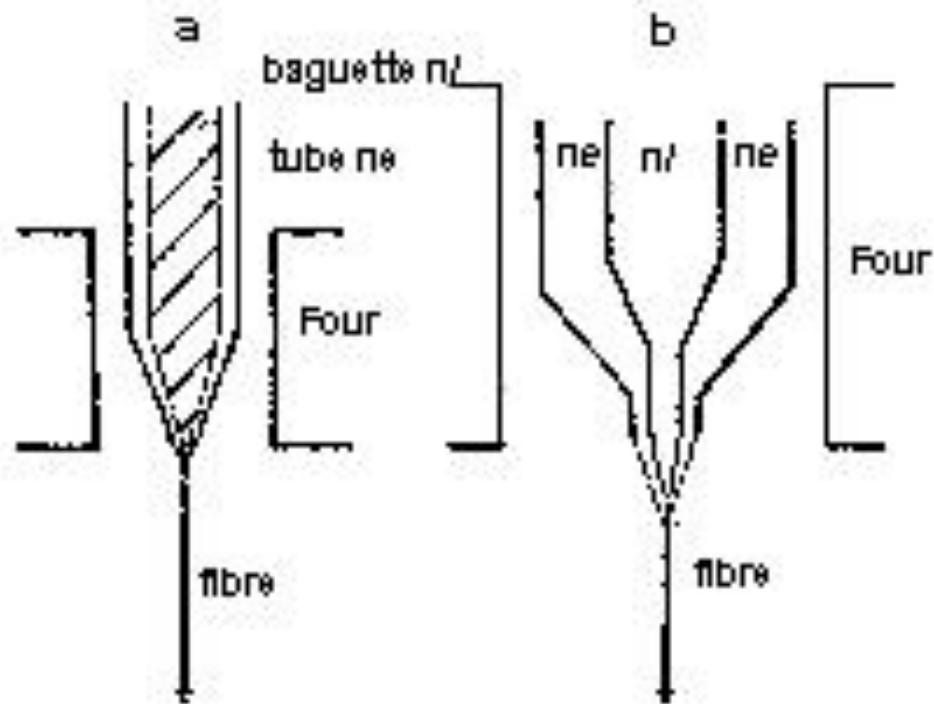


4°) la préforme étirée est manchonnée par un second tube et étirée de nouveau

La mise en forme

Fibres optiques

- une fibre gainée est fabriquée à partir d'une baguette de verre d'indice plus élevé insérée dans un tube de verre d'indice plus faible, l'ensemble est étiré dans un four (figure : a).
- un autre procédé consiste à étirer la fibre à partir de deux creusets concentriques, le creuset intérieur contenant le verre de cœur et l'extérieur le verre de gaine (figure : b)

