

INTRODUCTION

I.1. Historique

L'histoire du verre peut être divisée en quatre périodes.

Première période : des origines au 1^{er} siècle a.J.C.

Le verre, dont les origines restent incertaines, est connu depuis la plus haute antiquité. Il a peut-être été découvert il y a 6000 ans sur les bords du Nil. En effet, selon Pline l'Ancien, des marchands phéniciens posèrent leur marmite sur des blocs de carbonate de sodium naturel qui fondant sous l'action du feu et se mélangeant au sable du rivage donna un corps brillant, plus ou moins transparent après refroidissement.

Le verre fut utilisé non pour sa transparence (car il était opaque en raison des températures trop basses donnant une fusion incomplète) mais pour son aptitude à être façonné permettant de fabriquer des perles et amulettes (que l'on a retrouvées dans les tombeaux en Egypte).

Vers 1500 a.J.C., apparaissent les premiers verres creux : on coulait le verre autour d'un noyau en verre puis on le passait sur une plaque de marbre et le repassait quelque peu au feu. Après refroidissement, on brisait le noyau.

Deuxième période : du 1^{er} siècle a.J.C. au début du XX^e siècle.

Invention de la canne à souffler ce qui a facilité la fabrication de récipients.

L'industrie du verre se développe d'abord chez les phéniciens, ensuite à Rome (verre à vitres retrouvé à Pompéi) et enfin en Gaule.

A Venise au XV^e siècle, tous les artisans étaient groupés sur l'île de Murano et gardaient leurs secrets de fabrication. L'art du verre s'est peu à peu étendu à toute l'Italie, la France, l'Espagne, l'Europe Centrale (verriers de Bohême).

Saint Gobain fut la première entreprise en France en 1665.

Troisième période : début du XX^e siècle à 1960.

Apparaissent les grosses installations verrières permettant une fabrication de masse de verre plat et verre creux. Les procédés d'étirage direct permettent d'obtenir des rubans de verre plat continus. La technique du "float glass" en 1960 a supplanté les autres procédés d'étirage sauf pour les faibles épaisseurs (< 2 mm).

Quatrième période : depuis 1960.

Notre ère est celle des verres dits spéciaux autres que le cristal, le Pyrex et le verre d'optique. Précédemment, on pensait que l'obtention de verre n'était possible qu'à partir de silice, de soude, de chaux, de magnésie, de potasse, d'oxydes de plomb et de bore. En réalité, une grande variété de verres inorganiques (oxydes, halogénures, sulfures...) peuvent être fabriqués en contrôlant et adaptant les relations entre vitesse de refroidissement et viscosité et les processus de nucléation et de diffusion à haute température. En associant par exemple le B, Si, P, Ge (ions fortement chargés) avec d'autres constituants comme O, métalloïdes..., F (valence 1 ou 2), on peut créer une gamme très variée de verres ayant des propriétés parfois surprenantes (résistance mécanique élevée, coefficient de dilatation nul, malléabilité à température ambiante...)

Outre les verres inorganiques, on fabrique aujourd'hui des verres organiques et métalliques.

Exemples de verres spéciaux :

- vitrage réfléchissant IR
- vitrage actif à cristaux liquides
- vitrage autonettoyant
- revêtement hydrophobe
- fenêtre éclairante
- fibres de renfort

I.2. Définition

Le mot "verre", dans le langage courant, désigne un matériau fragile et transparent. Par contre, il prend une signification beaucoup plus large, dans le langage scientifique, à savoir des solides non cristallins c'est-à-dire ne présentant pas de structure ordonnée à longue distance.

I.3. Formation des verres

Un solide non cristallin peut être obtenu essentiellement par trois voies différentes :

- en conservant le désordre structural d'une phase liquide,
- en profitant du caractère désordonné d'une phase gazeuse,
- ou en désorganisant une phase cristalline.

I.3.1. Formation à partir d'une phase liquide.

I.3.1.1. FIGEAGE D'UN LIQUIDE

La majorité des minéraux forment, en fondant, des liquides dont la viscosité est peu élevée. Lors du refroidissement, ces liquides cristallisent rapidement au passage par le point de fusion et ceci même si la vitesse de refroidissement est élevée.

Il existe, cependant, des substances qui forment, en fondant, des liquides de viscosité élevée qui maintenus légèrement en dessous du point de fusion, cristallisent lentement. Suivant la vitesse de refroidissement, la cristallisation pourra ou non se produire. Si la vitesse de refroidissement (appelée vitesse de trempe) est suffisamment élevée, le liquide se fige sans cristalliser et forme un verre.

Les substances vitrifiables sont :

- a) les éléments : phosphore, soufre et sélénium
- b) les oxydes : SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 , Sb_2O_3 .

Les oxydes constituant le verre appartiennent à deux groupes bien distincts :

1°) **les oxydes formateurs** ou vitrifiants qui forment des réseaux tridimensionnels et peuvent à eux seuls former des verres; ce sont principalement la silice et l'anhydride borique (B_2O_3) mais aussi GeO_2 et P_2O_5 , leurs cations formateurs viennent tous de la même région du tableau périodique.

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

Ces éléments ne sont pas suffisamment électropositifs pour former des structures ioniques tels que MgO, NaCl... et pas assez électronégatifs pour former des liens covalents tels que CO₂.

En fait, la liaison dans les verres est un mélange d'ionique et de covalent et la structure est à trois dimensions.

Les oxydes des autres éléments voisins dans le tableau périodique montrent également une tendance à former des verres. Ainsi, As₂O₃, Ga₂O₃, Bi₂O₃, SeO₂, TeO₂ et Al₂O₃ sont des formateurs de verres "conditionnels" c.à.d. que seuls ils ne forment pas de verre mais peuvent le faire en présence de certains autres oxydes non formateurs de verres (par exemple: il existe plusieurs compositions liquides dans le système CaO-Al₂O₃ qui forment des verres alors que CaO et Al₂O₃ ne forment pas, à eux seuls, des verres) ou en présence de formateurs de verres: SiO₂, B₂O₃, GeO₂ et P₂O₅.

2°) **les oxydes modificateurs** qui n'entrent pas directement dans la structure tels Na⁺, Ca⁺⁺Ils comprennent

- *les oxydes fondants* qui abaissent la température de fusion. Par exemple, Na₂O, K₂O dans les verres courants et Li₂O dans les verres spéciaux. La température de fusion de la silice est de l'ordre de 1800°C ce qui nécessite l'ajout d'oxydes fondants dans la fabrication du verre.
- *les oxydes stabilisants* : les verres résultant de la fusion de silice et d'oxydes alcalins ont l'inconvénient d'être solubles dans l'eau. On diminue cette solubilité en incorporant des oxydes alcalino-terreux comme par exemple CaO

et MgO pour les verres courants et BaO pour les verres spéciaux. Dans ce dernier cas, on peut également ajouter du PbO.

Les oxydes principaux se rangent comme suit dans l'ordre décroissant des vitesses de dissolution: $K_2O > Na_2O > Li_2O > PbO > B_2O_3 > BaO > CaO > ZnO > MgO > TiO_2 > Al_2O_3 > ZrO_2$

3°) certains oxydes peuvent jouer un rôle de formateur ou de modificateur de réseau; on les appelle **oxydes intermédiaires** ou amphotères. Citons par exemple l' Al_2O_3 qui est à la fois formateur de réseau et stabilisant..

Notons également que la vitrification n'est, en général, possible que dans certaines limites de composition.

Les verres industriels sont presque exclusivement des verres de silicates, la composition du verre courant étant approximativement 70 SiO_2 , 20 Na_2O , 10 CaO (en mole %) et a très peu évolué comme le montre le tableau ci-dessous. Par contre, la grande évolution se situe au niveau de la transmission de la lumière avec des taux actuels de près de 96%.

Comparaison de la composition d'un verre moderne avec celle d'un verre du 4^{ème} siècle

	Verre moderne	Palestine 4 ^{ème} siècle
SiO_2	72.5	70.5
Na_2O	13	15.7
K_2O	0.3	0.8
CaO	9.3	8.7
MgO	3	0.6
Al_2O_3	1.5	2.7
Fe_2O_3	0.1	0.4

c) les chalcogénures : les verres se forment dans les systèmes binaires As-S. As-Se, P-Se, Ge-Se...

d) les halogénures : BeF_2 et $ZnCl_2$.

e) les sels fondus : certains mélanges de nitrates, de sulfates, de carbonates, de phosphates, d'acétates... présentent des domaines de formation de verres.

- f) les solutions aqueuses de sels, acides, bases : solutions aqueuses de H_2SO_4 , KOH, LiCl...
- g) les composés organiques : méthanol, éthanol, glycérol, glucose, toluène...
- h) les polymères organiques : macromolécules de polyéthylène, chlorure de polyvinyl, polystyrène... donnent des "verres organiques".
- i) les métaux : certains alliages métalliques peuvent être vitrifiés : Pd-Si, Fe-B, Cu-Zn... Notons que les alliages métalliques nécessitent une vitesse de trempe très élevée (10^6 °/s) pour vitrifier.

I.3.1.2. AUTRES METHODES

a) Réactions de précipitation et copréciptation :

C'est le cas des réactions d'hydrolyse et polycondensation qui conduisent à des gels.



b) Réactions de polymérisation :

Lors de la synthèse des composés macromoléculaires organiques.

c) Elimination de solvant :

Lors de la préparation de substances organiques, de colles.

d) Dépôts électrolytiques :

L'oxydation anodique de Al, Zr, Nb, Ta conduit aux oxydes amorphes correspondants apparaissant sous forme de couches minces à la surface des anodes.

I.3.2. Formation à partir d'une phase gazeuse.

La condensation d'une vapeur sur une paroi portée à une température suffisamment basse pour réduire la mobilité des atomes déposés peut conduire à la formation d'une structure désordonnée généralement sous forme d'une couche mince. Ce procédé est appliqué aux métaux et alliages.

I.3.3. Formation à partir d'une phase solide

Il est possible d'obtenir une structure désordonnée en détruisant l'ordre cristallin par l'action de radiations de particules ou de neutrons ou par des actions mécaniques (broyage, ondes de choc).

I.4. Classification des

On peut classer les verres selon leur composition chimique (tableau I) ou selon leur fonction pratique (tableau II).

I.4.1. Classification chimique

I.4.1.1. LES VERRES NATURELS

Les obsidiennes et les « pechstein » se trouvent au voisinage des volcans où ils ont été formés au cours des éruptions par un refroidissement très rapide de la lave fondue. Ils ont une composition voisine de celle des verres industriels courants. Les obsidiennes renferment moins de 3 % d'eau alors que les pechstein en contiennent nettement plus. On suppose que ces derniers ont été formés par hydratation des obsidiennes.

Les tectites sont des particules vitreuses résultant de l'impact de météorites.

Le verre d'origine biologique : le squelette de certaines éponges abyssales est formé par une baguette de silice vitreuse massive.

Verres	Verres naturels	obsidiennes et pechstein - tectites - biologiques				
	Verres artificiels	Verres organiques	Polymères (polyméthacrylates, polycarbonates, etc...)			
		Verres minéraux	Verres d'oxydes	Mono composants	SiO ₂ , B ₂ O ₃ P ₂ O ₅ , GeO ₂ , As ₂ O ₃	
				Multi composants	binaires 2 formateurs	SiO ₂ -B ₂ O ₃ ; SiO ₂ -P ₂ O ₅ SiO ₂ -TiO ₂
					Verres silicatés	sodo-calcique cristal boro-silicates alumino-silicates
			Verres non silicatés	boro-aluminates borates phosphates germanates		
			Verres de fluorures	sans O	BeF ₂ , HF-RF _n	
				oxy-fluorés	fluoroborates, fluoroberyllates, fluorozirconates, fluorophosphates	
		Verres de chalcogénures	S, Se, Te	seuls		
				associés à As, Si, Ge		
Verres métalliques	métal - métalloïde					
	métal - métal					

Tableau I : Classification chimique des verres

Ensemble des Verres	Verres mécaniques	Verres plats	Verres à vitre	Procédés : des plateaux des cylindres coulée sur table Fourcault Libbey-Owens Pittsburgh verre flotté
			Verre coulé	imprimé plat armé ondulé armé profilé armé glace doucie polie
		Verre creux	bouteilles et bonbonnes, gobeletterie, flacons, pots industriels, bocaux, isolateurs, etc...	
		Fibres	isolation, armature polyester, textile	
		Verres techniques	ampoules d'éclairage, de radio et de télévision tubes et baguettes verre de silice verre d'optique (lunetterie, optique scientifique, fibres optiques) verrerie de laboratoire verrerie médicale verre de couleur (vitraux, signal, etc...) verre Pyrex, phares de voitures, vitrocéramiques, thermomètres, etc...	
	Verres à la main	Verres d'art	Vases, objets d'art, services de tables, etc...	
		Verres techn.	Appareils de laboratoire, etc...	
	Verres spéciaux	Verres de fluorures Verres de chalcogénures Verres métalliques etc...		

Tableau II : Classification pratique des verres

I.4.1.2. LES VERRES ARTIFICIELS.

On distingue les verres organiques et minéraux.

Parmi les verres minéraux, on retrouve :

a) les verres d'oxydes

Verres à un composant qui est un oxyde formateur :

SiO_2 qui est l'oxyde formateur de verre par excellence; la silice vitreuse est un verre type dont la structure est constituée par un réseau désordonné tridimensionnel de tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$.

B_2O_3 fondu passe systématiquement à l'état vitreux par refroidissement. La structure des verres de B_2O_3 est à base d'unités triangulaires $[\text{BO}_3]^{3-}$.

P_2O_5 ne peut être utilisé seul du fait de son hygroscopicité et il entre dans la composition de verres spéciaux. En particulier, il augmente la transparence dans l'ultraviolet et la diminue dans l'infrarouge.

GeO_2 , structure semblable à la silice constituée de tétraèdres $[\text{GeO}_4]^{4-}$, rôle peu important dans l'industrie.

As_2O_3 , structure à base de triangles $[\text{AsO}_3]^{3-}$, importance aussi purement théorique.

Verres à deux oxydes formateurs:

On peut préparer des verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ soit par fusion directe, soit par hydrolyse en phase vapeur des halogénures correspondants. Le verre $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ a la particularité d'avoir un coefficient de dilatation qui peut être nul.

Verres à plusieurs oxydes:

oxydes formateurs + oxydes modificateurs + oxydes intermédiaires.

Les verres de silicates

Les verres de silicates constituent 95 % des tonnages fabriqués. Le tableau III reprend la composition chimique des principaux types de verres silicatés. On peut distinguer :

- les verres de silice:

a) *le verre de silice pure* obtenu par fusion du quartz ou de sable très pur sans addition de fondants; il se distingue par un coefficient de dilatation très faible, un point de ramollissement très élevé et une bonne transparence dans l'UV.

b) *le verre à 96 % de SiO_2* fabriqué selon une technique originale: les objets sont fabriqués en borosilicate ($\approx 65\% \text{SiO}_2$) puis ils subissent successivement

Tableau III

PRINCIPAUX TYPES DE VERRE

Verre	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Li ₂ O	PbO	K ₂ O	Na ₂ O	B ₂ O ₃
Verre de silice (silice fondue)	99.5								
Verre à 96 % de silice	96.3	0.4					< 0.2	< 0.2	3
Verre sodocalcique (verre à vitre)	72	1	9	4			0.2	14	
Verre sodocalcique (ampoules)	73.6	1.0	5.2	3.6			0.6	16	
Verre au plomb (faible teneur)	63	0.6	0.3	0.2		21.0	6.0	7.6	0.2
Verre au plomb (haute teneur)	35					58.0	7.2		
Borosilicate (α petit)	80.5	2.2					0.4	3.8	12.9
Borosilicate (faibles pertes électriques)	70.0	1.1			1.2		0.5		28.0
Aluminosilicate	57.0	20.5	5.5	12.0				1.0	4.0

- 1°) un traitement thermique qui crée deux phases dans ce verre, l'une très riche en silice, l'autre soluble dans les acides,
- 2°) un traitement aux acides minéraux qui élimine la phase soluble pour ne laisser subsister qu'un squelette de silice. La pièce est alors poreuse,
- 3°) un nouveau traitement thermique qui donnera une pièce à structure compacte.

Ces verres se distinguent par une très grande résistance thermique, un α très faible, une température d'utilisation jusque 900°C, une très bonne transparence dans l'UV. Leurs principales applications sont la fabrication de lampes, l'industrie chimique et le domaine spatial.

- **les verres silicosodocalciques** qui sont les verres courants (verre plat, bouteilles, lampes) qui fondent à basses températures.
- **les verres potasso-calciques** utilisés en verrerie d'art à cause de leur grand éclat et du pouvoir de réfraction élevé.
- **les verres au plomb** utilisés dans le domaine artistique pour leur caractère très réfringent (cristal) et dans le domaine technique avec applications en télévision, éclairage fluorescent, électronique, protection contre les rayons X (dans ce cas, la teneur en PbO peut atteindre 80 %).
- **les verres silicoborates** (ou borosilicates). Ils sont caractérisés par un faible coefficient de dilatation et une bonne résistance thermique et chimique (verrerie culinaire et technique).
- **les verres silicoaluminates** (ou aluminosilicates). Ils sont composés d'au moins 20 % d'alumine et de très peu d'alcalis et se caractérisent par des points de ramollissement élevés et de faibles coefficients de dilatation (tubes à combustion, thermomètres pour hautes températures, hublots pour véhicules spatiaux...).

b) les verres de fluorures

Les verres fluorés sans oxygène, par exemple: BeF_2 dont la structure est formée de tétraèdres $[\text{BeF}_4]^{2-}$, et HF-RF_n où R est un élément de valence 2 ou 3.

Les verres oxyfluorés : ce sont des fluoroborates, des fluorophosphates, des fluorozirconates et des fluoroberyllates. Ces derniers ont été retenus pour applications futures à des lasers de grande puissance.

c) les verres de chalcogénures

Ils sont formés à base des éléments S, Se, Te, pouvant vitrifier seuls ou associés à As, Si, Ge, ce qui donne des verres thermiquement stables. Ces verres connaissent un développement essentiel dans l'industrie de pointe.

Se vitreux possède des propriétés de photoconductivité et est utilisé dans les dispositifs de photocopie.

Les verres Ge-As-Si sont susceptibles d'applications acousto-optiques comme modulateurs et réflecteurs de faisceaux infrarouges grâce à leur indice de réfraction élevé et à leurs faibles pertes acoustiques.

d) les verres métalliques

Ils peuvent être classés en deux catégories: alliages métal-métalloïde et alliages métal-métal.

Leur structure est du type compact désordonné. Ils sont obtenus par trempe ultra-rapide d'alliages liquides.

Leurs propriétés principales sont :

- une meilleure résistance mécanique que leurs correspondants cristallisés,
- une haute résistance à la corrosion due à l'absence de dislocations et de joints de grains,
- soit un ferro, soit un ferri magnétisme,
- la supraconductivité dans certains cas.

CHAPITRE I - CONDITIONS DE VITRIFICATION ET STRUCTURE DU VERRE.

1.1. Corps cristallins et corps vitreux

Selon leur mode de solidification, les corps peuvent être classés en deux groupes : les corps cristallins et les corps vitreux.

1.1.1. Cristallisation

1.1.1.1. EXPERIENCE :

Prenons un tube rempli d'eau à la température ordinaire (par exemple 15°C) et refroidissons le en le plaçant dans un mélange réfrigérant tout en suivant les variations de température. La température s'abaisse d'abord rapidement de 15 à 0 °C. Lorsqu'elle a atteint 0°, des cristaux de glace apparaissent, puis grossissent et envahissent peu à peu tout le tube. Durant toute la durée de cette cristallisation, la température cesse de descendre et se maintient à 0°. Lorsque tout le contenu du tube est solide, il recommence à se refroidir pour atteindre la température du réfrigérant l'entourant. En chauffant, on obtient la même courbe en sens inverse.

Figure 1.1. :Variation de la température en fonction du temps lors du refroidissement d'un liquide.

1.1.1.2. SURFUSION :

Si dans l'expérience précédente, nous employons de l'eau parfaitement pure, si nous évitons tout choc et abaissons lentement la température, nous n'observons aucune cristallisation à 0°C, nous pouvons descendre jusqu'à presque - 10°C sans constater de solidification. L'eau est dite alors en surfusion ce que représente sur la courbe la portion B-E. Un choc suffit souvent pour provoquer la solidification et la surfusion cesse à coup sûr dès que nous introduisons dans l'eau un fragment même très petit de glace. La température remonte suivant la courbe E-C Ensuite le phénomène évolue normalement ⇒ La surfusion est donc un état instable.