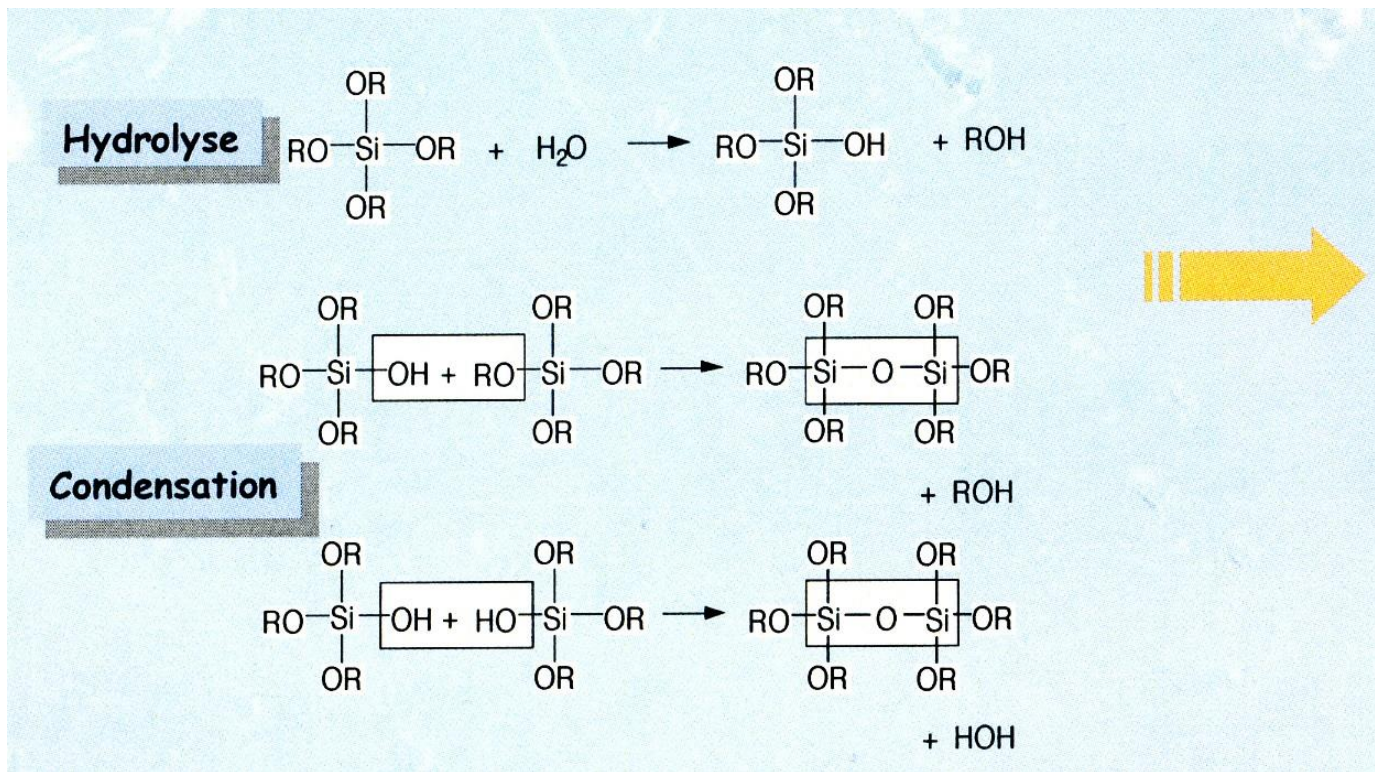


Formation des verres

- Conservation du désordre structural d'une phase liquide

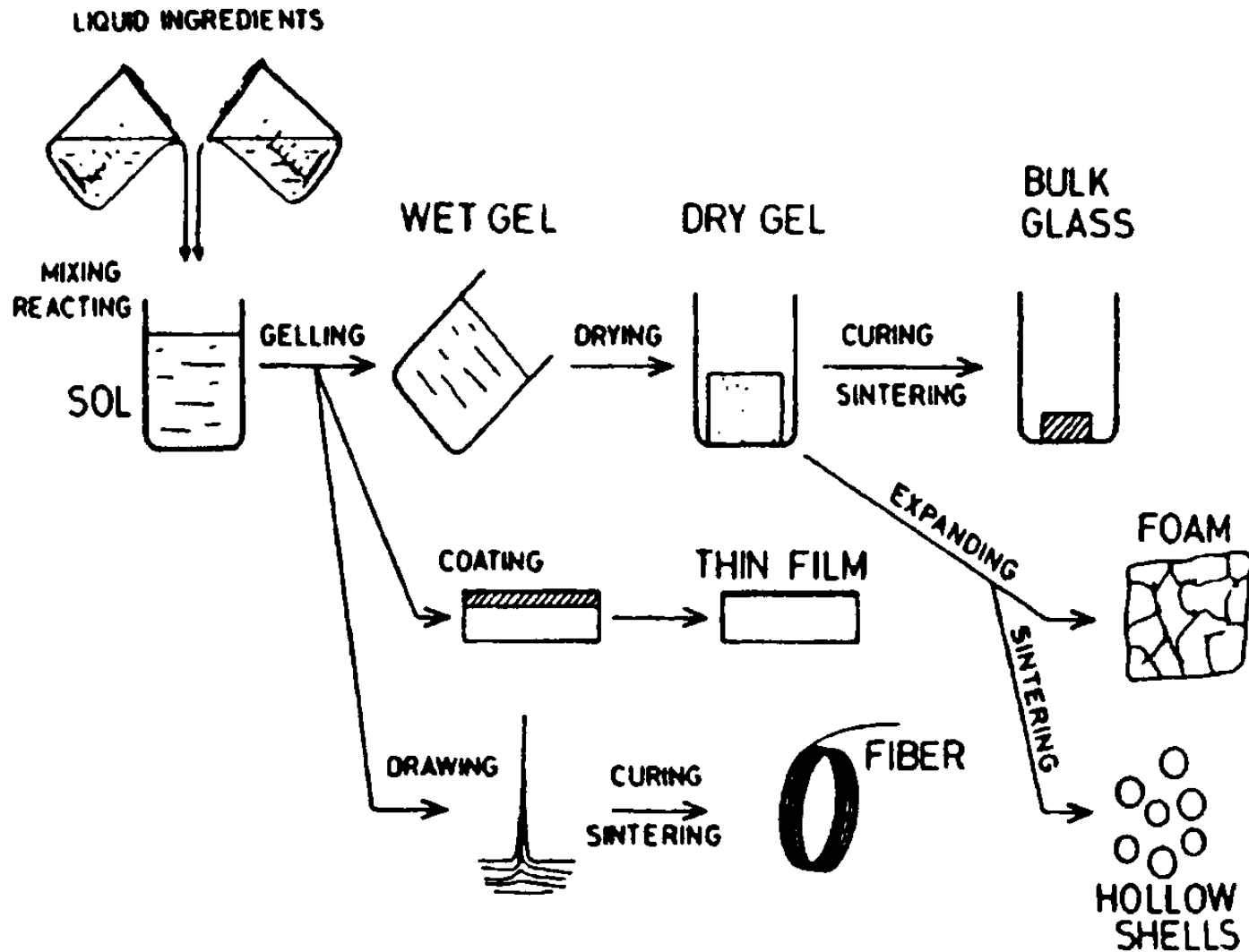
Autres méthodes:

a) Réactions de précipitation et coprécipitation: hydrolyse d'alcoolates et polycondensation qui conduisent à des gels



gels

Formation de verres par réactions sol-gel



Les impacts environnementaux de l'industrie verrière

1^{ère} source de pollution : utilisation d'énergie fossile ⇒ pollution de l'air

Autres sources :

- consommation de ressources naturelles
- production de déchets solides
- Pollution de l'eau (polissage, refroidissement).

Typical Emissions from 600 tpd Float Furnace Melting at 65 th/t with an 85% Line Yield				
	Concentration mg/m ³ at 8% O ₂ dry in dry waste gas	Mass kg/ton of glass cast	kg/ton of Saleable glass	kg/hr
Major Emissions				
CO ₂	203,000	510	600	12,800
SO _x as SO ₂	600	1.5	1.8	37
NO _x as NO ₂	2500	6.3	7.4	158
Particulates	150	0.38	0.45	9.5
Minor Emissions				
HCl	20	0.05	0.06	1.3
HF	3	0.01	0.01	0.2
CO	50–500	0.13–1.27	0.15–1.49	3.2–32

Les impacts environnementaux de l'industrie verrière

Déchets solides et aqueux : Le procédé « float » a remplacé le procédé de polissage du verre (générateur de beaucoup de déchets solides et aqueux). Le premier procédé fournissait **1 tonne** de déchets de polissage par tonne de verre plat produit. Aujourd'hui, les unités les plus performantes produisent **350g** de déchets par tonne de verre « flotté ». L'eau est principalement utilisée pour refroidir et se trouve dans un circuit fermé.

Emissions gazeuses : Principale pollution. La combustion des matières premières du verre s'accompagne de l'émission d'importantes quantités de **CO₂** (1 tonne par tonne de verre), de **SO_x**, de **NO_x** et de particules et de quantités mineures de HCl, de HF et de CO.

Les impacts environnementaux de l'industrie verrière

Les poussières : Les émissions des particules sont de l'ordre de 100-300 mg/m³.

Poussières en verre sodocalcique :

L'analyse chimique montre que cette poussière est constituée de **>95% de sulfate de sodium** provenant de la condensation d'espèces volatilisées du bain de verre. Ce composé est connu comme non toxique contrairement aux poussières de carbone issues d'autres industries. Ces poussières peuvent être réutilisées en tant que matières premières alternatives ; par exemple pour des verres de teinte verte.

Poussières des verres spéciaux :

Les poussières spéciales (contenant notamment du plomb) émises lors de la fabrication de verres pour TV, cristallerie sont récoltées par filtration soit par des *filtres électrostatiques* qui fonctionnent à plus de 400°C et filtrent directement les fumées soit par des *filtres à manches* pour les cristalleries. Les fumées traversent des manches filtrantes régulièrement décolmatées à contre-courant. Les poussières tombent dans une trémie et envoyées dans un container étanche.