1.1.2. Etat vitreux

1.1.2.1. EXPERIENCE :

Répetons l'expérience avec un corps vitreux. Nous ne remarquons pas de palier horizontal et finalement le corps est solide sans que nous ayons observé la formation de cristaux.

Figure 1.2 : Variation de la température en fonction du temps lors du refroidissement d'un verre fondu.

1.1.2.2. CRISTALLISATION NON REALISEE APRES SURFUSION.

Prenons du bétol (dérivé de la naphthaline) dont la température de fusion est de 95°C placé dans un tube qui est refroidi dans un bain. Si la température est supérieure à 95°C, le bétol est liquide et un cristal de ce corps introduit dans ce liquide fond. Si nous abaissons la température en dessous de 95°C, le bétol peut se maintenir à l'état liquide, c'est le phénomène de surfusion. Lorsque l'on dépose à la surface du liquide un cristal de bétol, il se produit un foisonnement autour du cristal et nous constatons la formation d'une colonne cristalline dont

on peut mesurer l'accroissement par seconde. Cet accroissement est la vitesse de cristallisation qui dépend de la nature du corps et du nombre de degrés dont il est surfondu. Si nous répétons cette expérience à une température plus basse, nous voyons le bétol liquide devenir de plus en plus visqueux et cette viscosité finit par faire obstacle à la propagation des cristaux au point qu'à 20° la vitesse de cristallisation est devenue à peu près nulle et qu'un ensemencement à cette température ne provoque aucune cristallisation; tout se prend en une masse rigide, transparente, non cristalline.

Dans ces expériences, nous avons déposé à la surface du bétol surfondu un cristal pour provoquer la germination de cristaux. Tammann (1925) a montré qu'au sein d'un corps vitreux en surfusion, il naît toujours spontanément des "germes" c'est-à-dire des cristaux qui assument le rôle de celui que nous avons volontairement introduit dans le bétol.

Pour chaque température, on peut compter les cristaux qui se développent et on constate que :

- aux températures proches du point de fusion (fluidité très grande) les germes qui apparaissent dans un bétol non ensemencé sont très rares et rare aussi la cristallisation spontanée.

- aux températures plus basses (20° pour le bétol) la génération spontanée des germes est au contraire très abondante mais alors c'est la vitesse de cristallisation qui est nulle. La multiplication des cristaux est entravée par la viscosité et la cristallisation ne peut plus avoir lieu en un temps pratiquement observable.

La vitrification se produit donc chaque fois que la vitesse de cristallisation est presque nulle aux températures d'apparition spontanée rapide des germes.

1.1.2.3. EXPERIENCE AVEC LE VERRE :

Avec le verre, nous observons les mêmes phénomènes.

A 1500°, le verre fondu est d'une fluidité parfaite. Si l'on introduit un morceau de verre, il s'y dissout. A 900°, le germe ne se dissout plus et si on le maintient assez longtemps à cette température, il s'accroît et le verre cristallise rapidement. En dessous de 700°, la vitesse de cristallisation dans le verre de plus en plus visqueux devient si faible qu'elle est négligeable.

Une preuve que le verre est un "liquide solide" est le fait qu'il renferme encore sa chaleur de fusion. On peut le constater en dissolvant dans l'acide fluorhydrique des quantités égales de verre à l'état vitreux et à l'état dévitrifié : la quantité de chaleur dégagée est plus grande dans le premier cas et la différence de chaleur donne la valeur de la chaleur de fusion du verre. Il n'y a donc pas de passage de l'état liquide à l'état solide puisque la chaleur qui avait été absorbée par le verre lors de sa fusion ne s'est pas dégagée lors de la solidification. On obtient un "liquide figé" sous forme solide.

1.1.2.4. LES FACTEURS DE CRISTALLISATION

Les facteurs de cristallisation sont :

Le **pouvoir spontané de cristallisation** qui est défini par le nombre de germes qui se forment spontanément dans l'unité de volume pendant l'unité de temps.

La **vitesse linéaire de cristallisation** qui est l'augmentation du rayon d'un sphérolithe ou de la longueur d'un cristal en forme d'aiguille par unité de temps.

1.2. Structure du verre.

1.2.1. Etat d'avancement de nos connaissances.

Nos connaissances sur la structure des verres sont beaucoup moins avancées que celles sur les structures cristallines. Ceci s'explique par le fait que les physiciens et chimistes se sont intéressés en priorité aux matériaux cristallisés et ont développé des méthodes d'investigation appropriées aux matériaux cristallins. Etant un matériau amorphe, le verre n'a pas bénéficié de ces découvertes et ce n'est que depuis les dernières décennies que les chercheurs se sont intéressés à la structure amorphe.

A partir de 1920, diverses théories ont été développées à partir d'observations expérimentales sur les conditions de vitrification pour tenter de représenter la structure du verre.

1.2.2. Conditions de vitrification

1.2.2.1. THEORIES STRUCTURALES

a) Théories fondées sur les concepts cristallographiques

A cause de leur importance pratique, les verres d'oxydes ont été particulièrement étudiés.

1°) Critère de Goldschmidt (1926)

En cherchant les conditions de vitrification pour les oxydes simples de formule A_mO_n , Goldschmidt a cru que le critère pouvait être le rapport r_C/r_O des rayons ioniques du cation et de l'oxygène. Pour les oxydes formant des verres, ce rapport devrait être compris entre 0.2 et 0.4.

Or d'après les considérations classiques de cristallographie, pour des structures ioniques, le rapport rayons cation/ anion est en relation directe avec le nombre de coordination du cation central.

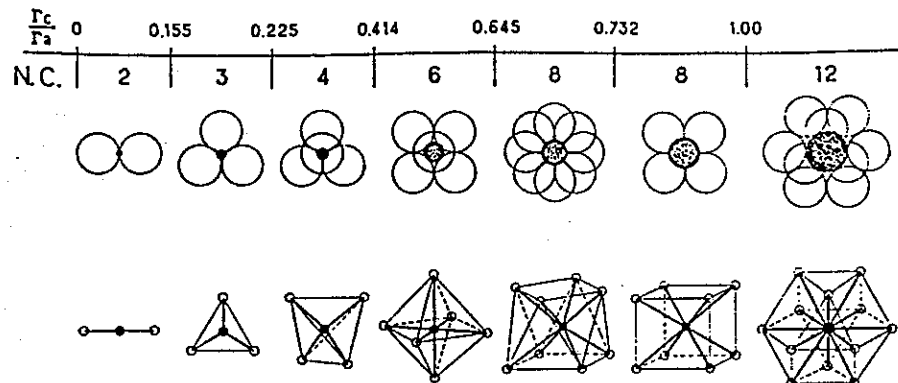


Figure 1.3 : Domaines de stabilité des polyèdres de coordination de nombre de coordination NC suivant la valeur du rapport des rayons du cation et de l'anion (r_c/r_a).

L'intervalle proposé par Goldschmidt (r_c/r_a entre 0.2 et 0.4) implique donc une coordination tétraédrique.

2°) Règles de Zachariasen (1932)

Un examen plus complet des différents verres a montré que le critère de Goldschmidt est insuffisant : l'oxyde de beryllium BeO satisfait au critère de Goldschmidt mais n'est pas vitrifiable.

Zachariasen a fondé son analyse sur les considérations suivantes :

- les forces de liaisons interatomiques dans le verre et dans le cristal doivent être semblables, étant donné que les différences d'énergie entre les deux types de solides de même composition sont très faibles.

- Comme les cristaux, les verres doivent être formés d'un "réseau" tridimensionnel étendu mais le caractère diffus des spectres de diffraction X montre que ce réseau n'est pas symétrique et périodique comme dans les cristaux (c.à.d. qu'il n'y a pas d'ordre à longue distance).

Zachariasen a cherché la manière dont doivent être joints les polyèdres pour bâtir un réseau désordonné. Dans le cas des différentes formes cristallines de la silice (quartz, cristobalite, tridymite,...), le réseau est bâti à l'aide de tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ joints par les sommets comme présenté à la figure 1.4.a. Dans le cas de la silice vitreuse, le réseau est bâti à l'aide des mêmes unités $[\text{SiO}_4]^{4-}$ jointes par les sommets mais l'orientation mutuelle des tétraèdres consécutifs est variable comme illustré à la figure 1.4.b.

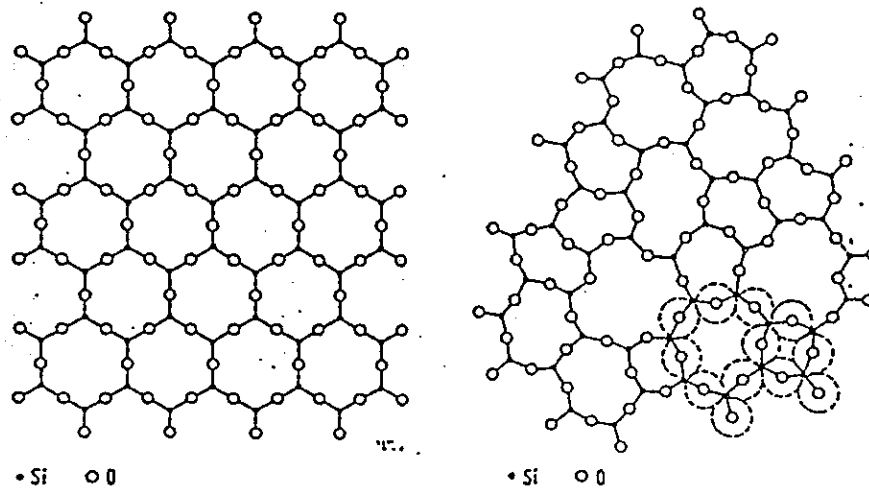


Figure 1.4 a et b : Représentations planes d'un réseau ordonné et désordonné (la quatrième valence du silicium est à imaginer au dessus du plan des figures).

Une telle structure "en dentelle" permet l'introduction du désordre sans trop rapprocher les uns des autres les cations ce qui provoquerait un accroissement exagéré d'énergie interne dans le réseau désordonné du verre. Si la structure cristalline était bâtie en liant les unités par les arêtes, il serait impossible d'introduire le désordre sans augmenter exagérément l'énergie interne.

En examinant systématiquement les structures formées par différents polyèdres et les possibilités de vitrification suivant la stoechiométrie, Zachariasen a montré que

- les oxydes de formule R_2O ou RO ne forment pas de verres,
- dans les oxydes R_2O_3 , les oxygènes forment des triangles autour des atomes R (comme le montre la figure 1.5).
- dans les oxydes RO_2 et R_2O_5 , les oxygènes forment des tétraèdres,
- dans les oxydes RO_3 et R_2O_7 , les oxygènes forment des octaèdres.

Ne connaissant pas d'exemple de formation de verre dans ce dernier groupe, Zachariasen a conclu que seuls les arrangements triangulaires et tétraédriques satisfont aux règles de vitrification. Selon lui, pour qu'un verre d'oxyde puisse se former, il faut que :

- 1°) - le nombre de coordination du cation soit petit.
- 2°) - l'ion oxygène ne peut être lié à plus de deux cations.
- 3°) - les polyèdres n'aient de commun que les sommets et non les côtés ni les faces.

4°) - au moins, trois sommets de chaque polyèdre soient partagés avec d'autres polyèdres.

Ces conditions sont satisfaites pour les oxydes de type R_2O_3 , RO_2 et R_2O_5 ce qui est confirmé par la formation des verres B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 et P_2O_5 . Ceci signifie que les verres d'oxydes doivent contenir une proportion appréciable de cations susceptibles de former des oxydes vitrifiant tout seuls.

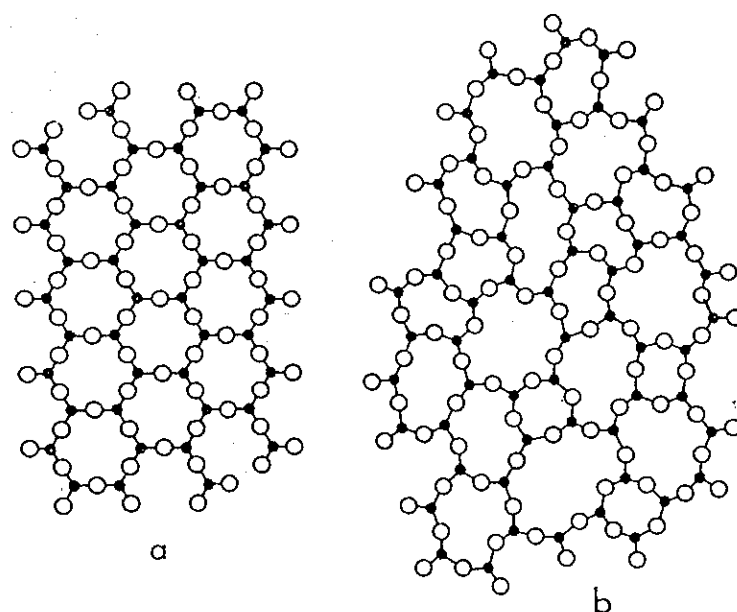


Figure 1.5. Représentation schématique plane de la structure a) d'un composé hypothétique cristallin R_2O_3 , b) de la forme vitreuse du même composé.

Les cations (B^{3+} , Si^{4+} , ...) participant à la formation du réseau tridimensionnel sont appelés "cations formateurs de réseau".

Les cations n'entrant pas directement dans la structure tels que Na^+ , Ca^{++} ... sont appelés "cations modificateurs de réseau". En effet, lorsqu'on ajoute à la silice SiO_2 un oxyde non formateur tel que, par exemple, Na_2O , les oxygènes supplémentaires introduits viennent participer au réseau en provoquant la rupture d'un certain nombre de liaisons, phénomène schématisé à la figure 1.6.

Pour chaque molécule Na_2O introduite, une liaison $Si-O-Si$ est rompue et l'oxygène supplémentaire vient saturer la liaison non satisfaite d'un des siliciums. Il s'ensuit la formation d'une paire $-Si-O^-$, les deux charges négatives des oxygènes étant compensées par la présence au voisinage d'une paire de cations Na^+ assurant la neutralité électrostatique de l'ensemble. Ce

mécanisme de rupture de ponts Si-O-Si conduit donc à une structure de réseau plus lâche où figurent deux types d'oxygènes : les uns liés à deux Si sont dits oxygènes pontants, les autres liés à un seul Si sont dits oxygènes non pontants ou célibataires. La représentation schématique proposée de la structure vitreuse devient la figure 1.7.

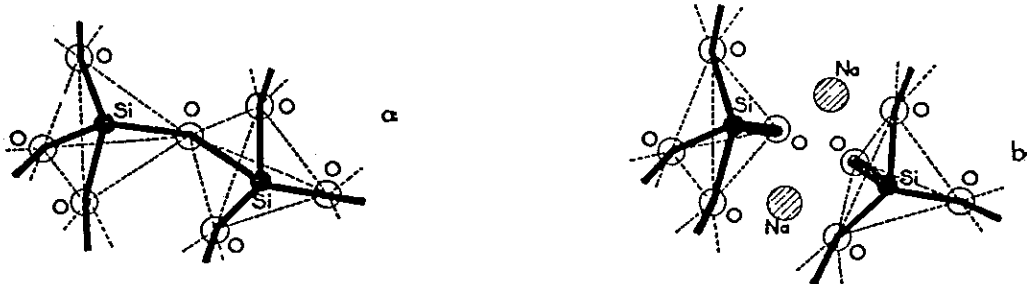


Figure 1.6 : Rupture d'un pont Si-O-Si par l'oxyde modificateur Na_2O .

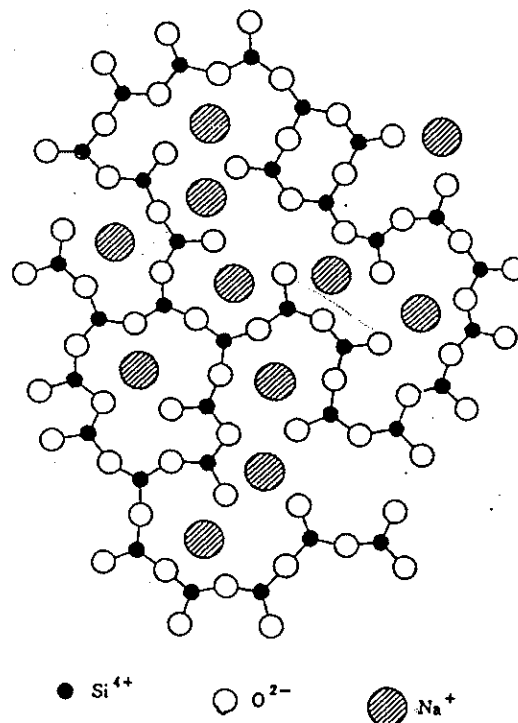


Figure 1.7: Représentation schématique d'un verre selon le modèle de Zachariasen.

Le même mécanisme apparaît lors de l'introduction d'un oxyde de cation divalent, par exemple CaO : dans ce cas, un seul cation Ca^{2+} suffit à compenser les deux charges négatives des oxygènes non pontants.

Certains oxydes peuvent jouer indifféremment le rôle de formateur et de modificateur et sont appelés oxydes intermédiaires.

Le tableau IV donne la classification des principaux oxydes intervenant dans un verre.

Tableau IV Classification des oxydes d'après Zachariasen.

<i>Formateurs</i>	<i>Modificateurs</i>	<i>Intermédiaires</i>
SiO_2 GeO_2 B_2O_3 P_2O_5 As_2O_3 As_2O_5 V_2O_5	Li_2O Na_2O K_2O CaO BaO	Al_2O_3 PbO ZnO CdO TiO_2

La "formule chimique" d'un verre d'oxyde est donc de la forme $A_m B_n \text{O}$. Dans cette formule m et n ne sont généralement pas des nombres entiers et représentent simplement le nombre d'atomes A (modificateurs) et B (formateurs) par atome d'oxygène.

Pour un réseau formé à partir de tétraèdres, si au moins trois sommets sont partagés, ceci implique que n dans la formule sera compris entre 0.33 et 0.50.

Zachariasen a encore suggéré que les cations modificateurs se placent au fur et à mesure dans les "trous" du réseau qui se forment au cours de la formation du réseau vitreux et que la distribution de ces cations est aléatoire.

Le modèle de structure proposé par Zachariasen est basé sur des considérations et non sur des faits expérimentaux. Il a proposé son modèle avant même que les travaux sur la structure des verres utilisant les méthodes de diffraction X aient été faits. Peu après, Warren et al. ont entrepris de telles études et ont confirmé les idées de Zachariasen.

Les analyses aux RX ne peuvent apporter la preuve définitive pour un tel modèle; on peut seulement vérifier que les résultats ne sont pas en contradiction avec cette hypothèse. Cependant, d'autres modèles comme le modèle des cristallites sont également compatibles.

3°) Modèle des cristallites

Dès 1921, Lebedev étudiant l'influence de la température sur l'indice de réfraction des verres observa des anomalies entre 520°C et 590°C c'est-à-dire aux environs de la température

de transformation des quartz α et β . Il en déduisit que dans le verre il devait exister des cristaux submicroniques de quartz.

La théorie des cristallites soutient qu'un verre est formé de très petits domaines ordonnés, appelés cristallites, qui sont reliés par des domaines désordonnés. Ces cristaux submicroniques seraient simplement désorientés les uns par rapport aux autres.

4°) Validité de ces théories.

L'hypothèse des cristallites a été très vite réfutée car elle conduit à supposer des domaines ordonnés si petits (qqes nm) qu'ils ne peuvent être considérés comme des cristallites.

Le modèle de Zachariasen a été spécifiquement développé pour les verres d'oxydes et n'est pas applicable à d'autres types de verres. De plus, on a trouvé des exceptions aux règles de Zachariasen : les verres d'oxydes à base de coordination octaédrique sont possibles. Le modèle de Zachariasen manquant de généralité, on a essayé de relier la vitrification aux liaisons interatomiques dans la structure.

b) Théories fondées sur les corrélations entre l'aptitude à la vitrification et le type de liaison.

Un certain nombre de règles semi-empiriques ont été proposées :

1°) Nécessité des liaisons mixtes

Smekal a estimé que la présence des liaisons mixtes est indispensable pour pouvoir édifier un arrangement désordonné. Aussi la liaison purement covalente (C-C dans le diamant) qui implique des directions fixes trop rigides ne peut convenir pas plus que la liaison purement ionique ou la liaison métallique qui au contraire ne possèdent pas de caractère directionnel.

Smekal a partagé les substances qui vitrifient en 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.

2°) Critère d'électronégativité

Stanworth a indiqué pour les oxydes une corrélation quantitative entre le degré de covalence de la liaison R-O et l'aptitude de l'oxyde à vitrifier.

D'après les idées de Pauling, la différence des valeurs de l'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. Par exemple, pour la liaison Si-O, on estime à 50 % son caractère ionique.