Les impacts environnementaux de l'industrie verrière

Dioxyde de carbone : considéré comme le responsable des changements climatiques. La plupart des verreries se sont engagées auprès de l'AERES (Association des Entreprises pour la Réduction de l'Effet de Serre) à réduire le CO₂. Pour rappel, pour respecter le protocole de Kyoto, l'UE doit réduire de 8% ses rejets de gaz à effet de serre entre 1990 et 2008/2012.

Le CO₂ provient de deux sources durant la fabrication du verre sodocalcique : la combustion des hydrocarbures et la décomposition des carbonates (150 kg de CO₂ par tonne de verre fondu). *Difficile de réduire cette émission sans modifier la composition du verre.*

⇒ regarder à diminuer la pollution due aux carburants.

Le remplacement des huiles de pétrole par le gaz naturel permet une réduction de 20% de l'émission de CO₂.

Une meilleure isolation des fours pourraient réduire encore de 5 à 15%.

Un changement radical de la technique de fusion comme des fours électriques pourrait réduire considérablement l'émission de CO₂.

Les impacts environnementaux de l'industrie verrière

Les oxydes de soufre (SO_x) : La source de ces gaz vient principalement des huiles de pétrole et des sulfates ajoutés dans le bain de verre comme agents affinants. Le changement de carburants pour des carburants plus pauvres en S (3.5% à <1%) ou du gaz naturel permet de réduire cette émission.

Cependant, on ne pourra pas se passer des agents affinants et une émission nulle de SO_x n'est pas envisageable.

Les impacts environnementaux de l'industrie verrière

	chauffage au gaz	chauffage au fuel lourd HTS
SO ₂	58	62-68
Si	1,7	1 à 7
Na	20	10 à 25
K	1,1	1
Ca	4,8	1 à 8
Mg	0,9	0,4 à 1
Al	0,5	0,5 à 3
Fe	0,3	0,1 à 0,4
Ni	0,02	0,1 à 0,4
Cr	3,38	0,1 à 0,5
Zn	-	0,1
Pb	2,4	0,5 à 2
V	0	0,5 à 2
As	0,33	0,1 à 0,8

Les impacts environnementaux de l'industrie verrière

Les oxydes d'azote (NO_x) : très polluant, peut irriter les yeux, attaquer les bronches et provoquer les pluies acides. Il contribue également à l'effet de serre.

Les émissions sont importantes 1500-3000 mg/m³, principalement du NO dues aux températures très élevées nécessaires pour la fabrication d'un verre de qualité.

La réduction des émissions de NO_x est une **priorité absolue** depuis quelques années.

Les impacts environnementaux de l'industrie verrière

Moyens mis en oeuvre :

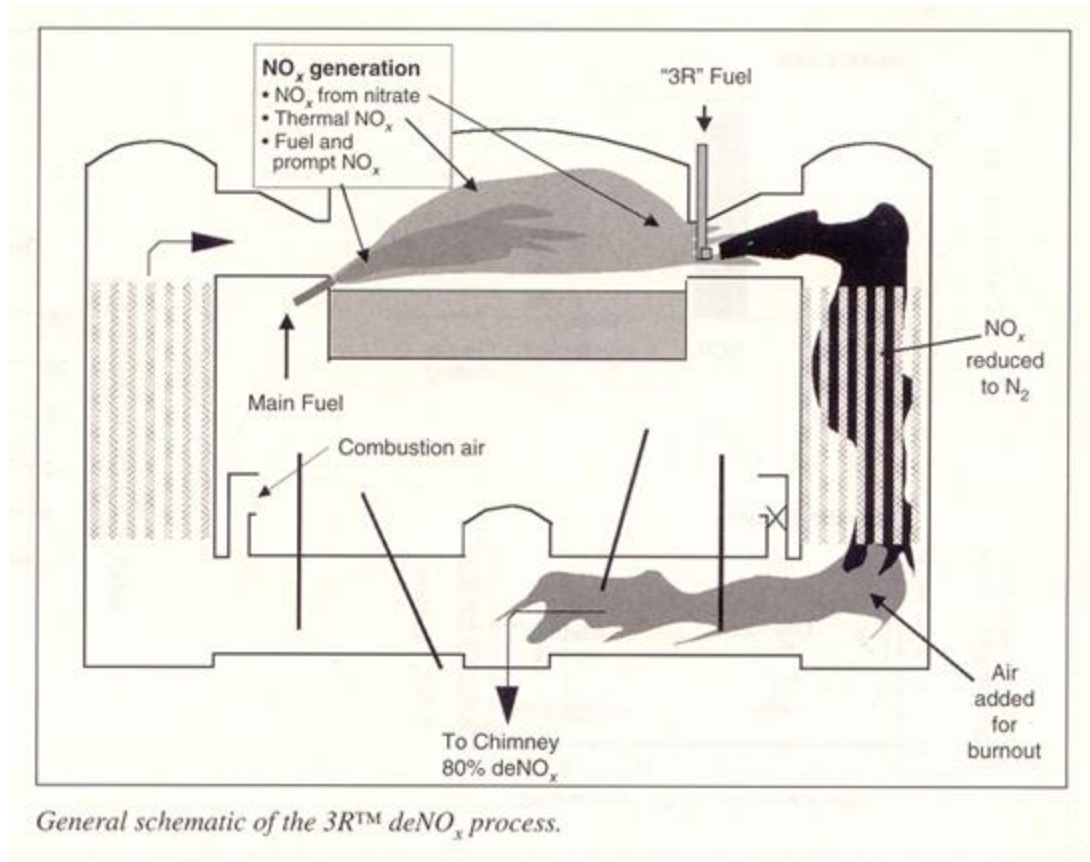
Un meilleur contrôle du développement de la flamme au-dessus du bain de verre (modifications des brûleurs, géométrie, angles d'inclinaison, positions, nombre et type d'injecteurs, optimisation des réglages de combustion, géométrie des fours...) a permis de réduire l'émissions de NO_x de 30 à 50%.

D'autres techniques sont disponibles telles que la fusion à l'oxygène et le reburning mais elles coûtent cher.