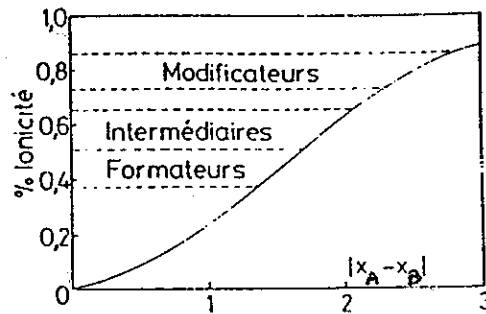


Figure 1.8. Estimation du degré d'ionicté de la liaison à partir des différences d'électronégativité.

En prenant la valeur de 3.5 pour l'électronégativité de l'oxygène, les éléments sont groupés en trois groupes comme le montre le tableau V.

Tableau V : Classification des oxydes selon leur électronégativité par rapport à l'oxygène d'après Stanworth.

Groupe I		Groupe II		Groupe III	
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	1,8	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

Les éléments du groupe I sont ceux dont les oxydes sont capables de former des verres à eux seuls; ceux du groupe III peuvent former des verres avec ceux du groupe I. Le groupe II a une position intermédiaire. On retrouve la classification de Zachariassen, les groupes I, III et II

correspondant respectivement aux "formateurs", "modificateurs" et "intermédiaires" de sa théorie.

Cependant le critère d'électronégativité n'est pas sans exceptions surtout en dehors des oxydes : par exemple, la liaison Se-Se est purement covalente et pourtant Se forme facilement des verres.

c) Théories fondées sur les corrélations entre l'aptitude à la vitrification et la force de liaison.

1°) Critère de Sun

Comme les processus de réarrangement atomique au cours de la cristallisation entraînent la rupture des liaisons, Sun a tenté d'établir une corrélation entre la force de ces liaisons et l'aptitude des oxydes à vitrifier.

La force de la liaison M-O dans un oxyde MO_X a été calculée en divisant l'énergie de dissociation E_d de l'oxyde cristallin en ses éléments à l'état de vapeur par le nombre d'atomes d'oxygène entourant l'atome M dans le cristal ou dans le verre (nombre de coordination NC).

$$\text{Force de liaison } M-O = \frac{E_d}{NC}$$

Les valeurs des forces de liaisons ainsi calculées sont données dans le tableau VI.

On peut constater que

- les oxydes formateurs ont des forces de liaison dépassant 90 Kcal/mole.
- les oxydes modificateurs des forces inférieurs à 60 Kcal/mole.
- les oxydes intermédiaires de 60-73 Kcal/mole.

2°) Critère de Rawson.

Rawson a amélioré le critère de Sun en remarquant que pour relier la faculté de vitrifier à la possibilité de rompre des liaisons à la température de fusion, il faut considérer la force de la liaison et en outre la quantité d'énergie thermique disponible pour la rompre. Or, la température de fusion constitue une mesure de la quantité d'énergie disponible.

Rawson a proposé de considérer comme critère de formation des verres le paramètre obtenu en divisant la force de liaison par la température de fusion (°K), les valeurs obtenues sont rassemblées au tableau VII.

Tableau VI Force de liaison des oxydes d'après Sun.

M dans MO _x	Valence	Energie E _d de dissociation pour l'unité MO _x (kcal/mole)	Nombre de coordination Z	Force de liaison B _{M-O} = E _d /Z (kcal/mole)
<i>Formateurs</i>				
B	3	356	3	119
Si	4	424	4	106
Ge	4	431 (?)	4	108
Al	3	402-317	4	101-79
B	3	356	4	89
P	5	442	4	88-111
V	5	449	4	90-112
As	5	349	4	70-87
Sb	5	339	4	68-85
Zr	4	485	6	81
<i>Intermédiaires</i>				
Ti	4	435	6	73
Zn	2	144	« 2 »	72
Pb	2	145	« 2 »	73
Al	3	317-402	6	53-67
Th	4	516	8	64
Be	2	250	4	63
Zr	4	485	8	61
Cd	2	119	« 2 »	60
<i>Modificateurs</i>				
Sc	3	362	6	60
La	3	406	7	58
Y	3	399	8	50
Sn	4	278	6	46
Ga	3	267	6	45
In	3	259	6	43
Th	4	516	12	43
Pb	4	232	6	39
Mg	2	222	6	37
Li	1	144	4	36
Pb	2	145	4	36
Zn	2	144	4	36
Ba	2	260	8	33
Ca	2	257	8	32
Sr	2	256	8	32
Cd	2	119	4	30
Na	1	120	6	20
Cd	2	119	6	20
K	1	115	9	13
Rb	1	115	10	12
Hg	2	68	6	11
Cs	1	114	12	10

Tableau VII Classification des oxydes d'après Rawson.

Oxyde	Force de liaison B _{M-O} (kcal/mole)	Point de fusion T _m (°K)	Paramètre de Rawson B _{M-O} /T _m
B ₂ O ₃	119 ou 89	723	0,164 ou 0,122
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

Cette nouvelle classification sépare mieux un formateur tel que SiO_2 pour lequel la force de liaison au sens de Sun est 106 Kcal/mole et ZrO_2 avec 81 Kcal/mole mais qui à cause de son point de fusion élevé possède un paramètre de Rawson inférieur et qui ne forme pas de verres.

Cependant, comme celui de Sun, le critère de Rawson souffre de nombreuses exceptions.

1.2.2.2. THEORIES CINETIQUES

a) Mécanisme de la cristallisation.

La cristallisation d'une phase homogène, liquide ou verre, n'est pas une transformation qui se produit instantanément dans tout le volume; elle débute et s'étend progressivement à partir de "centres discrets" disséminés dans la masse.

On distingue les étapes suivantes:

1°) Germination (= nucléation)

Dans cette étape, se forment des "amas" pouvant servir de point de départ pour le développement de régions ordonnées. Ces amas ou embryons se font et se défont au gré des fluctuations structurales produites par l'agitation thermique, ont des tailles diverses et fluctuantes. Lorsqu'un tel embryon atteint une taille critique, il constitue un point de départ vers l'édification de la nouvelle phase cristalline, autrement dit il constitue un **germe** ou **nucleus**.

La germination est homogène lorsqu'elle se produit d'une manière aléatoire à travers tout le système ce qui implique que tous les éléments de volume sont identiques du point de vue structural, chimique et énergétique. Dans la pratique, ces conditions sont difficilement réalisables en raison de la présence d'impuretés...ce qui abaisse l'énergie nécessaire à la formation d'un germe et la germination s'effectue de préférence à leur contact \Rightarrow **germination hétérogène**.

2°) Croissance cristalline

L'embryon devenu germe augmente ensuite par addition successive des atomes prélevés à la phase liquide, ce qui conduit à la formation d'une particule cristalline qui croît avec une certaine vitesse aux dépens de la phase environnante.

b) Conditions cinétiques générales de vitrification.

Le nombre I de germes produits dans l'unité de volume par unité de temps (= **vitesse de germination**) et la vitesse u avec laquelle les particules produites croissent (= **vitesse de croissance**) dépendent toutes deux de la température comme le montre la figure 1.9.

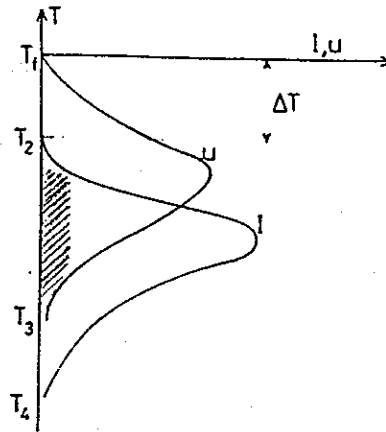


Figure 1.9. Variations de la vitesse de germination I et de la vitesse de croissance u , en fonction de la température.

Pour qu'un liquide forme un verre, il faut qu'on puisse le refroidir assez rapidement pour éviter la cristallisation. Au-dessus de T_f , le liquide est stable. Lorsque le liquide entre en surfusion au-dessous de T_f , la croissance peut théoriquement se produire entre T_f et T_3 . Cependant, la formation des germes initiaux nécessaires avant que la croissance puisse progresser se produit entre T_2 et $T_4 \Rightarrow$ **la région critique se situe entre T_2 et T_3** et les possibilités de cristallisation dépendent de la manière dont les courbes empiètent l'une sur l'autre et des vitesses comme le montrent les figures 1.10.

Figures 1.10. Vitesses de germination I et de croissance u en fonction de la température.

Si, entre T_2 et T_3 ,

1°) - I ou/et u sont très faibles \Rightarrow cristallisation indécélable.

2°) - I et u sont très importants (fort recouvrement des courbes) \Rightarrow cristallisation totale.

3°) - $I \ll$ et $u \gg$, \Rightarrow cristallisation d'un faible nombre de cristaux.

4°) - $I \gg$ et $u \ll$ \Rightarrow matériau partiellement cristallin à grains très fins.

c) Théorie classique de germination homogène

Barrière thermodynamique à la germination.

Dans le modèle classique, on admet que les embryons ont une structure, une composition et des propriétés uniformes et ne diffèrent que par leur forme et leur taille.

La forme est celle qui rend l'énergie de formation minimale \Rightarrow la forme sphérique.

La taille résulte des conditions thermodynamiques.

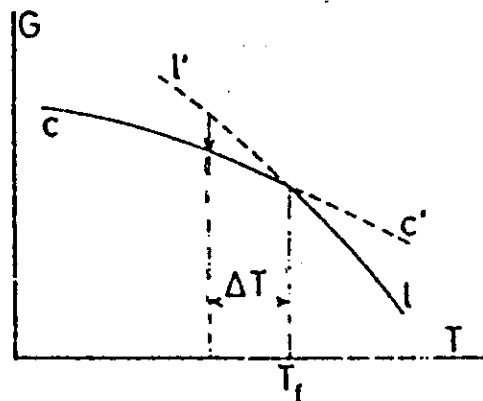


Figure 1.11 Enthalpie libre molaire du cristal (c) et du liquide (l) au voisinage de la température de fusion T_f . La portion (l') correspond au liquide surfondu et (c') au cristal surchauffé. Les courbes se croisent pour la température de fusion (équilibre entre les deux phases liquide et cristal) et en ce point $\Delta G = 0$.

Pour $T < T_f$ ou un degré de surfusion $\Delta T = T_f - T$ le liquide sous refroidi est en équilibre métastable par rapport au cristal.

La transformation du liquide surfondu en cristal s'accompagne d'une variation négative ΔG_V . Pour un germe sphérique de rayon r la libération d'énergie vaut $\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V$.

Mais la formation du germe s'accompagne de l'édification d'une interface qui emmagasine une quantité d'énergie ΔG_S par unité de surface.

⇒ l'enthalpie ΔG nécessaire à la formation d'un germe de rayon r vaut :

$$\Delta G = - \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \Delta G_S$$

La figure 1.12 montre l'allure des variations de ΔG avec r .

Figure 1.12 : Variation de ΔG en fonction de r

Pour les germes petits, le terme de surface (en r^2) prédomine et ΔG croît tandis que pour des tailles élevées le terme négatif de volume (en r^3) l'emporte et ΔG décroît. Entre les deux situations se trouve la taille critique r_c du germe qui correspond à ΔG max. r_c marque donc la taille de l'embryon à partir de laquelle il est susceptible de devenir un germe. r_c s'obtient par la condition :

$$\frac{\delta \Delta G_r}{\delta r} = 0 \text{ ce qui donne } r_c = - \frac{2 \Delta G_s}{\Delta G_V}$$

A cette taille r_c correspond une valeur critique W_c de ΔG_r égale à :

$$W = \frac{16 \pi \Delta G_s^3}{3 \Delta G_V^2}$$

La figure 1.13 montre la dépendance de ces grandeurs critiques r_c et W_c avec la température pour différents états de surfusion. Pour évaluer l'influence des températures, il est commode d'introduire la température réduite $T_r = T/T_f$ et la surfusion réduite $\Delta T_r = \Delta T/T_f = 1 - T_r$.

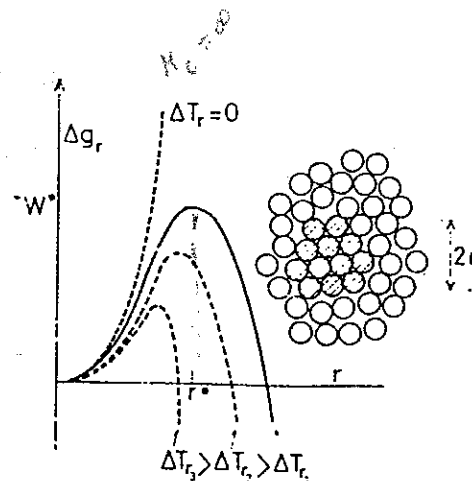


Figure 1.13 : Variation de l'enthalpie libre ΔG de formation d'un germe en fonction du rayon du germe (représenté à droite). Les courbes en pointillés correspondent à différentes valeurs de la surfusion réduite ΔT_r .

On constate qu'à l'équilibre pour $\Delta T_r = 0$, la courbe n'a pas de maximum, r_c est infini, ainsi que W_c . Lorsque ΔT_r croît, le rayon critique diminue et la germination devient possible.

d) germination hétérogène.

Les surfaces étrangères présentes dans le liquide (par exemple: les parois, particules étrangères...) ont pour effet d'abaisser la barrière de nucléation W_c en réduisant l'énergie de surface entre le liquide et le solide. Il en résulte une diminution de la taille du germe critique et une diminution de la zone de surfusion.

1.2.3. Séparation de phases dans les verres.

1.2.3.1. PHENOMENES D'IMMISCIBILITE DANS LES VERRES

Certains verres peuvent être constitués de plusieurs phases non cristallines de composition différente et qui forment un ensemble hétérogène.

L'immiscibilité dans les systèmes d'oxydes, particulièrement ceux contenant à la fois SiO_2 et B_2O_3 (borosilicates) et des systèmes binaires SiO_2 - oxyde alcalinoterreux est bien connue. Les verres formés par de tels liquides sont inhomogènes et présentent des phénomènes d'opalescence (teinte laiteuse et blanchâtre) ou des séparations franches en deux couches superposées.

La démixtion peut se faire à différents stades de la formation du verre :

a) Démixtion au-dessus du liquidus ou démixtion stable.

b) Démixtion au-dessous du liquidus (sub-liquidus) ou démixtion métastable.

Dans ce dernier cas, on obtient par refroidissement un verre homogène qui, par un traitement thermique approprié, se sépare ensuite en un système de deux verres au-dessous du liquidus. Un cas très connu est la fabrication des verres Vycor à 96 % de SiO_2 . Dans ce procédé, un verre de composition particulière $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ est traité thermiquement dans le domaine de ramollissement; le verre se sépare en deux phases intimement mêlées dont l'une est constituée par un verre de silice pratiquement pur et l'autre par un verre de borate de sodium. En éliminant par dissolution dans l'acide la phase boratée soluble, on aboutit à une sorte d'éponge de silice avec des pores très fins ($\sim 100 \text{ \AA}$) qui peut être transformée par frittage en un verre compact et ceci à une température $\sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ très inférieure à la T_f de SiO_2 de $1800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Autre exemples de démixtion :

- préparation des émaux opaques qui sont des émulsions vitreuses contenant une phase dispersée sous forme de gouttelettes fines.
- verres opales dans lesquels l'opalescence est due à la séparation de phase (ou parfois à la présence de phases cristallines).

La séparation de phase par démixtion modifie la texture d'un verre à une échelle de quelques dizaines à quelques milliers d'angströms ce qui entraîne des modifications des propriétés physico-chimiques. A titre d'exemples :

- l'inclusion d'une phase soluble dans une phase insoluble explique la durabilité chimique des verres de type Pyrex.
- Dans d'autres cas, il faut éviter ces domaines d'immiscibilité métastable pour conserver l'homogénéité des verres notamment dans les applications optiques.

Les phénomènes de démixtion surviennent dans des systèmes particuliers et sont limités à des domaines de composition bien déterminés.

La démixtion a été surtout étudiée dans le cas des verres de silicates, borates et borosilicates, mais également pour les fluoroberyllates, chalcogénures....

1.2.3.2. ETUDE THERMODYNAMIQUE

La séparation d'un liquide en deux phases liquides immiscibles ou démixtion est un phénomène bien connu. Dans un système binaire A-B, le champ correspondant aux deux liquides est délimité par la courbe de coexistence qui définit en fonction de la température la lacune de miscibilité. Suivant les systèmes, cette lacune peut présenter un point de consolution supérieur, inférieur ou constituer un domaine fermé comme le montrent les figures 1.14.

Figures 1.14 : Lacunes de miscibilité dans un système binaire.

A une température donnée, un liquide M de composition globale C se sépare en deux liquides M1 et M2 de compositions C1 et C2 correspondant aux intersections avec la courbe de coexistence. La proportion des deux phases peut être déduite par la règle du levier

$$\frac{\text{Masse}(M_1)}{\text{Masse}(M_2)} = \frac{MM_2}{MM_1}$$

Figure 1.15 Diagramme de phase avec point de consolution supérieur

A une température supérieure à la température de consolution Tc, la courbe d'enthalpie libre molaire G en fonction de la composition doit présenter une concavité vers le haut sinon une séparation en deux phases conduirait à une réduction de G.

$$\bar{G} = (1-x)\mu_A + x\mu_B$$

$$\left(\frac{\delta^2 G}{\delta x^2} \right)_{p,T} > 0$$

⇒ pas de séparation de phase dans tout le domaine de composition.

Lorsque la température décroît en dessous de TC, la courbe se modifie, elle s'aplatit et une portion centrale se développe avec courbure négative. Aussi, pour des compositions entre a et b, l'enthalpie sera la plus faible pour un mélange de a et de b. Entre a et b, on a :

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)_{p,T} < 0$$

⇒ séparation de phase.

Figure 1.16 Diagramme de phase et courbes d'enthalpie correspondantes

Considérons le cas où une phase cristalline peut apparaître. A une température T_1 , la phase liquide est stable pour toutes les compositions car le solide présente une enthalpie libre plus élevée.

Lorsque la température diminue, la courbe relative au liquide monte plus rapidement que celle du solide car l'enthalpie du liquide est plus élevée.

la température T_2 , il y a démixtion des deux liquides a et b. La courbe liquidus rattrape celle du solide et on a deux corps l (liquide) et s (solide).

A la température T_3 , l'équilibre stable est donné par l' et s'. Cependant, on peut toujours définir la tangente a'b' qui correspond à un équilibre entre deux phases liquides devenues métastables.

⇒ les deux branches du champ de démixtion stable extrapolées correspondent à un domaine de démixtion métastable. Si pour des raisons cinétiques, la phase cristalline n'apparaît pas, le système reste vitreux (a'b').

Figure 1.17 Diagramme de phase montrant un champ d'immiscibilité avec un prolongement sub-liquidus. A droite les courbes d'enthalpie libre correspondantes de la phase liquide et solide.

La figure 1.18 montre que l'étendue de la lacune de miscibilité dépend de R.

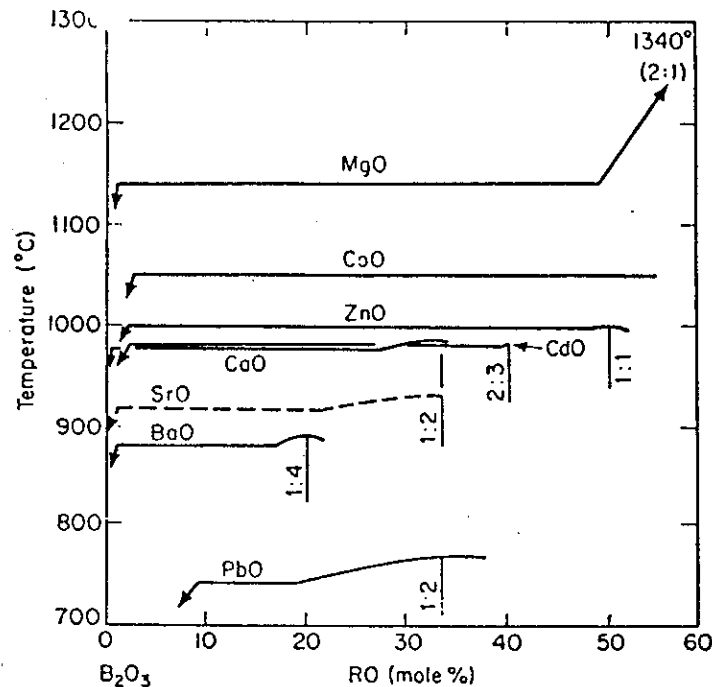


Figure 1.18 Etendue des lacunes de miscibilité dans les systèmes B₂O₃-RO.