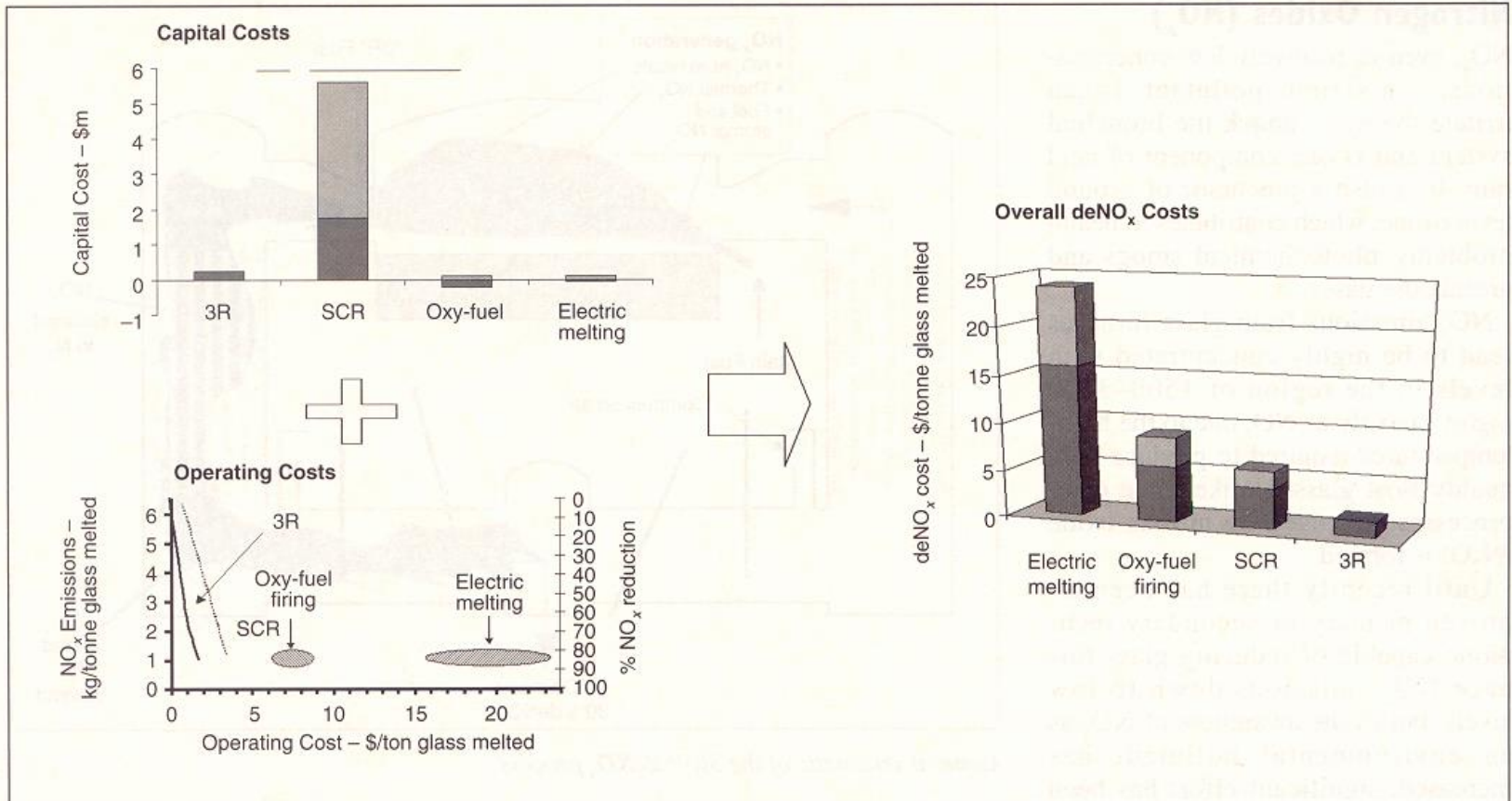
Les techniques SNCR (selective noncatalytic reduction) et SCR (selective catalytic reduction) consistent à réduire le gaz émis en N_2 et permettent de diminuer de 80% l'émission de NO_x mais à un coût élevé.

Pilkington a développé un procédé économique « Le procédé 3R » qui atteint les mêmes performances à savoir 1 kg de NO_x par tonne de verre. Il implique un contrôle de l'injection et de l'extraction des hydrocarbures du four. Du « Fuel 3R » est ajouté à la sortie du four pour réduire le NO_x présent dans les gaz sortants en N_2 . Cette chambre de réaction contient des échangeurs de chaleur. Le dernier stade consiste à brûler les gaz résiduels.