L'addition d'un composant supplémentaire (C) à un système binaire (A-B) comportant une lacune de miscibilité peut augmenter ou diminuer la tendance à l'immiscibilité. Par exemple, l'alumine produit une régression de la zone d'immiscibilité dans les silicates et borates.

1.2.3.3. CINÉTIQUE DE LA DÉMIXTION

a) Régions de stabilité; spinode.

Considérons un système binaire susceptible de démixer et étudions l'effet d'une fluctuation infinitésimale de composition Δc autour de la composition initiale c_0 , on distinguera deux cas:

1°) lorsque $\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} > 0$; une faible fluctuation accroît G et le système est stable aux fluctuations infinitésimales de composition.

2°) lorsque $\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} < 0$; toute fluctuation aussi faible soit elle a pour effet de diminuer G et le système est instable.

La limite entre ces deux cas correspond à $\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} = 0$, cette condition définit les points d'inflexion i et j de la courbe enthalpie libre - composition, appelés points spinodaux. Dans le diagramme température - composition, le lieu de ces points est dénommé spinode. La spinode partage le champ de démixtion en deux régions désignées par I et II sur la figure 1.19.

Le comportement du système au cours de la démixtion diffère selon qu'il appartient à l'une ou l'autre de ces régions.

Figure 1.19 Définition de la spinode.

b) Modes de démixtion.

Soit une lacune de miscibilité à point de consolution supérieur :

le liquide est refroidi par trempé dans le champ à deux phases sous forme d'un verre homogène qui se décompose au cours d'un traitement thermique isotherme.

Dans la *région I*, le système est stable vis à vis de petites fluctuations de composition mais il peut être rendu instable par rapport à des fluctuations plus importantes. Il existe une barrière thermodynamique qu'il faut dépasser avant que la séparation de phases se produise comme le montre la figure 1.20. Cette barrière s'annule lorsque $C_0 = C_i$ et la séparation de phase se produit par un **mécanisme de germination et de croissance**.

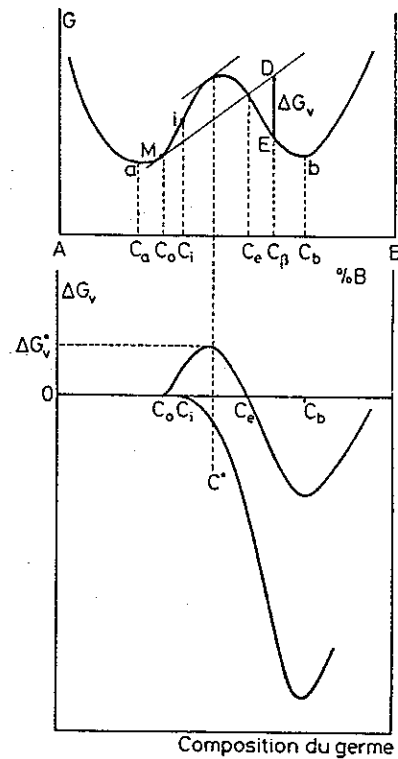


Figure 1.20 Conditions de germination dans un système à séparation de phase.

Entre les points spinodaux (*région II*), le système est instable et la séparation se produit avec décroissance constante de G , le système est contrôlé uniquement par la diffusion; ce processus est appelé **décomposition spinodale**.

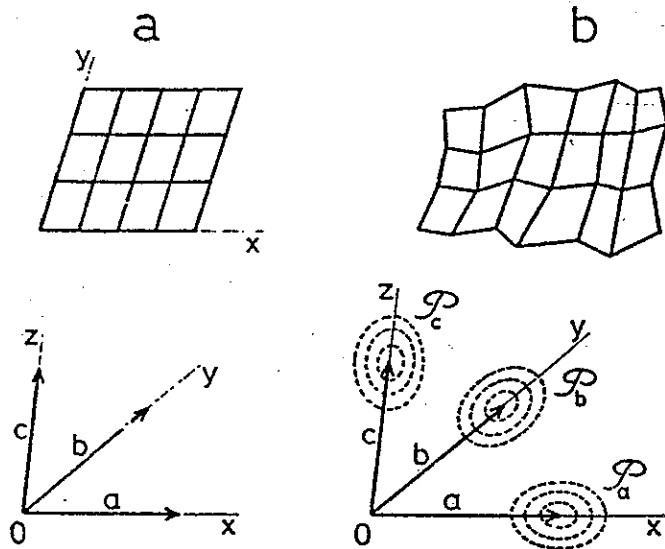
1.3. Méthodes d'étude de la structure du verre.

1.3.1. utilisant la diffusion des rayonnements

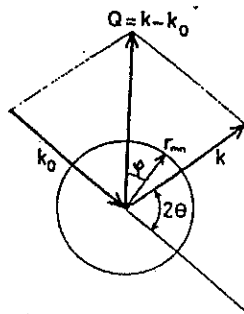
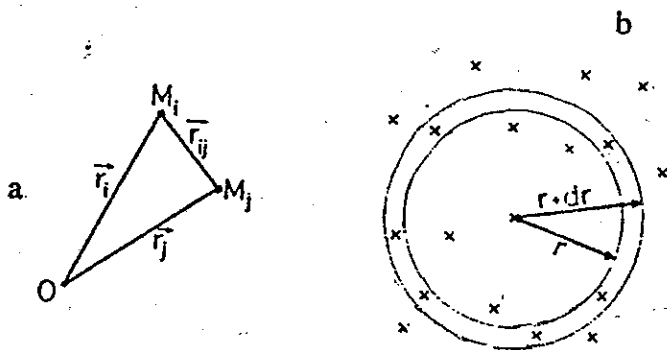
- a) Problème de la description d'une structure désordonnée
- b) Méthodes utilisant la diffusion du rayonnement.

1.3.2 .Méthodes spectroscopiques

- a) Spectroscopie de vibration : Infra-rouge et Raman.
- b) Résonance magnétique nucléaire (RMN).
- c) Spectres d'absorption optique des ions des métaux de transition.
- d) Résonance paramagnétique électronique (RPE)
- e) Effet Mössbauer.
- f) Spectroscopie d'émission des rayons X
- g) Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS)

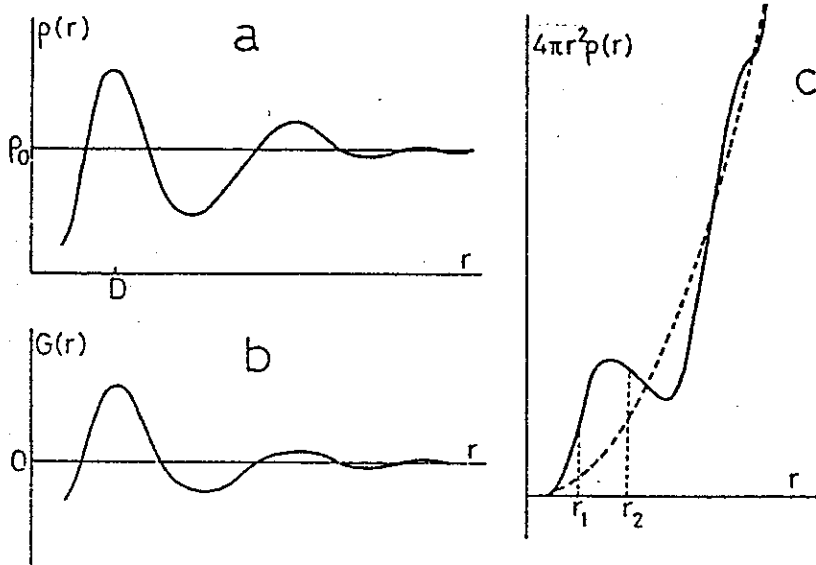


- Description d'une structure cristalline. *a)* cristal parfait, *b)* paracristal. En haut: schémas bidimensionnels, en bas: définition de la maille. Les \mathcal{P} représentent les probabilités de présence des extrémités des vecteurs définissant la maille.

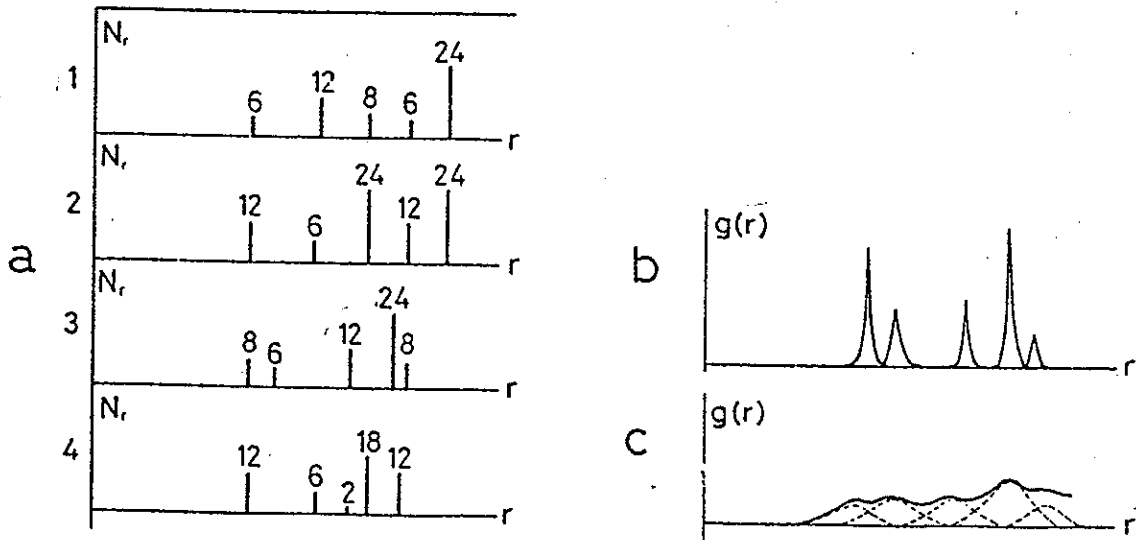


- Conditions géométriques de diffusion.

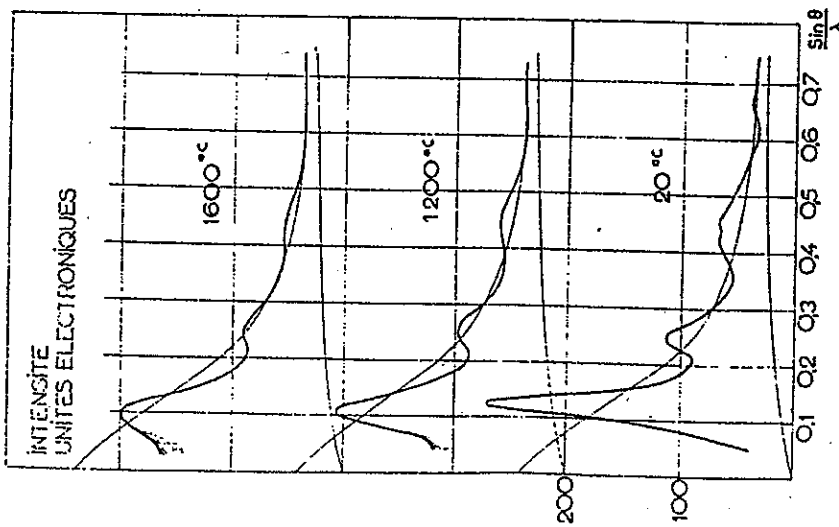
STRUCTURE DÉSORDONNÉE



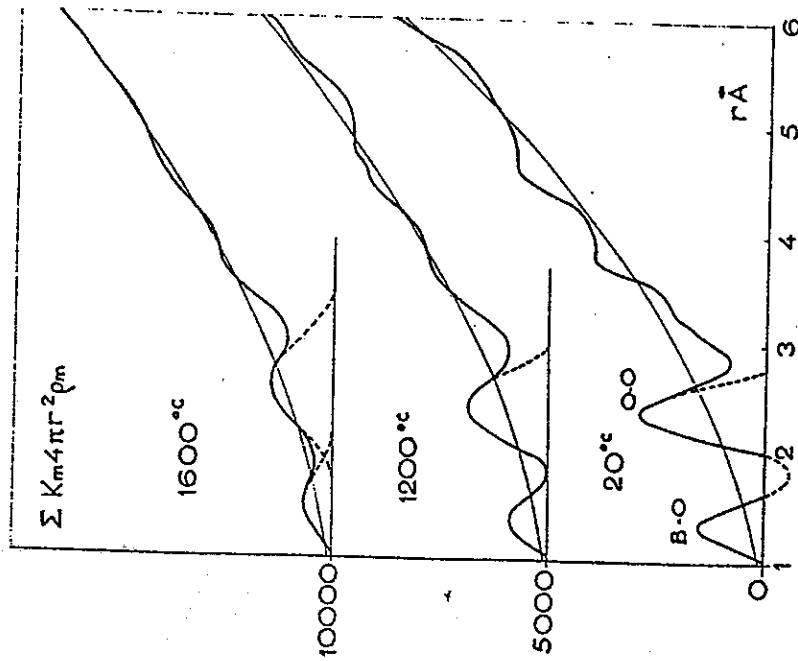
· Description radiale. *a)* densité radiale, *b)* fonction de corrélation des paires, *c)* fonction de distribution radiale.



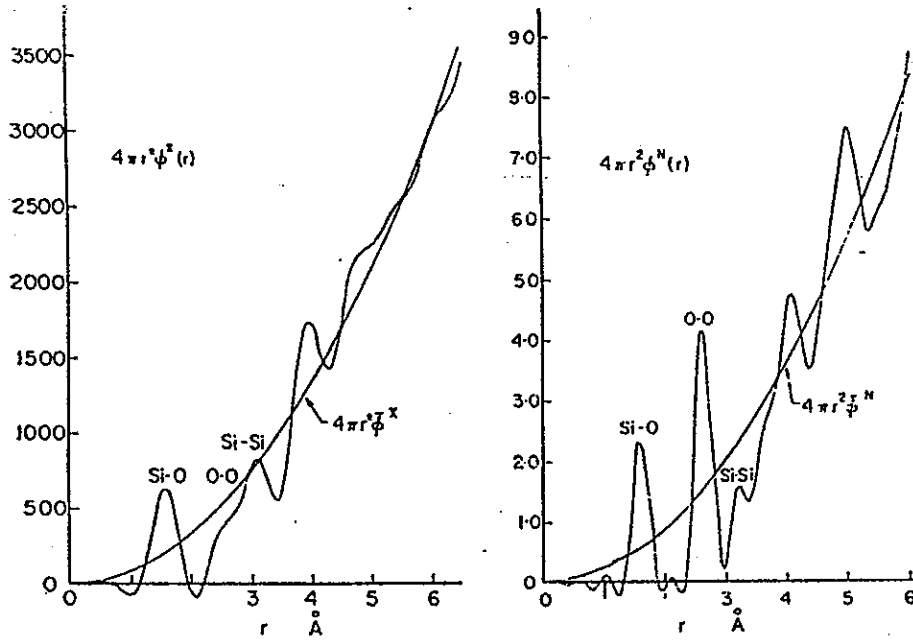
— *a)* Fonctions de distribution radiale pour un réseau: 1) cubique, 2) cubique à faces centrées, 3) cubique centré, 4) hexagonal compact; *b)* Effet des déplacements des positions atomiques; *c)* Structure désordonnée.



Spectres de diffusion des rayons X du B_2O_3 solide à $20^\circ C$ et liquide à $1200^\circ C$ et $1600^\circ C$. D'après (116).



Fonctions de distribution radiale du B_2O_3 correspondant aux spectres de la figure



Fonctions de distribution radiale de la silice vitreuse obtenues à partir de diffusion de rayons X (à gauche) et par diffusion des neutrons (à droite).

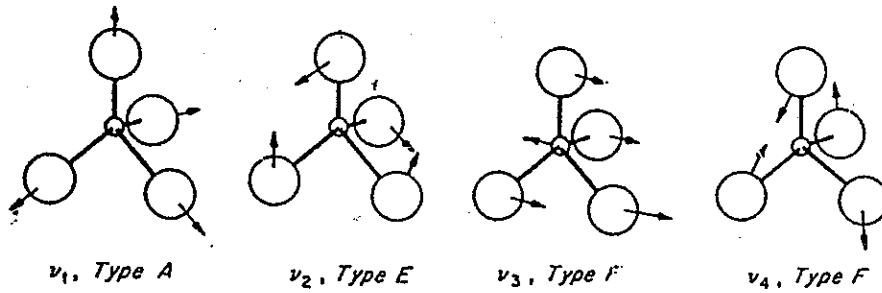


FIG. 59 — Modes de vibration d'un tétraèdre isolé. Type A: symétrique; E: doublement dégénéré; F: triplement dégénéré.

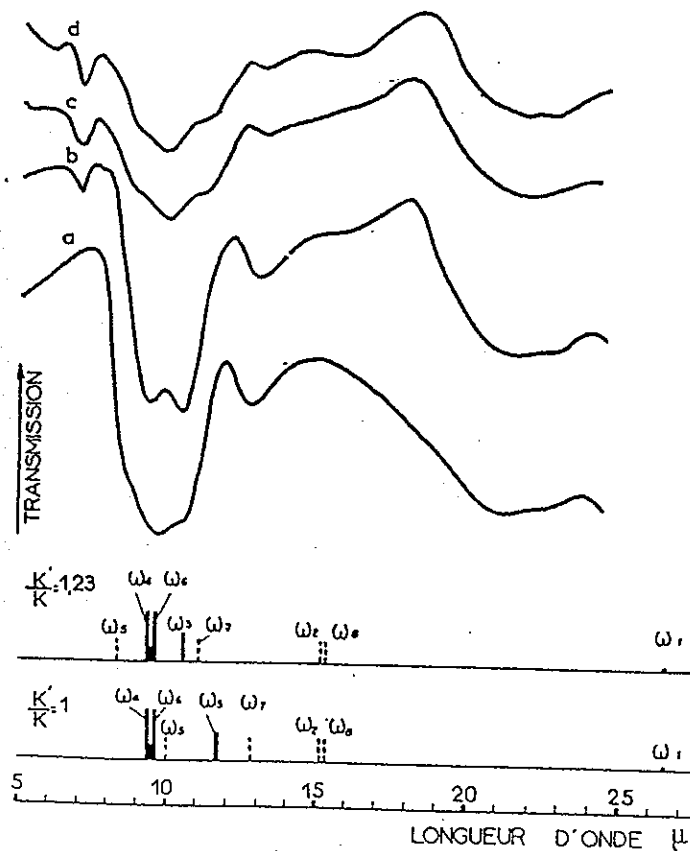
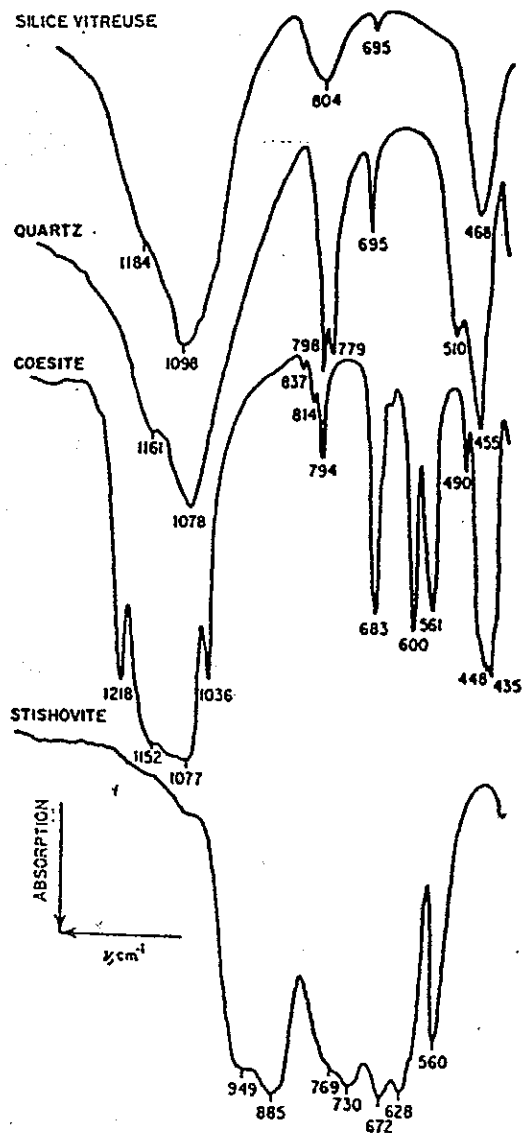


FIG. 60 — Spectres d'absorption infrarouge des verres. a) $2\text{SiO}_2 \cdot 1\text{Li}_2\text{O}$



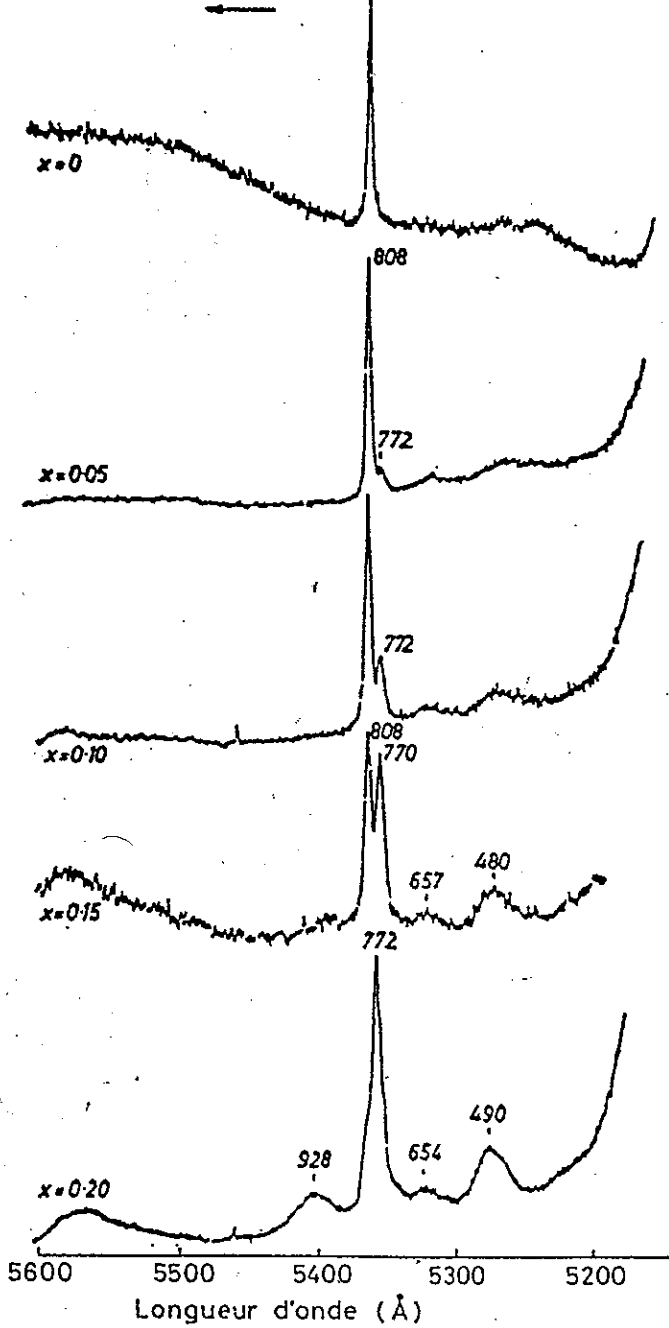
Spectres IR de la silice vitreuse (en haut) et des variétés allotropiques cristallines. D'après (136).