Les impacts environnementaux de l'industrie verrière

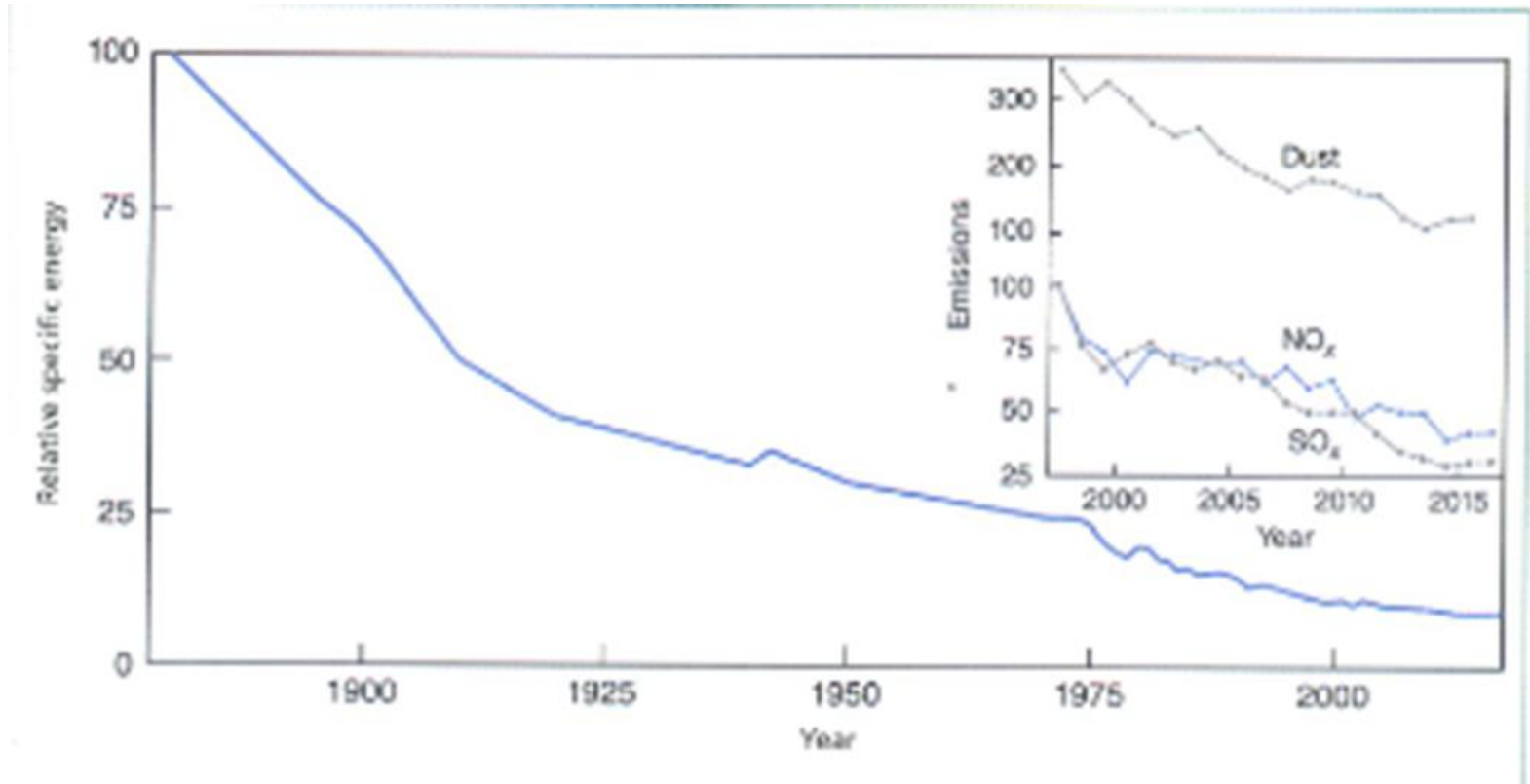


Les impacts environnementaux de l'industrie verrière



Capital, operating and overall costs for high levels of deNO_x on a large float furnace.

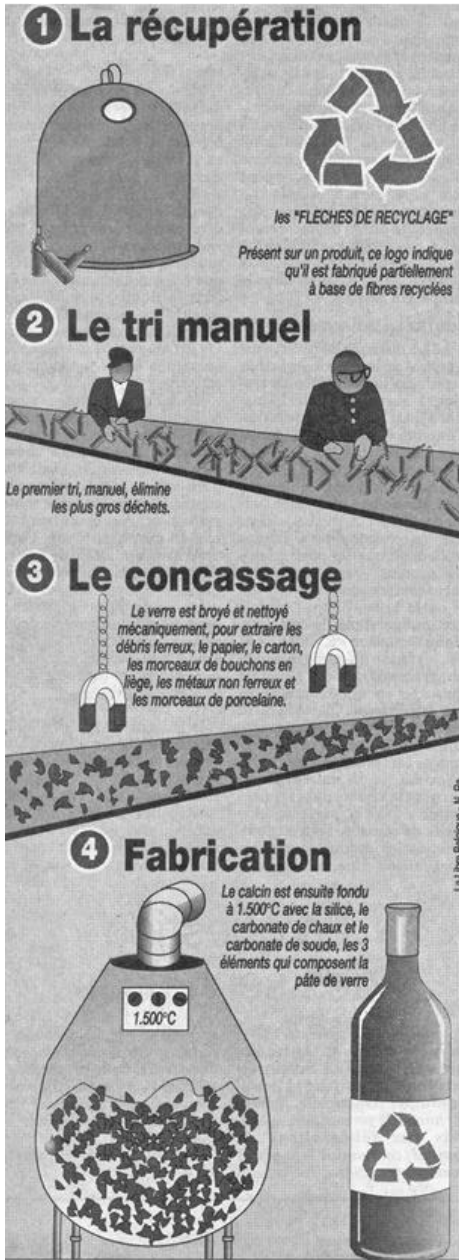
Les impacts environnementaux de l'industrie verrière



Les impacts environnementaux de l'industrie verrière

Fluor et chlore : Quelques fois présents à l'état de traces dans les matières premières, ainsi que produits par certains traitements de surface, après neutralisation des fumées, ces gaz se retrouvent dans les poussières ($< 5\text{mg/m}^3$ pour HF et $< 30\text{ mg/m}^3$ pour Cl).

Cas du verre opale : La fabrication du verre opale (qui contient de 5 à 7 % de F) émet du gaz fluor, très volatil à haute température. Pour obtenir cette composition dans un four à flamme classique, il fallait introduire 10 % de F. Aujourd'hui, les verriers utilisent des fours électriques appelés à voûte froide. Le verre est fondu par effet joule et une couche épaisse de composition froide, non fondue, recouvre le bain. Cette couche piège le fluor émis qui est réincorporé dans la masse.



Début des années 70, des verriers européens ont eu l'idée de récolter le verre usagé.

⇒ Amélioration de la gestion des déchets d'emballages.

Avantages :

Économies d'énergie

Réduction des quantités de verre mises en décharge alors que la consommation du verre est en hausse