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

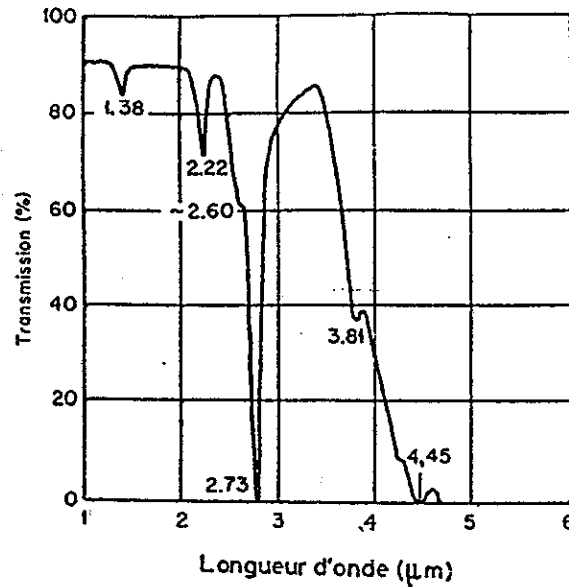
Cation X	Domaines caractéristiques (cm ⁻¹)			
	Groupes isolés		Groupes « condensés »	
	XO ₃	XO _n	XO ₄	XO _n
Si	1050 – 800	?	1200 – 1000	950 – 900
Ge	850 – 680	< 500?	900 et moins	700 et moins
Ti	800 – 690	< 500?	?	600 – 500
Al	800 – 650	500 – 400	870 – 700	650 et moins
Fe ^{III}	650 – 550	400 – 300	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?

Nombre d'onde (cm^{-1})
 157 1254,5 917,8 568,4 205,6

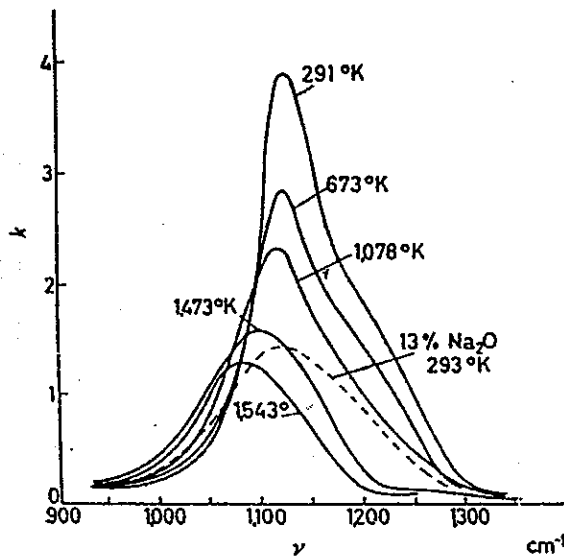
 5600 5500 5400 5300 5200
 Longueur d'onde (\AA)



— Spectres RAMAN des verres $(1-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Na}_2\text{O}$.



Bandes d'absorption IR dues à la présence de l'eau dans un verre 70 SiO₂, 30 Na₂O. D'après (141).



Evolution du spectre IR (indice d'absorption) de la silice vitreuse en fonction de la température. D'après (142).

Tableau 5-2. — PROPRIÉTÉS DES NOYAUX QUI ONT ÉTÉ ÉTUDIÉS PAR RMN DANS LES VERRES. D'APRÈS (146).

Noyau	Abondance naturelle %	Fréquence de Larmor MHz (pour 10 ⁴ Gauss)	Moment magnétique (en magnetons nucléaires)	Spin (en unités ħ)	Moment électrique quadrupolaire (10 ⁻²⁴ cm ²)
¹ H	99,9844	42,577	2,7927	1/2	—
⁷ Li	92,57	16,547	3,2560	3/2	-4,2 × 10 ⁻²
⁹ Be	100	5,983	-1,7740	3/2	2,0 × 10 ⁻²
¹¹ B	81,17	13,660	2,6880	3/2	3,55 × 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

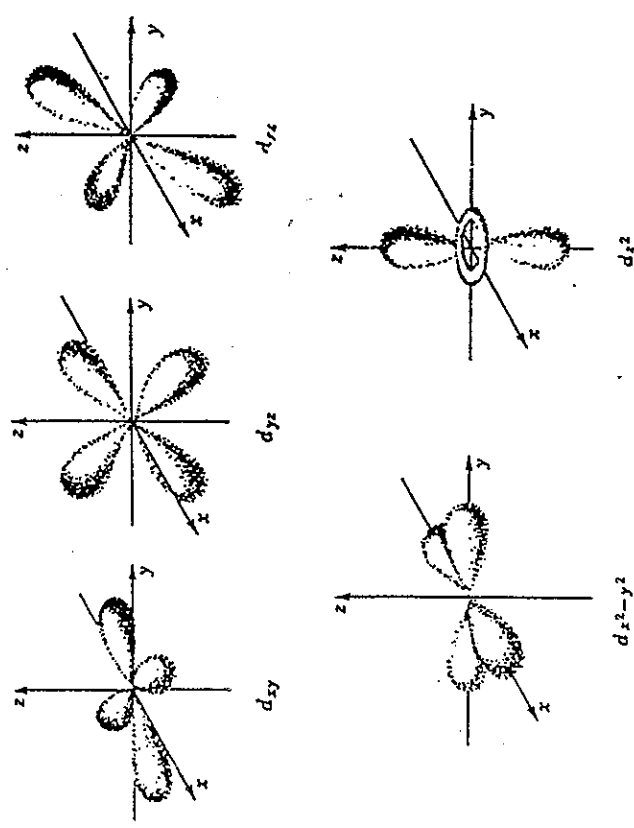


Fig. 70 - Les orbitales d.

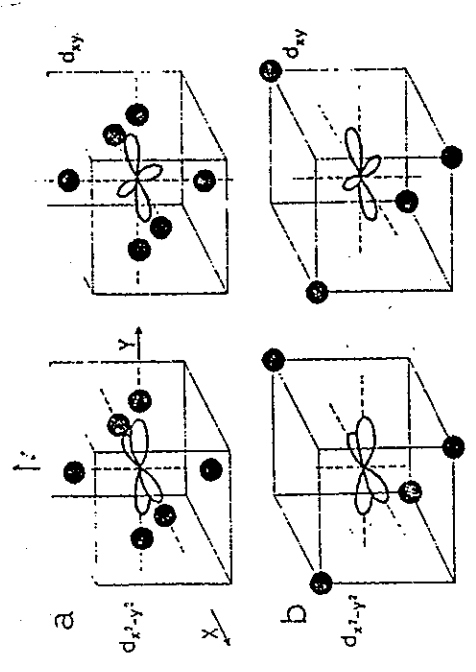


Fig. 71 - Un ion placé dans un environnement, a) octaédrique, b) tétraédrique.

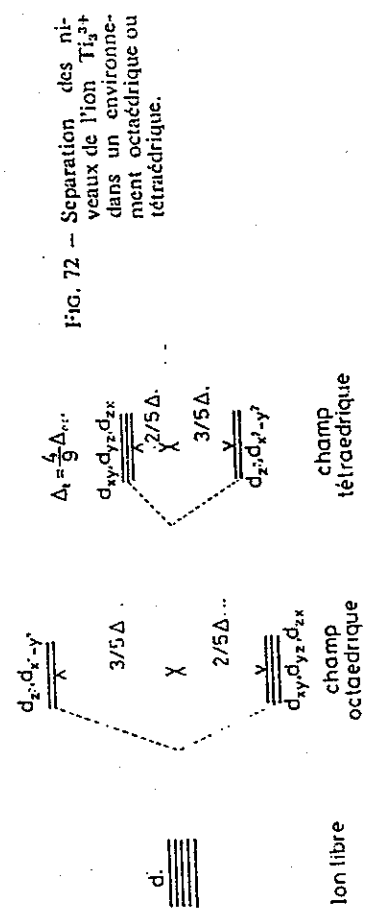


Fig. 72 - Séparation des niveaux de l'ion Ti^{3+} dans un environnement octaédrique ou tétraédrique.

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

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

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^{1+}	silicates silicates borates, phosphates	1,922–1,930 ; 1,94 1,89 ; 1,960 1,936 ; 1,976	octaédrique distordu octaédrique distordu, tétraogonal
	Cr^{2+} Mo^{3+} W^{3+}	silicates, borates borates, phosphates silicates, phosphates	1,98 1,91	tétraogonal
d^2	Cr^{2+} 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

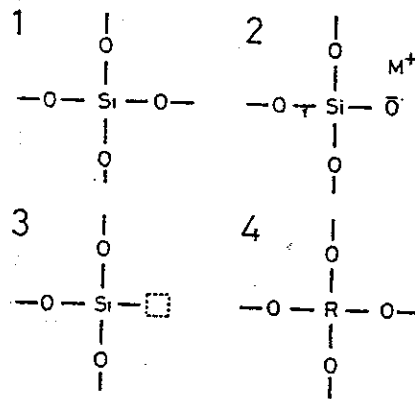


FIG. 74 — Exemples de défauts ponctuels dans les verres. 1. Réseau de référence. 2. Oxygène non pontant. 3. Lacune d'oxygène. 4. Impureté substitutionnelle.

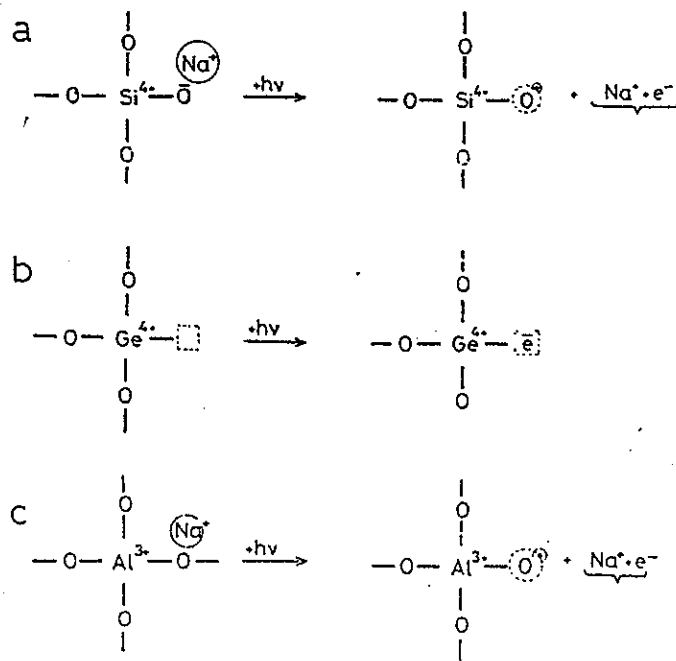


FIG. 75 — Modification d'un défaut de réseau par irradiation.

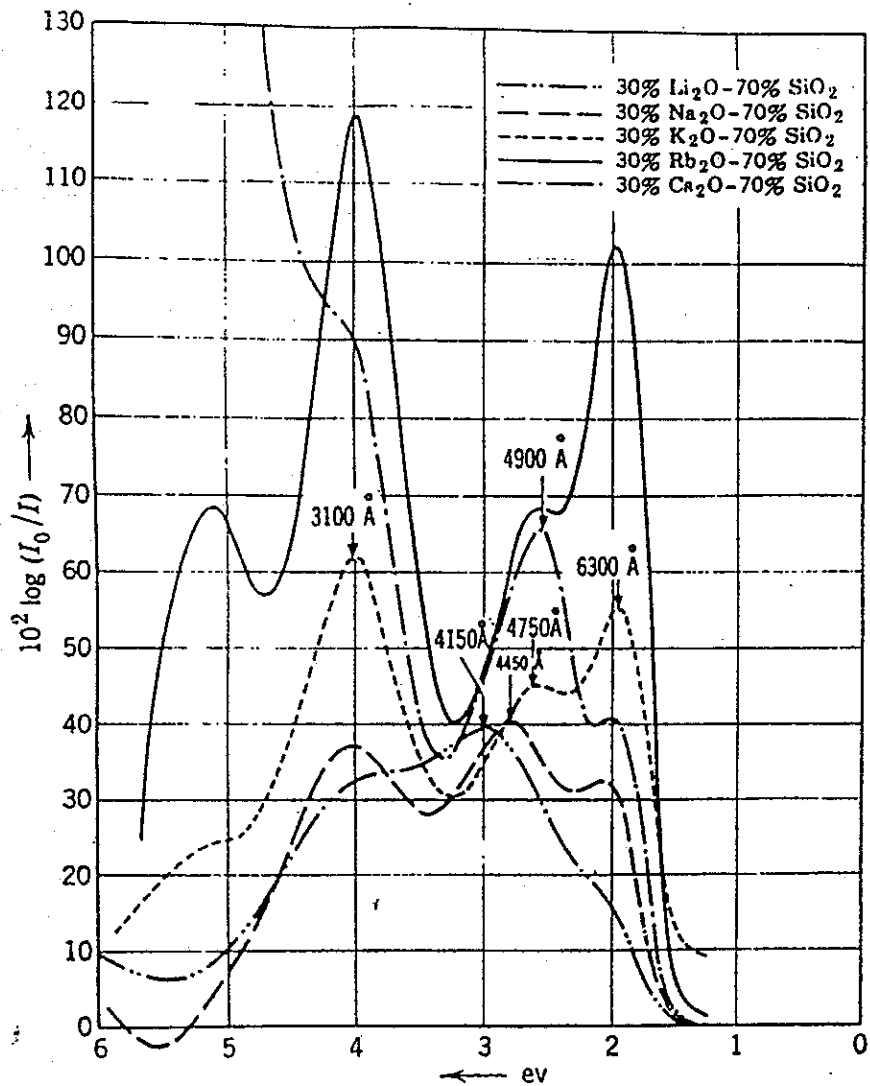
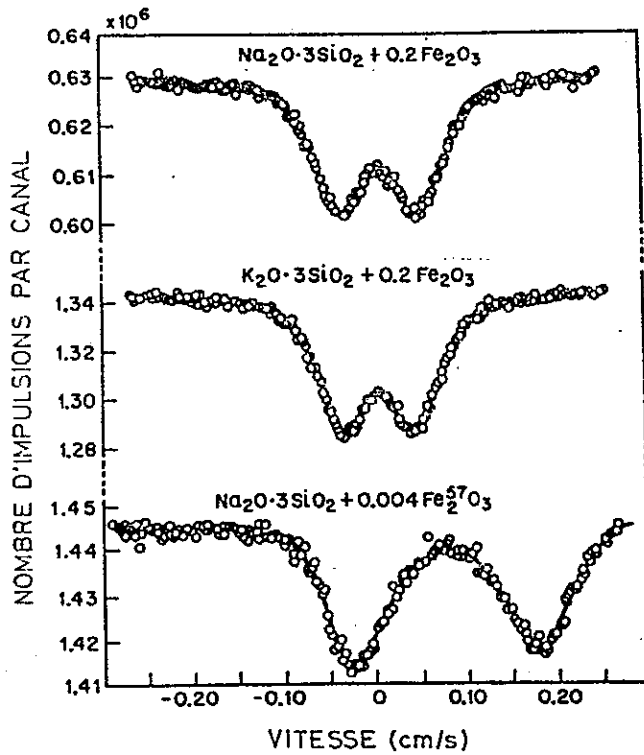
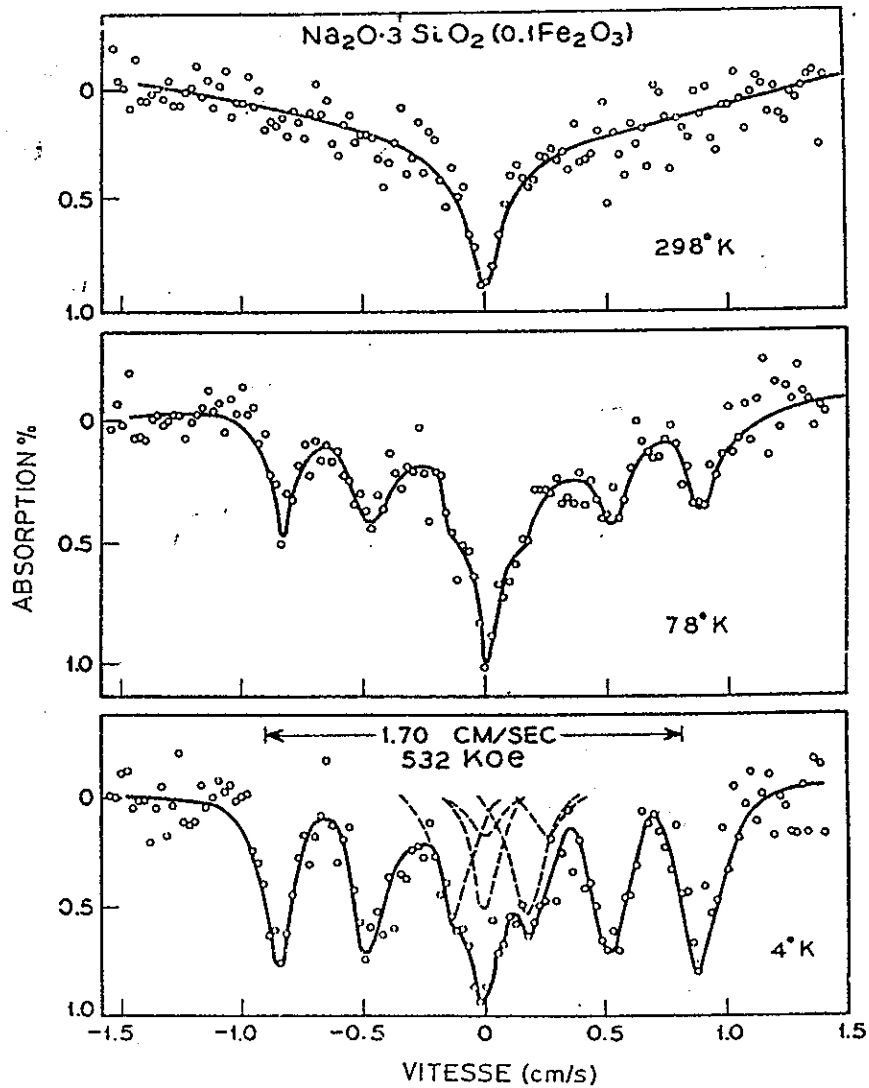


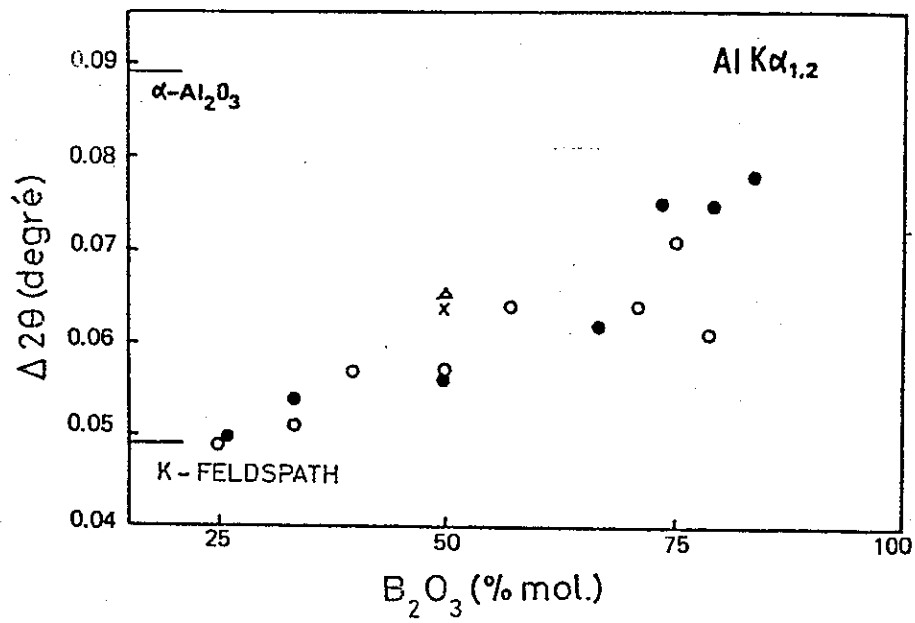
Fig. 76 - Spectres d'absorption des verres $\text{SiO}_2\text{-X}_2\text{O}$ après irradiation par les rayons X. (200KV, 20ma, 10^6 r). D'après (22).



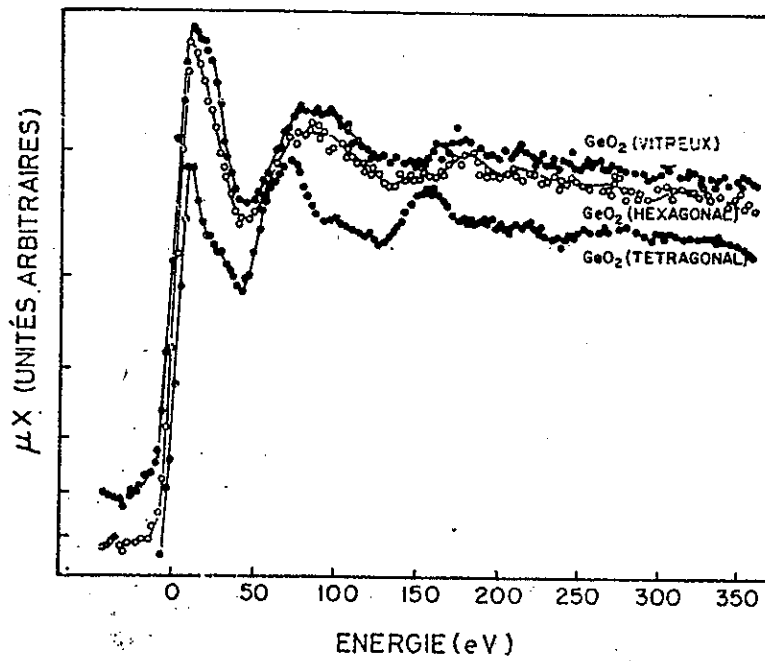
- Spectres Mössbauer (^{57}Fe) pour des verres de silicates alcalins contenant du fer.



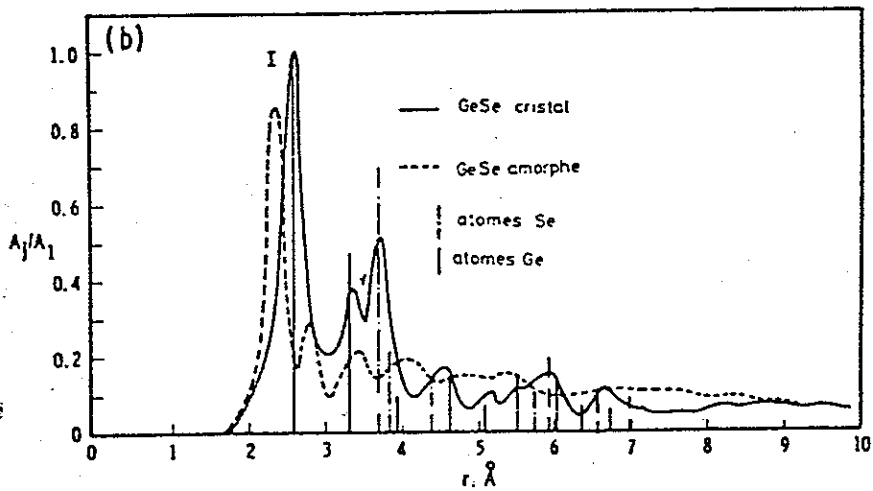
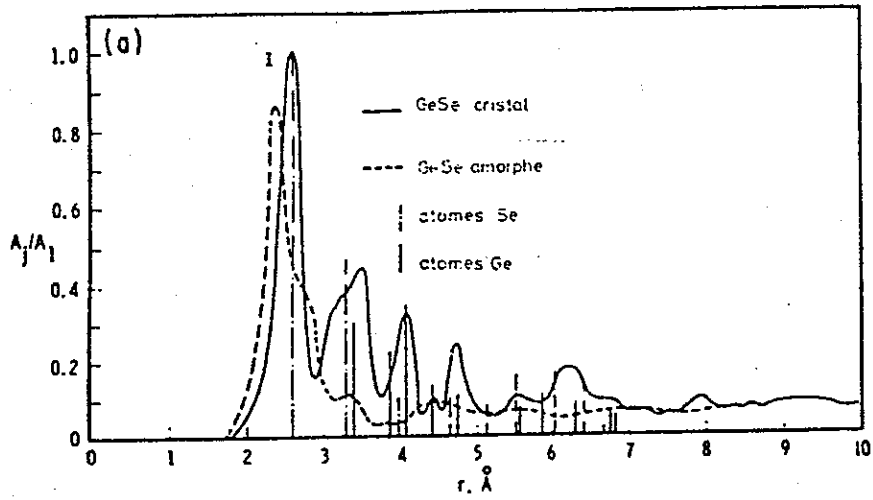
- Spectres Mössbauer de 3SiO_2 , Na_2O ($0,1\text{Fe}_2\text{O}_3$) en fonction de la température.



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



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



— Fonctions de corrélations radiales pour GeSe cristallin ou amorphe; *a*) par rapport à un atome Ge, *b*) par rapport à un atome Se. D'après (177).

CHAPITRE 2 CARACTERISTIQUES DES VERRES.

2.1. Propriétés physiques

2.1.1. Température de transition vitreuse (T_g).

2.1.1.1. DEFINITION

Nous avons vu que la manière classique de produire un verre consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. L'accroissement continu de la viscosité lorsque la température diminue a pour résultat un figeage progressif du liquide jusqu'à sa solidification finale. Lorsque l'on examine l'évolution du volume spécifique V d'un liquide en fonction de la température (figure 2.1), on constate que l'abaissement de température provoque d'abord une contraction. Lorsqu'on atteint le point de solidification (ou de fusion) T_f , deux phénomènes peuvent se produire

- ou bien le liquide cristallise, ce qui a pour effet d'introduire une discontinuité ΔV_f (généralement une contraction) dans la courbe,
- ou bien la cristallisation peut être évitée, le liquide passant à l'état surfondu.

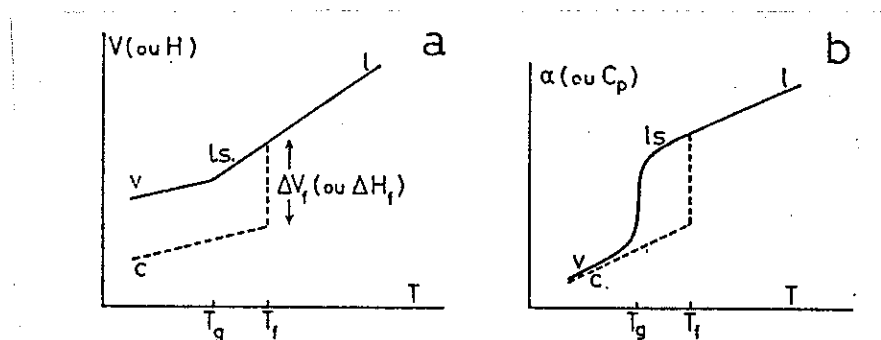


Figure 2.1 : Définition de la température de transition vitreuse T_g . a) Variation du volume spécifique V avec la température (l: liquide, ls. liquide surfondu, c: cristal, v: verre). b) Variation des quantités dérivées : coefficient de dilatation α (ou chaleur spécifique C_p).

Dans le premier cas, à la fin de la cristallisation, lorsque la température continue de baisser, le solide cristallin se contracte de nouveau, la pente de la courbe étant toutefois inférieure à celle du liquide initial (environ 1/3).

Dans le deuxième cas, l'abaissement de la température provoque d'abord une contraction du liquide surfondu avec un coefficient identique à celui du liquide primitif, puis à partir d'une certaine température T_g , la pente de la courbe diminue pour devenir voisine de celle du solide cristallin. Ce coude dans la courbe de refroidissement marque le passage du liquide surfondu au verre, la température T_g , étant appelée température de transition ou de transformation vitreuse.

La viscosité du liquide décroît continuellement lorsque la température s'abaisse; le passage par T_g correspond à une viscosité voisine de 10^{13} poise.

On notera que contrairement à V , le coefficient de dilatation α présente une variation rapide au passage par T_g .

2.1.1.2. INTERVALLE DE TRANSITION.

A pression constante, la position du point de transition T_g n'est pas fixe comme c'est le cas de T_f , mais varie légèrement avec la vitesse à laquelle on refroidit le liquide. Un refroidissement rapide a pour effet de décaler le coude définissant T_g dans le sens des températures plus élevées, alors qu'un refroidissement lent déplace T_g vers des températures plus basses (figure. 2.2.). C'est dans ce sens qu'il est préférable de substituer à T_g la notion d'intervalle de transition ou de transformation (T_g) dont les bornes supérieure et inférieure sont respectivement déterminées par les vitesses de refroidissement les plus élevées et les plus lentes utilisées pour déterminer T_g .

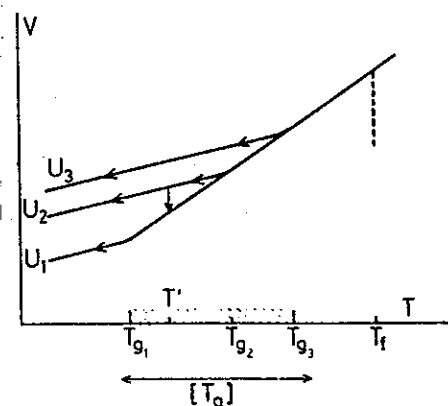


Figure 2.2 : Influence de la vitesse de refroidissement sur la position du point de transition T_g . Vitesses de refroidissement $U_1 < U_2 < U_3$.

Si à la place de V on considère d'autres variables physiques permettant de caractériser le système, on constate, dans tous les cas, une continuité entre le liquide et le liquide surfondu au passage par T_f , mais par contre un accident permettant de situer T_g . La figure 2.3. montre les

variations de la masse spécifique, indice de réfraction, permittivité statique et conductivité thermique du glycérol lorsque se produit, soit la cristallisation, soit le passage à l'état vitreux.

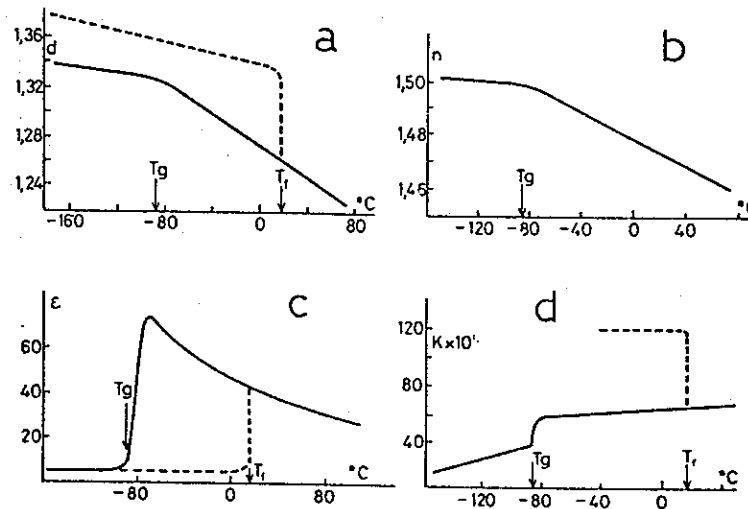


Figure 2.3.: Variations des propriétés du glycérol au cours de la vitrification. a) masse volumique, b) indice de réfraction, c) permittivité statique, d) conductivité thermique (en pointillé: évolution lors de la cristallisation).

Les valeurs de T_g qui résultent de ces différentes expériences peuvent être légèrement différentes, si bien qu'en toute rigueur, lorsqu'on parle de T_g , il faudrait préciser le mode utilisé pour sa détermination.

Le tableau 2.1. donne à titre d'exemple les valeurs moyennes de T_g d'un certain nombre de substances formant des verres par refroidissement (trempe) du liquide.

Tableau 2.1 : Valeurs moyennes de la température de transition T_g (°K).

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

On constate que les valeurs de T_g couvrent un domaine de température étendu qui va de 1200 °C pour SiO_2 à -180 °C pour l'alcool éthylique.

Dans tous les cas cependant, T_g correspond à la température pour laquelle la viscosité atteint une valeur voisine de 10^{13} poise.

2.1.1.3. : DETERMINATION DE T_g

Pour déterminer la température de transition vitreuse T_g d'un verre, on utilise dans la pratique la dilatométrie, l'analyse thermique différentielle (ATD), ou la mesure de la conductivité électrique.

a) dilatométrie

Le procédé consiste à étudier la dilatation en fonction de la température d'une éprouvette de verre. En traçant les droites correspondant à la dilatation du verre avant et après la transition, on détermine par leur intersection le point T_g .

b) Analyse thermique différentielle (ATD)

On étudie en faisant varier la température T linéairement en fonction du temps la différence ΔT des températures entre l'échantillon de verre et un témoin inerte.

Au réchauffage, à cause de l'augmentation ΔC_p de la capacité calorifique, on constate un effet endothermique. La température T_g correspond au point d'inflexion de la courbe $T = f(t)$ (Figure 2.4.a)

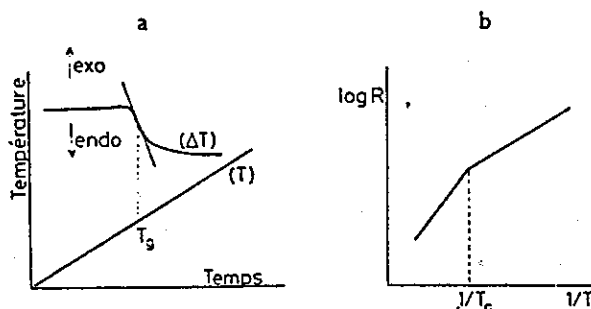


Figure 2.4 : Détermination de T_g , par: a) analyse thermique différentielle (ATD), b) conductibilité électrique.

c) conductibilité électrique

La méthode consiste à étudier la résistance R d'un échantillon en fonction de la température T. La courbe $\log R = f(1/T)$ présente un coude qui permet de déterminer T_g (figure 2.4.b).

2.1.2. Viscosité

2.1.2.1. DEFINITION.

Considérons une plaque plane de surface A se déplaçant avec une vitesse v_0 parallèlement à une plaque semblable immobile distante de z_0 .

La vitesse V croît avec z et le gradient de vitesse dV/dz est identique à la vitesse de déformation ϵ .

Pour maintenir le mouvement, il faut appliquer une force à la plaque mobile c.à.d. une contrainte de cisaillement σ telle que

$$\sigma = \eta \epsilon$$

La viscosité est le facteur de proportionnalité entre la contrainte de cisaillement et la vitesse de déformation. Elle s'exprime en $N.s / m^2$ autrement dit Pa.s. L'unité la plus courante est la poise qui vaut 1 dPa.s.

En général, un liquide a une viscosité d'environ 10^{-2} poise. Le tableau 2.2. donne une estimation de la viscosité d'un verre.

Tableau 2.2 : Viscosité d'un verre aux différents stades de refroidissement

T° de travail	10^4 p.
T° de ramollissement	$10^{7.6}$ p.
T° de recuisson	10^{13} p.
Point de tension	$10^{14.6}$ p.
T_g	$10^{13} - 10^{13.6}$ p.

2.1.2.2. IMPORTANCE DE LA VISCOSITE DANS LA FORMATION DES VERRES.

Le facteur important dans la formation de verres est la viscosité du liquide au-dessus des points de fusion.

La viscosité est un paramètre très important dans la fabrication et l'utilisation du verre :

- 1) Elle influence le choix des conditions de fusion (c'est-à-dire la température, la durée de façon à obtenir une masse de fusion homogène).
- 2) Pour avoir une bonne qualité, il est nécessaire d'enlever toutes les bulles de gaz qui s'élimineront d'autant plus facilement que la viscosité est faible.
- 3) Après fusion et dégazage, le matériau est refroidi pour former un verre. Aux environs de T_g , des traitements thermiques sont souvent nécessaires pour deux raisons :
 - a) le verre est travaillé et mis en forme.
 - b) le verre est recuit de façon à éliminer les contraintes mécaniques qui peuvent avoir été créées durant le refroidissement.

Les températures de travail et de recuisson sont conditionnées par la viscosité du fondu refroidi.

- 4) Lors de son utilisation, la température supérieure à laquelle un verre garde ses caractéristiques est habituellement donnée par le commencement du ramollissement et/ou la dévitrification : η est un paramètre important qui contrôle les températures auxquelles ces phénomènes se produisent.

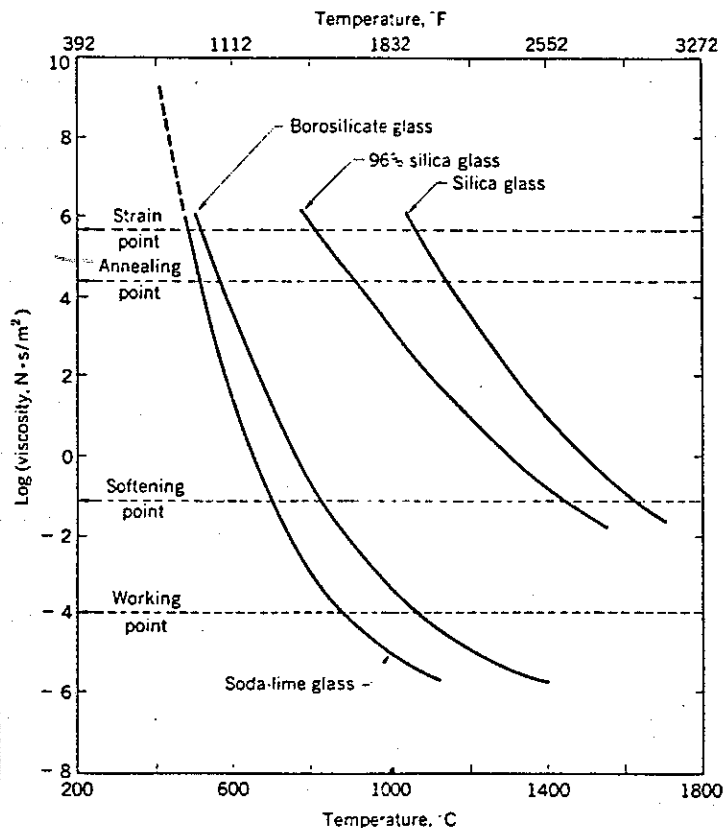


Figure 2.5. : Evolution de la viscosité de quelques verres types en fonction de la température.