Préservation de MP vierges

Simplicité : système en boucle

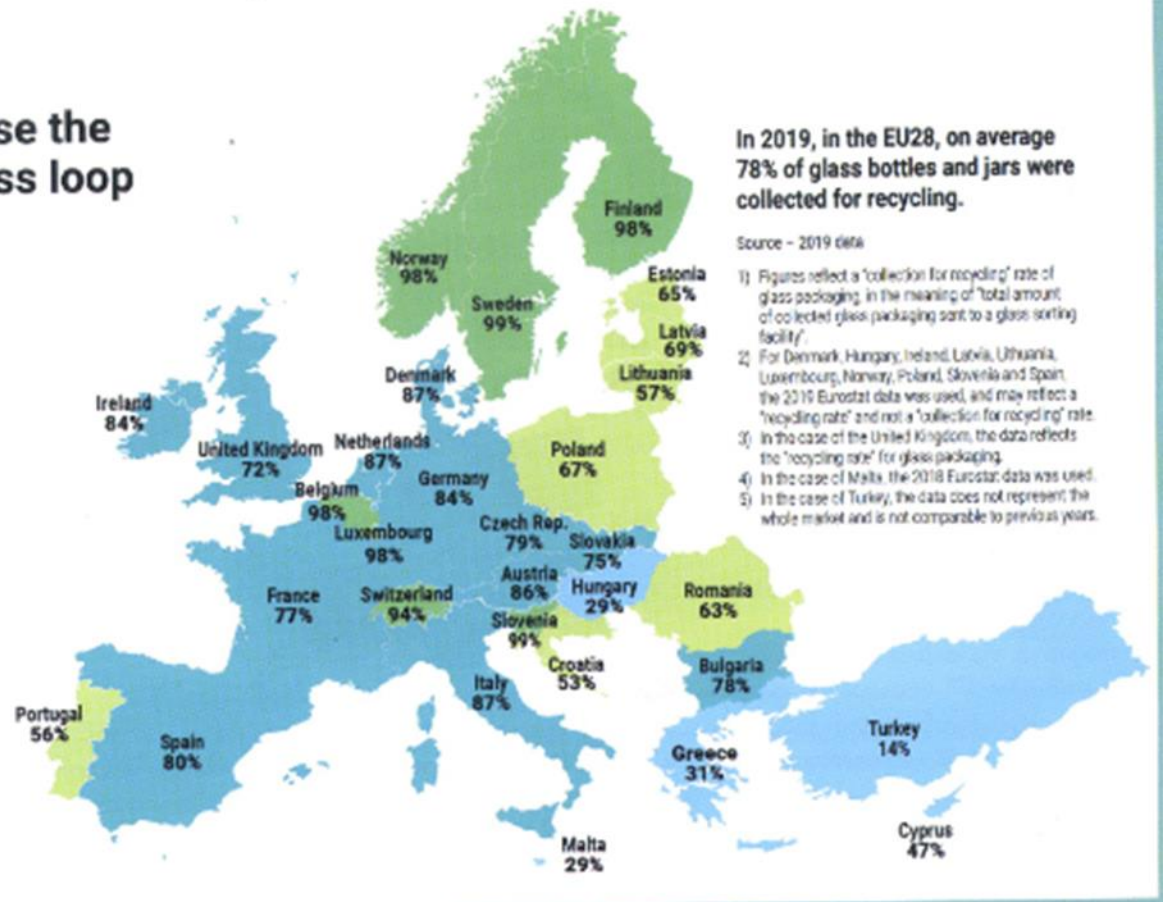
(producteur de récipient, conditionneur, distributeur, consommateur, collecte par conteneur, transformation du récipient usager en calcin prêt à l'enfournement chez le producteur).

Face au succès rencontré, les installations de retraitement utilisent des équipements de plus

Le recyclage



close the
glass loop



In 2019, in the EU28, on average 78% of glass bottles and jars were collected for recycling.

Source - 2019 data

- 1) Figures reflect a 'collection for recycling' rate of glass packaging, in the meaning of 'total amount of collected glass packaging sent to a glass sorting facility'.
- 2) For Denmark, Hungary, Ireland, Latvia, Lithuania, Luxembourg, Norway, Poland, Slovenia and Spain, the 2019 Eurostat data was used, and may reflect a 'recycling rate' and not a 'collection for recycling' rate.
- 3) In the case of the United Kingdom, the data reflects the 'recycling rate' for glass packaging.
- 4) In the case of Malta, the 2018 Eurostat data was used.
- 5) In the case of Turkey, the data does not represent the whole market and is not comparable to previous years.

Développements futurs :

Tri par couleurs

Ce type de tri permet en effet d'accroître les capacités des fours de verrerie à utiliser le calcin. Des systèmes de tri optique automatique sont à l'étude.

Excédents de calcin

Le calcin est exporté dans des pays qui en manquent ou est utilisé dans d'autres applications comme la production de fibres de verre, assise pour les routes, matériau pour le bâtiment...

Chapitre 4 Les vitrocéramiques

Historique

René-Antoine Ferchault de Réaumur 1683 -
physicien et naturaliste français.

invente en 1729 un verre blanc opaque, nommé
"porcelaine de Réaumur" qui n'est qu'un verre
dévitrifié par chauffage et refroidissement.

Restée un objet de curiosité jusqu'aux années 1950-
1960 où la société Corning a mis au point les
vitrocéramiques.

Idée: remplacer le processus normal de
dévitrification qui démarre à partir d'un nombre
limité de germes par un processus catalysé par un
très grand nombre de centres disséminés dans tout
le volume du verre.



Cristallisation contrôlée des verres

Catalyseurs de nucléation

Métaux: Particules colloïdales provenant de la décomposition d'oxydes sous l'action de la chaleur pendant la fusion. La solubilité décroissant avec la T précipitation de particules métalliques: Cu, Ag, Au, Pt avec comme agent réducteur SnO_2

Halogénures: Fluorures (cryolithe Na_3AlF_6 ou fluosilicate de sodium Na_2SiF_6) ajoutés au verre (2 à 4 %) provoquent l'opacification (verres opales). Si on diminue le pourcentage, vitrocéramiques.

Sulfures, séléniures

Oxydes: Certains oxydes provoquent une séparation de phase (démixtion) conduisant à la formation d'une dispersion fine: TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , MoO_3 , WO_3

Cristallisation contrôlée des verres

Mécanisme de cristallisation contrôlée

Soit la formation d'une interface très importante au cours de la démixtion qui peut servir de site préférentiel pour la nucléation d'une phase cristalline.

Soit la séparation de phases provoque le déplacement des concentrations des constituants vers les compositions proches des phases précipitantes

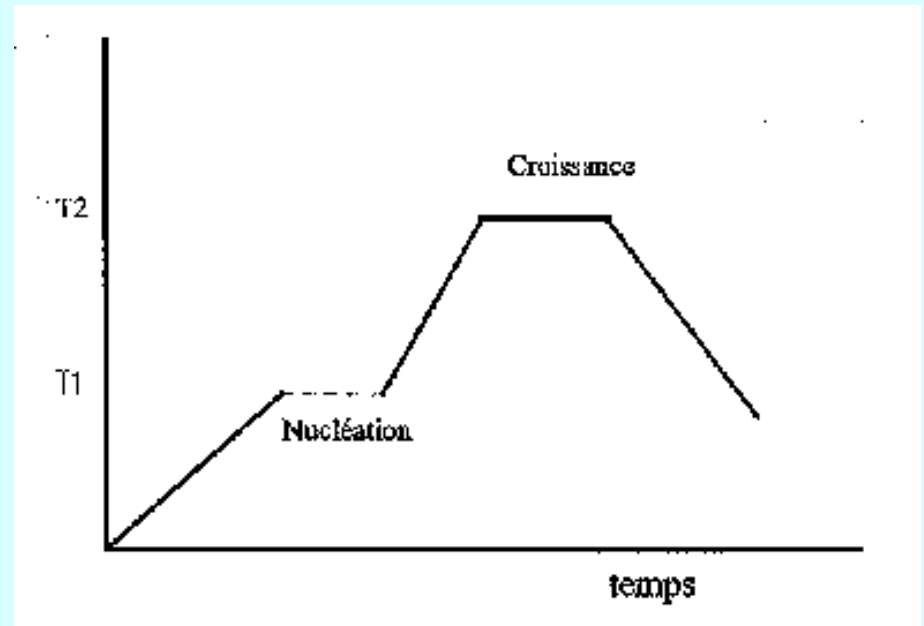
Soit la séparation de phases métastables peut conduire à une précipitation d'une phase plus stable.