2.1.2.3. DEPENDANCE DE LA VISCOSITE AVEC LA TEMPERATURE.

a) Définition des zones de viscosité et des points fixes.

Les trois zones de viscosité, présentées à la figure 2.6. sont les suivantes :

1°) **Zone de fusion** ($\eta \sim 10^2$) correspond au verre liquide. Dans cette gamme de viscosité se font les opérations de fusion et d'affinage.

2°) **Zone de travail** ($\eta \sim 10^4 - 10^8$) appelée ainsi car la gamme de viscosité permet les opérations de mise en forme telles que l'étirage, le moulage, le coulage, le soufflage. Suivant que l'intervalle de température correspondant à ces viscosités est plus ou moins long, on parle de verres "longs" et de verres "courts". Les verres dits longs conviennent mieux au soufflage et les verres courts conviennent pour les procédés mécanisés.

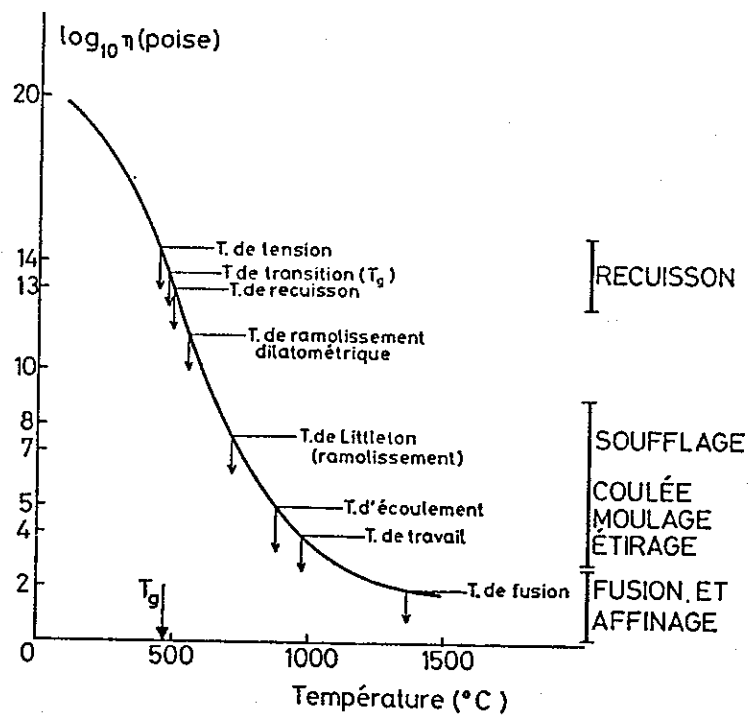


Figure 2.6. Variations de la viscosité d'un verre silico-sodo-calciqve en fonction de la température. On a indiqué la position des points fixes et les différents domaines des opérations techniques.

3°) Zone d'accrochage ($10^{13} < \eta < 10^{14.5}$)

Les niveaux de viscosité les plus élevés ne peuvent souvent être définis avec précision à cause des conditions techniques expérimentales.

Pour chacune de ces zones, on a défini une série de niveaux de viscosité standardisés que l'on appelle **points fixes** et dont les valeurs sont reprises dans le tableau 2.3.

Tableau 2.3 Liste des points fixes

Désignation	Equivalent anglo-saxon	η (poise)
température de fusion	melting point	10^2
température de travail	working point	10^4
température d'enfoncement	sink point	$10^{4,22}$
température d'écoulement	flow point	10^5
température de ramollissement (point de Littleton)	softening point (Littleton's point)	$10^{7,6}$ (ou $4,2 \times 10^7$)
température de ramollissement dilatométrique	dilatometric point	$\sim 10^{11,3}$
température de recuisson	annealing point	$\sim 10^{13}$
température de transition	transition point	10^{13} à $10^{13,6}$
température de tension	strain point	$10^{11,5}$ (ou $3,2 \times 10^{11}$)

La plupart des opérations de mise en forme du verre commencent à la température correspondant au **point de travail** mais peut continuer lors du refroidissement du verre.

Le **point d'enfoncement** correspond à la température pour laquelle une baguette d'alliage (Pt:80, Rh:20) de 0.5 mm de diamètre et de 20 cm de longueur nécessite un temps de 2 minutes pour s'enfoncer à une profondeur de 2 cm.

Au **point de ramollissement**, un verre peut se déformer sous son propre poids.

Le point de ramollissement (ou point de Littleton) correspond à la température pour laquelle un fil de verre de 1 mm de diamètre et de 250 mm de long, suspendu verticalement dans un four électrique s'allonge sous son propre poids de 1 mm/min lorsque la vitesse de chauffe est de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Au **point de recuisson**, les contraintes peuvent être éliminées.

Le point de recuisson est la température à laquelle les tensions internes du verre sont à peu près complètement relâchées au bout de 15 min.

A partir du **point de tension**, un verre peut être refroidi rapidement sans induire de contraintes résiduelles.

Le point de tension est la température à laquelle les tensions internes du verre se relâchent au bout de 2 à 3 heures.

Le point de recuisson est la température qui correspond au début du refroidissement lent au cours de l'opération de recuisson tandis que le point de tension est la température au-dessous de laquelle la vitesse de refroidissement peut être augmentée sans risque d'introduire des contraintes d'origine thermique appréciables.

b) Calcul des courbes de viscosité.

Pour une composition donnée, la viscosité varie avec la température comme le montre les figures 2.5. et 2.6.

L'écoulement visqueux peut être considéré en tant que processus thermiquement activé de fréquences de saut dans le sens du mouvement comme l'illustre la figure 2.7. Cette figure schématise deux couches moléculaires dont l'une glisse par rapport à l'autre sous l'action d'une force appliquée.

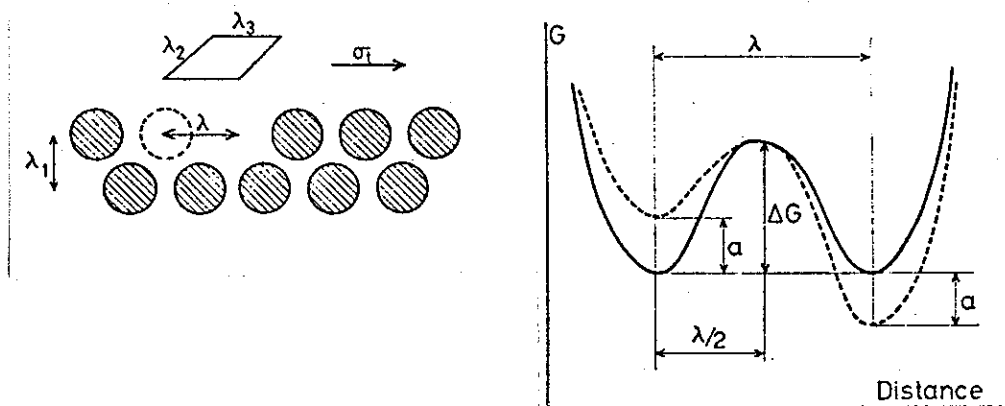


Figure 2.7. : Ecoulement visqueux considéré en tant que processus thermiquement activé.

Les molécules passent au cours du mouvement d'une position d'équilibre à une autre, la barrière de potentiel ΔG étant abaissée de "a" dans le sens du mouvement et relevée de la même quantité dans le sens opposé lorsque la contrainte est appliquée. Cette théorie conduit à l'expression suivante de la viscosité en fonction de la température :

$$\eta = \frac{kT}{vV_0} \exp\left(\frac{\Delta G}{kT}\right) = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta G}{kT}\right)$$

où k est la constante de Boltzman, T est la température, v est la fréquence de saut, V_0 est le volume occupé par une molécule, ΔG est la barrière de potentiel.

Cette expression devient

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

où A' et B' sont des constantes.

Expérimentalement, on trouve que le coefficient de viscosité des verres suit ce type d'équation dans des intervalles de température limités.

Le graphe ($\log \eta$, $1/T$) présente une courbure comme le montre la figure 2.8. et l'on préfère une formule à trois paramètres A, B, T° , dite de Vogel-Fulcher-Tamman :

$$\log \eta = A + B / (T - T_0)$$

avec T_0 = Température de référence prise souvent égale à T_g .

Ces constantes peuvent être déterminées par diverses méthodes de calcul ou par déterminations expérimentales.

Application : la détermination des constantes A et B nécessite au moins trois couples de valeurs (η , T). Généralement, on prend les valeurs des trois points fixes que sont le point de transformation, le point de Littleton, le point d'enfoncement.

Prenons l'exemple d'un verre pour thermomètre dont les valeurs des trois points fixes sont:

point de transformation : $\log \eta = 13$, $T = 555^\circ\text{C}$

point de Littleton : $\log \eta = 7.6$, $T = 715^\circ\text{C}$

point d'enfoncement : $\log \eta = 4.22$, $T = 973^\circ\text{C}$.

A partir des trois équations, on peut calculer les trois constantes:

$A = -1\,386$, $B = 3830.3$, $T_0 = 288.8$

et l'équation de la courbe de viscosité devient :

$$\log \eta = -1.386 + \frac{3830.3}{T - 288.8}$$

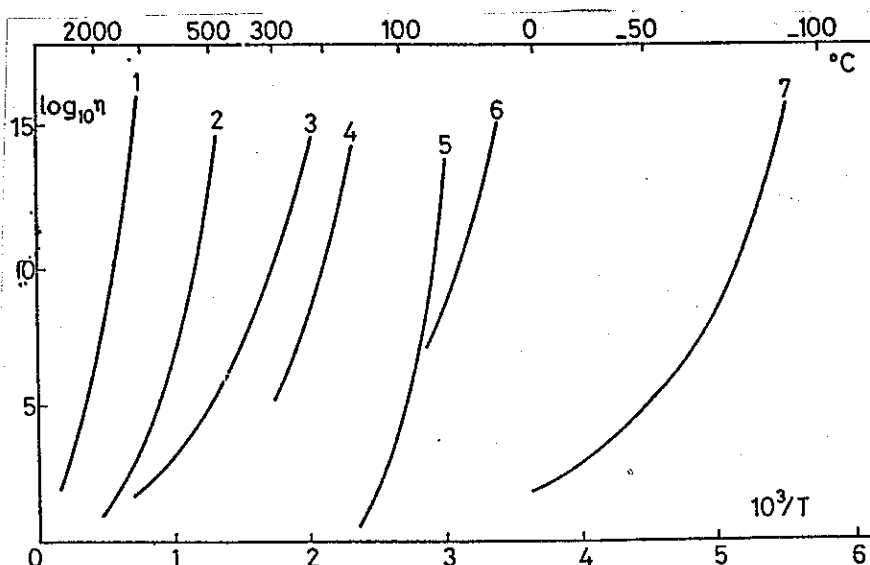


Figure 2.8 : Viscosité comparée de différents verres: 1) SiO_2 , 2) Verre silico-sodo-calcique, 3) B_2O_3 , 4) As_2S_3 , 5) $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$, 6) Se , 7) Glycérol.

2.1.2.4. METHODES DE MESURE DE LA VISCOSITE DES VERRES.

Etant donné le domaine étendu des viscosités à mesurer, on est amené à utiliser des méthodes appropriées pour chaque domaine.

La figure 2.9 représente les méthodes utilisées dans le sens des viscosités croissantes.

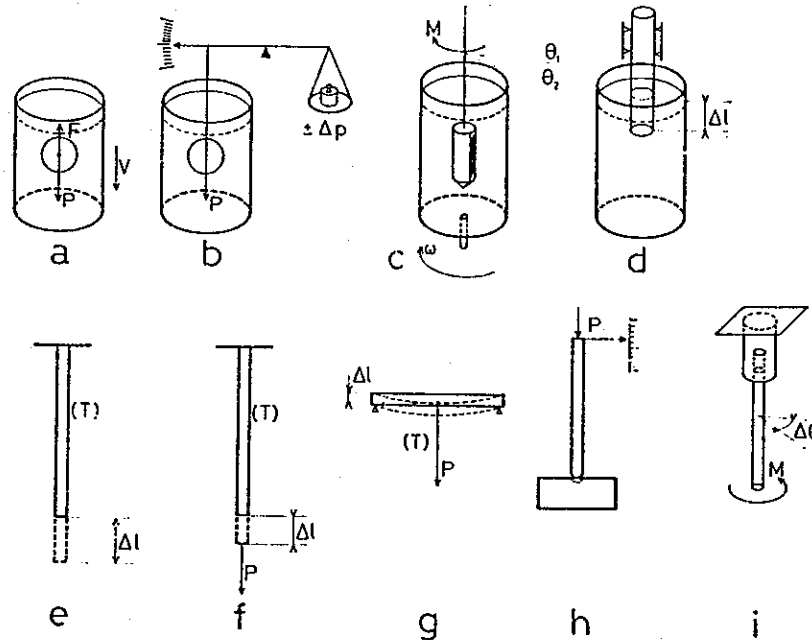


Figure 2.9 : Méthodes de mesure de la viscosité. a) viscosimètre à chute de bille libre, b) à bille équilibrée, c) viscosimètre à rotation, d) mesure de point d'enfoncement, e) allongement de fibre libre, f) allongement de fibre lestée, g) mesure de la déformation d'un solide, h) pénétromètre, i) torsion d'un tube.

a) viscosimètre à chute de bille : ($10 < \eta < 10^7$ poise).

Cette méthode est basée sur la loi de Stokes.

$$\eta = \frac{2}{9} \frac{(\rho_s - \rho)}{V} r^2 g$$

où ρ_s et ρ sont respectivement les masses volumiques de la sphère de rayon r et du fluide.

V est la vitesse de sédimentation.

b) viscosimètre à bille équilibrée

c) Viscosimètre à rotation ($10 < \eta < 10^4$ poise)

Cette méthode consiste à mesurer le couple s'exerçant sur un cylindre plongeant dans le fluide contenu dans un creuset animé d'un mouvement de rotation (ou bien le couple s'exerçant sur le creuset, le cylindre étant mis en rotation).

d) Mesure du point d'enfoncement : ($\eta = 10^{4.22}$ poise)

La mesure du temps (t) que met un barreau métallique cylindrique de rayon r et de masse m à s'enfoncer d'une quantité donnée (l) dans un milieu visqueux permet de déterminer la viscosité.

$$t = \frac{a\pi r^2 \eta}{mg} \quad \text{où } a \text{ est une constante.}$$

e) Viscosimètres à allongement de fibre : ($10^7 < \eta < 10^{15}$ poise)

La méthode consiste à mesurer la vitesse d'allongement d'une fibre sous l'action d'une contrainte d'extension.

Si F est la force agissant sur une fibre de diamètre d et de longueur l, la viscosité η s'obtient à partir de la relation :

$$\frac{4F}{\pi d^2} = 3\eta \frac{dl}{l dt}$$

Cette méthode permet de déterminer

- la température de ramollissement en mesurant l'allongement d'une fibre sous son propre poids. Les valeurs de viscosités correspondantes peuvent varier de $10^{7.5}$ à $10^{8.1}$ poise suivant la composition. La méthode standardisée consiste à déterminer la température pour laquelle une fibre de 0.55 à 0.77 mm de diamètre et de 23.5 cm de longueur s'allonge sous son propre poids à une vitesse de 1 mm/min lorsque les 10 cm supérieurs sont réchauffés dans un four à une vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

f) - la température de recuisson et le point de tension en lestant la fibre par un poids. En suivant les variations de la vitesse de l'allongement dl/dt avec la température, on détermine la température de recuisson définie par $\eta = 10^{13}$ et, par extrapolation, pour une vitesse 0.0316 plus faible (1.5 module plus bas), le point de tension, $\eta = 10^{14.5}$ poise. (Figure 2.10).

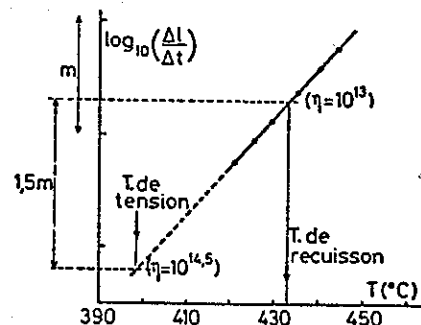


Figure 2.10 : Détermination du point de tension à partir de celle du point de recuisson.

g) Méthodes basées sur la déformation des solides

- on peut utiliser la déformation d'une baguette placée sur appuis et soumise en son milieu à un poids : ($10^8 < \eta < 10^{15}$ poise).

- la dilatométrie permet non seulement de déterminer T_g mais aussi la température de ramollissement qui correspond au crochet final de la courbe de dilatation. On obtient de cette manière la température correspondant à une viscosité de $10^{11.3}$ poise.

h) - le viscosimètre à pénétration : ($10^9 < \eta < 10^{13}$ poise)

utilise la mesure du temps d'enfoncement dans le verre d'une baguette à extrémité hémisphérique lestée par un poids.

$$\eta = \frac{K P t}{\sqrt{R l^3}}$$

où t est le temps pour l'enfoncement l

R est le rayon de la sphère

P est la charge.

K est une constante.

i) la torsion d'une éprouvette en forme de tube : ($10^{12} < \eta < 10^{20}$ poise).

A partir du moment appliqué M et de la vitesse angulaire de torsion W, on détermine η .

$$\eta = \frac{2 L M}{\pi \omega (R^4 - r^4)}$$

avec R et r les rayons extérieur et intérieur du tube et L la longueur du tube.

2.1.3.5. CALCUL DE LA VISCOSITE A PARTIR DE LA COMPOSITION.

a) pour de faibles variations

Il est possible de déterminer quantitativement l'influence sur la viscosité des changements de composition lorsque ceux-ci n'excèdent pas 2%. Le tableau 2.4. indique la variation de $\log \eta$ lorsqu'on remplace, à diverses températures, 1% d'un oxyde par 1% d'un autre oxyde. Le tableau 2.5. indique la variation de température à différentes viscosités pour garder ces viscosités.

Tableau 2.4. Variation de $\log \eta$ en fonction de la composition.

Températures --->	1400°	1300°	1200°	1100°	1000°	900°	850°	800°
Remplacement de 1 % de :								
SiO ₂ par 1 % Na ₂ O	-0,049	-0,056	-0,063	-0,080	-0,106	-0,144	-0,167	-0,198
CaO	-0,049	-0,056	-0,063	-0,069	-0,067	-0,035	-0,007	+0,030
MgO	-0,049	-0,040	-0,032	-0,023	-0,015	-0,006	-0,002	+0,002
Al ₂ O ₃	+0,080	+0,070	+0,060	+0,060	+0,060	+0,060	+0,060	+0,060
Na ₂ O par 1 % CaO	0	0	0	+0,011	+0,039	+0,109	+0,162	+0,223
MgO	0	+0,016	+0,031	+0,057	+0,091	+0,138	+0,165	+0,200
Al ₂ O ₃	+0,129	+0,126	+0,123	+0,140	+0,166	+0,203	+0,227	+0,258
CaO par 1 % MgO	0	0,016	+0,031	+0,048	+0,052	+0,029	+0,008	-0,028
Al ₂ O ₃	+0,129	+0,126	+0,123	+0,129	+0,127	+0,095	+0,067	+0,030
MgO par 1 % Al ₂ O ₃	+0,129	+0,110	+0,092	+0,083	+0,075	+0,066	+0,062	+0,058

Tableau 2.5. Variations de températures pour une viscosité donnée en fonction de la composition.

Log η --->	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00
Remplacement de 1 % de :					
SiO ₂ par 1 % Na ₂ O	-13,4°	-13,4°	-13,4°	-13,4°	-13,4°
CaO	-13,4°	-13,4°	-9,6°	-4,2°	-0,4°
MgO	-14,5°	-6,6°	-2,8°	-0,8°	0
Al ₂ O ₃	+18°	+11°	+9,5°	+7,5°	+7
Na ₂ O par 1 % CaO	0	0	+3,8°	+9,2°	+13,8°
MgO	-1,1°	+6,8°	+10,6°	+12,6°	+13,4°
Al ₂ O ₃	+31,4°	+24,4°	+23°	+21°	+20,4°
CaO par 1 % MgO	-1,1°	+6,8°	+6,8°	+3,4°	-0,4°
Al ₂ O ₃	+31,4°	+24,4	+19°	+11,7°	+6,6°
MgO par 1 % Al ₂ O ₃	+32,5°	+17,6°	+12,3°	+8,3°	+7°

b) Estimation de la viscosité des aluminosilicates.

Ainsi que nous l'avons vu au paragraphe précédent, la viscosité du verre joue un rôle prépondérant dans les procédés de fabrication des verres. Or, la mesure de la viscosité des silicates fondus est expérimentalement assez ardue. Il existe cependant des modèles de calcul de viscosité en fonction de la température à partir de la composition chimique. Nous présentons dans ce cours le modèle de G. URBAIN qui est établi à partir d'une représentation polyanionique de l'aluminosilicate liquide.