Cristallisation contrôlée des verres → vitrocéramiques

Ajout d'agents nucléants
(particules colloïdales de métal
provenant de la réduction
d'oxydes dans le bain)

Cu, Ag, Au, Pt avec réducteur
SnO₂.

Cycle thermique avec palier à
basse T pour favoriser la
nucléation suivi d'un palier à
haute T pour la croissance des
germes



Finesse des grains < μm

Propriétés mécaniques améliorées
350MPa cordiérite > 70 MPa verre

Modification des propriétés

Les propriétés de la vitrocéramique dépendent de

- la nature des phases précipitées
- du degré de cristallinité
- de la taille des cristallites

Les vitrocéramiques sont généralement opaques mais aussi translucides ou transparentes.

Tout verre peut être vitrocéramisé à condition de trouver le nucléant adéquat.

Avantages

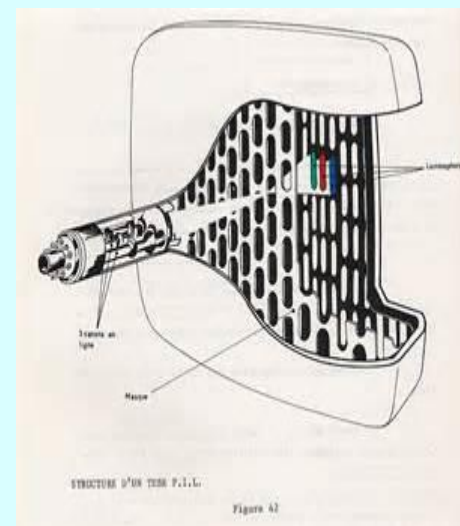
- Utilisation des techniques de formage rapides utilisées en verrerie → objets de forme complexe ou à parois minces
- Finesse extrême du grain ($< \mu\text{m}$. Par ex: alumine 10 à 20 μm et porcelaine 40 μm) et absence de porosité.
- Propriétés mécaniques excellentes: 350 MPa cordiérites contre 70 MPa verre de départ. Ceci s'explique par l'action des microcristallites qui limitent la propagation des défauts de Griffith.

Exemples de systèmes

$\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$

Solubilité du disilicate de lithium dans l'HF 10 x plus élevée que celle du verre

La vitrocéramisation avec un nucléant photosensible permet d'obtenir par masquage des portions cristallisées susceptibles d'être dissoutes → Fabrication de plaques perforées pour les canons des tubes de TV couleur et microcircuits.



$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$: La famille la plus utilisée

Agents nucléants: TiO_2 et ZrO_2

Phases cristallines: β -eucryptite $\text{Li}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 2\text{SiO}_2$ (LA2S) et β -spodumène $\text{Li}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 4\text{SiO}_2$ (LA4S)

Matériaux ayant de coefficients de dilatation thermique très faibles. Appl: vaisselle à feu

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$

Agents nucléants: TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2

Phases cristallines: cordiérite $2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$ (2M2A5S) et des s.s.dérivées du quartz

Résistance électrique élevée, résistance mécanique élevée et α faible. Appl: radomes, isolateurs

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$: agent nucléant TiO_2 et phase cristalline: néphéline (ss dérivée de la tridymite)

Chemical composition of glass ceramics (wt%)

Component	β -spodumene	β -quartz	Cordierite	Mica	Lithium silicate	Slagsitall
SiO ₂	69.7	68.5	56.0	46.2	79.3	58.4
Al ₂ O ₃	17.9	19.2	19.7	16.6	4.2	7.0
Li ₂ O	2.6	2.8			9.4	
Na ₂ O	0.3	0.13			1.5	4.6
K ₂ O	0.1	0.1		9.5	4.1	0.5
B ₂ O ₃				8.5		2.6
MgO	2.8	1.75	14.7	14.8		2.6
BaO		0.75				0.5
CaO			0.11			23.4
ZnO	1.0	1.0			1.0	
Fe ₂ O ₃		0.08				0.14
TiO ₂	4.8	2.6	9.0			0.2
ZrO ₂		1.7				
As ₂ O ₃	0.9	0.75	0.5			
Others		0.5Nd ₂ O ₃ 0.0005V ₂ O ₅		7.6F	0.4Sb ₂ O ₃	1.1MnO, 0.42S

Mechanical properties of glass ceramics at room temperature

Property	β -spodumene	β -quartz	Cordierite	Mica	Lithium silicate	Slagsitall
Density (kg m^{-3})	2510	2580	2600	2520	2410	2660
Modulus of rupture, abraded (MPa)	83	70	240	100	150	100
Modulus of elasticity (GPa)	80.7	93.4	119	65	74.5	95.0
Young's modulus (GPa)	80.7	93.4	119	65	74.5	95.0
Shear modulus (GPa)	33.3	39.4	47.8	26	31.9	38.6
Poisson's ratio ν	0.21	0.19	0.24	0.26	0.17	0.23
Microhardness (HK_{100})	660	685	698	250	488	577
Critical stress intensity ($\text{MPa m}^{1/2}$)	0.8	0.7	2.1	1.1	1.5	0.7
Fracture energy (J m^{-2})	3.7	2.4	17.2	8.2	14.0	2.3

Table 4
Electrical and chemical properties of glass ceramics

Property	β -spodumene	β -quartz	Cordierite	Mica	Lithium silicate	Slagsitall
Log volume resistivity ρ (Ω cm, dc)						
25 °C	13.9	13.7			14.7	11.1
200 °C	8.8	8.2	10.9	11.0	10.0	7.0
400 °C	6.3	5.2	8.5	7.9	6.7	4.7
Dielectric constant (25 °C, 100 kHz)	6.93	7.44	5.71	6.15	5.94	7.92
Loss tangent $\tan \delta$ (25 °C, 100 kHz)	0.0058	0.0102	0.0021	0.0026	0.0057	0.0171
Dielectric strength (kV mm ⁻¹ , dc, 25 °C, 0.25 mm sample)	150	142	160	173	169	79
Weight loss per unit area (mg mm ⁻²)						
5% HCl (95 °C, 24 h)	0.0001	< 0.0001	0.1	1.1	0.0008	0.0021
H ₂ O (95 °C, 24 h)	0.0001	0.0001	0.0002	0.0001	0.0002	0.0002
N:50 Na ₂ CO ₃ (95 °C, 24 h)	0.0001	0.0018	0.0002	0.005	0.006	0.0004
5% NaOH (95 °C, 24 h)	0.04	0.031	0.1	0.4	0.04	0.02

Thermal properties of glass ceramics

Property	β -spodumene	β -quartz	Cordierite	Mica	Lithium silicate	Slagsitall
Thermal expansion coefficient α (10^{-7} K^{-1})						
25–200 °C	10.2	5.7	64.6	88.4	10.75	68.5
25–400 °C	10.9	6.5	48.6	88.5	96.2	68.4
25–600 °C	11.0	6.8	44.5	101.5	105.8	72.8
25–800 °C	12.5	7.7	43.5	128.5	127.3	93.1
Thermal conductivity ($\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)						
25 °C	2.1		4.0	2.1	2.6	
200 °C	2.2		3.4	2.1	2.0	
600 °C	2.3		3.0	3.3		
Specific heat c_p (J kg^{-1})						
25 °C	79.9	78.2	80.3	76.1	87.0	76.9
200 °C	100	100	98.3	93.7	97.5	97.0
600 °C	122	125	116	~ 109	~ 118	123
Thermal diffusivity ($10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)						
25 °C	1.11	0.84	1.7	0.68	1.46	0.75
200 °C	0.92	0.68	1.4	0.55	0.99	0.55
600 °C	0.78	0.59	1.1	0.55	0.73	0.48
Softening temperature (°C)						
	1248		> 1300	1110	877	

Applications spéciales

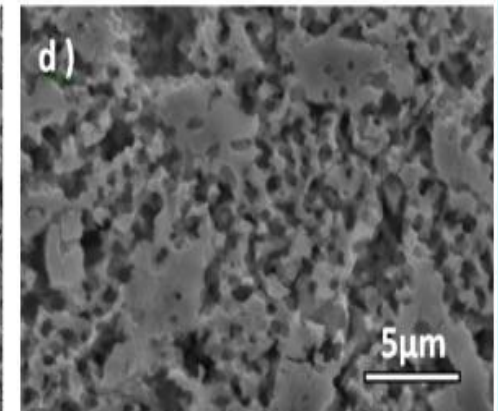
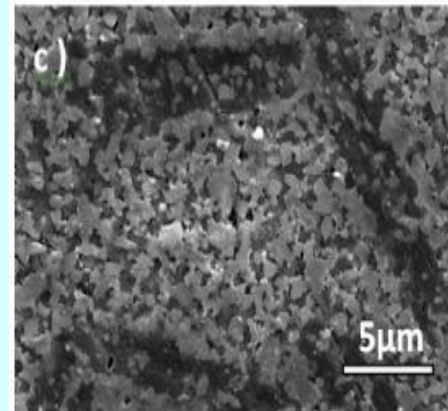
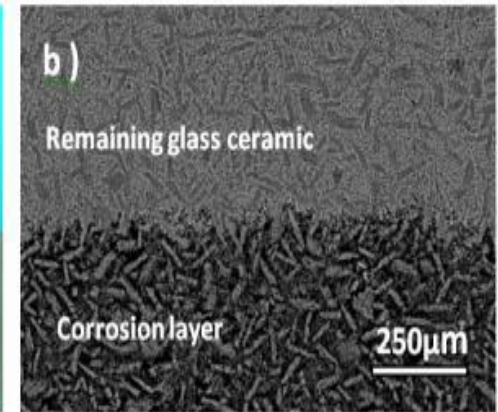
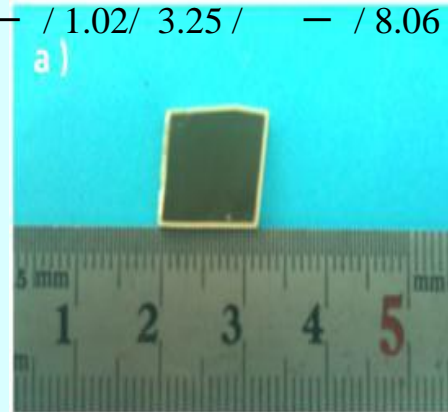
Les « Slag-cerams »: Conversion des laitiers du haut-fourneau en vitrocérames par ajout des oxydes manquants et le nucléant approprié

The compositions of the refined Banyan Obo ore tailing and fly ash (wt%)

	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaF ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	REO	Rest
Tailing :	17.21	7.20	27.56	5.32	3.11	1.24	10.35	3.14	17.35	1.25	6.27
Fly Ash : .	47	20.35	53.44	3.15	1.11	1.15	—	1.02	3.25	—	8.06

The composition of the parent glass used (wt%)

Tailing	Fly Ash	CaO	Al ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃	BaSO ₄	Borax
Content	50 / 25	/10	/5	/5	/2	/3



Applications spéciales

Dévittrification d'une faible couche superficielle d'un verre pour augmenter la résistance mécanique en introduisant des contraintes de compression en surface.

Exemples:

- ❖ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ $\sigma_F = 60$ MPa
- ❖ Echange ionique $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Li}^+$ dans le système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O} + \text{TiO}_2$ dans un bain de sels de lithium et vitrocéramisation de la couche avec précipitation de β -eucryptite et de quartz $\rightarrow \sigma_F = 350$ à 760 MPa

Cristaux de mica nucléés à partir de fluorophlogopite $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$. La subdivision de la matrice vitreuse par ces cristallites permet un usinage avec des outils en acier conventionnel.

Substrats pour l'électronique: courant: Al_2O_3 mais développement de vitrocéramiques avec α proche de celui du Si.

Biomatériaux: Verres de phosphate de calcium peut être vitrocéramisés pour former de l'apatite, matériau proche de la partie minérale de l'os.

Cristallisation des verres

application principale : $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) avec précipitation de β -eucryptite et β -spodumène (α petit)

vitrocéramiques usinables :

Système $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ avec TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2

- Novmac → éléments de prothèse dentaire
- Macor[®] de Corning (4 % de F) – dispersion de mica fluorophlogopite dans 45 % de verre borosilicaté