Modèle polyanionique et classification des ions

Comme nous l'avons vu dans l'introduction sur la structure des verres, les aluminosilicates sont caractérisés par la présence de liaisons covalentes fortement énergétiques (~ 6 à 8 eV) entre les atomes de silicium et d'oxygène. Ce type de liaisons permet au liquide de s'organiser en **entités polyanioniques** et conduit à la formation d'un pseudoréseau tridimensionnel.

Les cations constituant un tel réseau peuvent être classés en 3 catégories :

les **cations formateurs** comme le Si^{4+} , Ge^{4+} , P^{5+} constituant la charpente du réseau tridimensionnel.

les **cations modificateurs** comme le Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ,..., en fonction de leur concentration, assurant l'ordre à plus ou moins longue distance, c'est-à-dire la taille des entités polyanioniques formées dans le liquide.

les **cations "amphotères"** comme Al^{3+} , B^{3+} , Fe^{3+} pouvant jouer tantôt le rôle de formateurs, tantôt celui de modificateurs.

Lorsque la proportion de cations formateurs est faible, les polyanions sont petits et mobiles, le liquide est un "sol" ; et quand elle augmente, le degré de polymérisation augmente et on obtient un "gel" (c'est-à-dire une structure tridimensionnelle formée d'agrégats déformables mais difficiles à fragmenter).

En fait, pour une température et une composition donnée, le liquide consiste en un équilibre entre un sol (plus ou moins polymérisé) et un gel.

Expression mathématique de la viscosité

L'écoulement d'un fluide entraîne des déplacements d'atomes, de molécules ou d'ions qui peuvent être assimilés à une série de sauts lacunaires.

Pour que ces mouvements soient possibles, il faut que l'élément de structure à déplacer possède une énergie suffisante pour échapper à sa position initiale et qu'il trouve un site libre pour le recueillir.

A partir de la répartition des lacunes du pseudoréseau représentant le liquide, on peut calculer une probabilité de saut lacunaire qui est liée à la viscosité du liquide par la relation de WEYMANN, que l'on peut écrire sous la forme simplifiée suivante:

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

où η est la viscosité (en dPa.sec),

T la température (en K) et

A et B sont des paramètres dépendant de la composition du liquide ayant respectivement un caractère entropique et enthalpique. A s'exprime en poise.(K)⁻¹ et R.B en J.mole⁻¹.

En étudiant un ensemble d'environ 60 compositions différentes de systèmes ternaires SiO₂ - Al₂O₃ - MO et SiO₂ - Al₂O₃-M₂O (où MO et M₂O représentent respectivement des oxydes de cations bi et monovalents), URBAIN a montré que les paramètres A et B étaient reliés par l'équation empirique déterminée à partir de la figure 2.11 si on exprime η en poises :

$$-\ln A = 0.2693 B + 11.6725$$

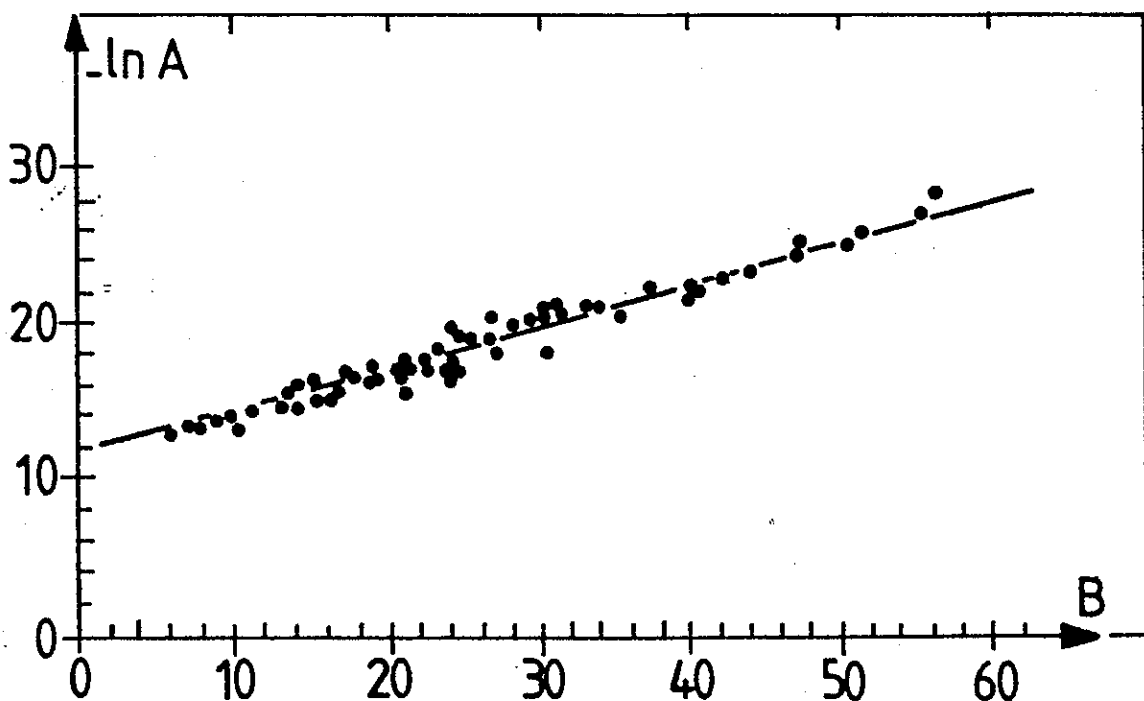


Figure 2.11 : Représentation graphique de la variation de $-\ln A$ en fonction de B.

Le problème du calcul de la viscosité d'un liquide silicaté à une température donnée se réduit donc à la détermination d'un des deux paramètres, par exemple le paramètre B.

Relation entre le paramètre B et la composition du silicate fondu

C'est à partir de mesures effectuées sur le système ternaire $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ que des relations entre B et la composition ont pu être établies.

Les résultats expérimentaux (22 points) ont été représentés sous la forme des courbes iso-B dans le diagramme ternaire $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ (figure 2.12).

Les équations des courbes iso-B ont été calculées par la méthode ci-dessous :

La composition du système ternaire est complètement décrite par deux quantités molaires :

N : fraction molaire de SiO_2

α : rapport entre la fraction molaire de CaO et la somme des fractions molaires de CaO et de Al_2O_3 .

Lorsque α est maintenu constant, le paramètre B dépend uniquement de N. On peut estimer la valeur de B en première approximation par la relation suivante:

$$B = B_0 + B_1N + B_2N^2 + B_3N^3$$

où B_0, B_1, B_2, B_3 sont fonctions de α .

Les valeurs de B_i ($i = 0, \dots, 3$) ont été ajustées par régression pour différents α .

Les valeurs expérimentales ont permis de réaliser cette approximation pour $\alpha = 0, 0.5, 1$ (Tableau 2.6)

Tableau 2.6 Coefficients de l'équation

α	0.0	0.5	1.0
B0	13.8	22.7555	9.6865
B1	30.4810	4.4052	43.3283
B2	-40.9429	1.0714	-106.9343
B3	60.7619	36.5885	117.9959

A partir de ces résultats, on a interpolé chaque B_i pour toutes les valeurs de α par une relation du second degré.

$$B_i = a_i + b_i\alpha + c_i\alpha^2 \quad i = 0, 1, 2, 3.$$

Les équations paraboliques obtenues par interpolation sont rassemblées dans le tableau 2.

Tableau 2.7 Equations paraboliques obtenues d'après l'équation

$$B_0 = 13.8 + 39.9355 \alpha - 44.049 \alpha^2$$

$$B_1 = 30.481 - 117.1505 \alpha + 129.9978 \alpha^2$$

$$B_2 = -40.9429 + 234.0486 \alpha - 300.04 \alpha^2$$

$$B_3 = 60.7619 - 153.9276 \alpha + 211.1616 \alpha^2$$

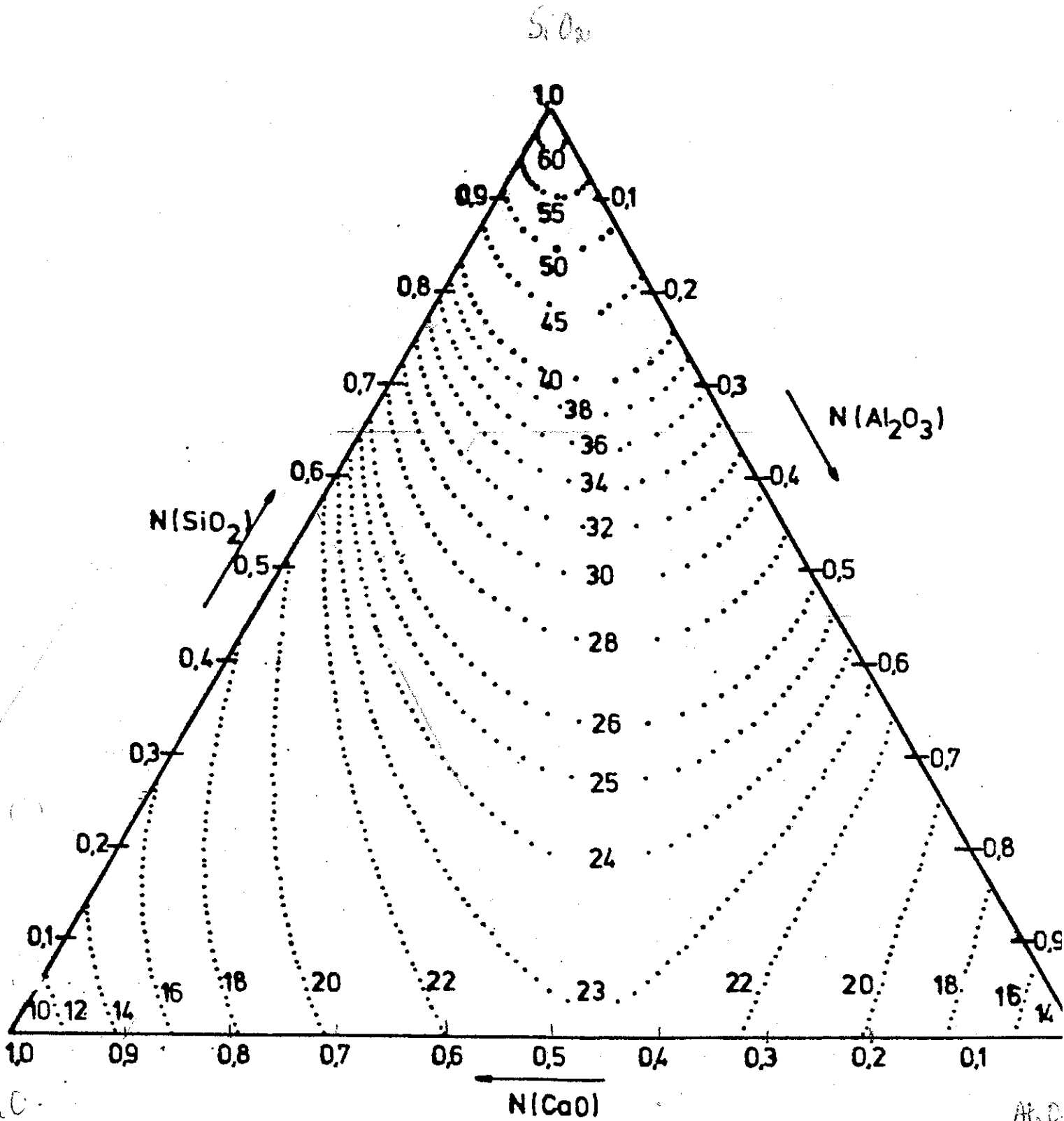


Figure 2.13 : Courbes iso-B dans le diagramme ternaire $SiO_2-Al_2O_3-CaO$.

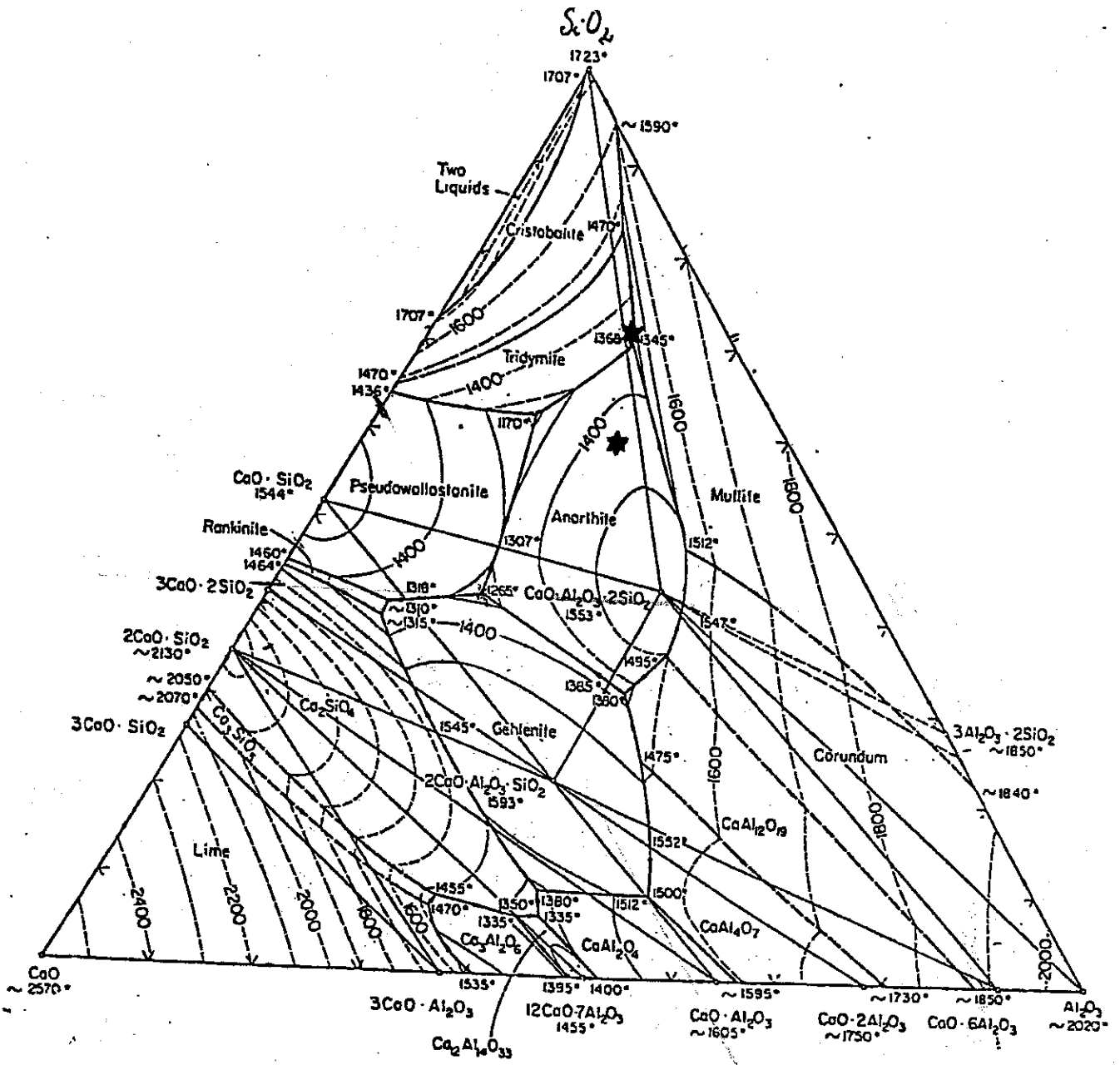


Figure 1.

MM $\text{SiO}_2 = 60 \text{ g}$

MM $\text{Al}_2\text{O}_3 = 102 \text{ g}$

MM $\text{CaO} = 56 \text{ g}$

2.1.3 La Densité

La densité en soi des verres n'a pas beaucoup d'importance. Cependant, sa valeur est souvent nécessaire pour le calcul d'autres propriétés. De plus, la reproductibilité de la composition d'un verre peut être vérifiée par la simple mesure de la densité.

2.1.3.1. MESURE DE LA DENSITE.

Les méthodes de mesures classiques sont la picnométrie et la méthode de suspension. Cette dernière technique consiste à immerger la pièce en verre dans un liquide organique ayant à peu près la même densité. Le coefficient de dilatation thermique du liquide étant supérieur à celui du verre, la variation de température provoque la mise en suspension à hauteur constante de la pièce de verre dans la colonne de liquide. A partir de cette température et des valeurs de α et de densité du liquide, on peut déterminer la densité du verre.

2.1.3.2. DEPENDANCE DE LA COMPOSITION.

La masse volumique des verres de silice fluctue à température ambiante entre 2.20 et 2.22 g/cm³. A titre de comparaison, la masse volumique des silices cristallines est respectivement de 2.65 pour le quartz et de 2.32 pour la cristobalite. Les valeurs plus faibles pour les verres sont expliquées par la structure désordonnée qui donne un empilement moins compact des atomes. Le volume de SiO₂ est déterminé essentiellement par les ions oxygènes et on peut calculer le volume de verre qui contient une mole d'ions oxygène comme suit:

$$V^{SiO_2\text{verre}} = \frac{M_{SiO_2}}{2\rho_{SiO_2}} = \frac{60}{2 \times 2.2} = 13.6 \text{ cm}^3.$$

En général, le volume d'une mole de matière pour un oxyde R_mO_n se calcule par la relation :

$$V^{R_mO_n} = \frac{M}{n\rho}$$

dans laquelle n représente le nombre d'oxygènes dans l'oxyde.

Pour les verres à base de B₂O₃, on peut supposer un empilement des oxygènes similaire à celui des verres à base de SiO₂. Si l'on prend le volume molaire égal à 13.6 cm³, on calcule une densité de 1.7 alors que les valeurs expérimentales oscillent entre 1.81 et 1.85 ce qui indique un empilement un peu plus compact.

Les mesures de densité confirment la structure ouverte des verres. Les tétraèdres $[\text{SiO}_2]$ et triangles $[\text{B}_2\text{O}_3]$ qui sont joints les uns aux autres par leurs sommets incluent des espaces vides. Lorsqu'un oxyde alcalin est introduit dans le réseau vitreux, l'ion oxygène supplémentaire participe à l'empilement alors que la cation trouve une place dans un interstice. Aussi, le volume total de remplissage s'accroît ce qui entraîne une augmentation de la densité du verre comme le montre la figure 2.14.

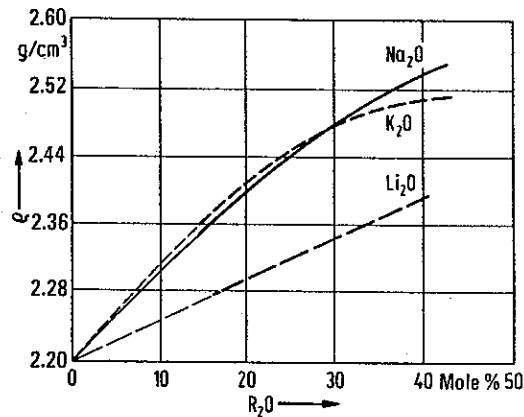


Figure 2.14. Masses volumiques à 25°C de verres binaires silice - alcalins.

Le volume molaire se calcule pour un verre binaire ou ternaire par la relation:

$$V = \frac{\bar{M}}{\rho \sum x_i n_i}$$

avec $M = \sum x_i M_i$, la masse molaire moyenne du verre, M_i la masse molaire du composant i , et n_i le nombre d'oxygènes dans l'oxyde $R_m\text{O}_n$, x_i fraction molaire.

2.1.3.3. 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.

Tableau 2.8. Facteurs utilisés pour déterminer les densités des verres selon leur composition.

Author	Sasek [809]	Ledererova [537]	Huggins and Sun [431]	Appen [22, 24]			
Calculate using Eq.	(61)	(61)	(62)	(63)			
p in	Wt % region (N _{Si})						
	Wt%	Wt %	0.270-0.345	0.345-0.400	0.400-0.4375	0.4375-0.500	Mole %
Oxide							
H ₂ O	2.2118	2.2937	2.2367	—	—	—	—
Li ₂ O	—	—	—	0.452	0.402	0.350	0.261
Na ₂ O	0.0086	-0.0005	0.0074	0.373	0.349	0.324	0.281
K ₂ O	0.0056	-0.0024	0.0057	0.390	0.374	0.357	0.329
Rb ₂ O	—	—	—	0.266	0.258	0.250	0.235
B ₂ O	—	—	—	0.348	0.289	0.227	0.120
MgO	0.0088	0.0068	0.0094	0.397	0.360	0.322	0.256
CaO	0.0143	0.0123	0.0137	0.285	0.259	0.231	0.184
SrO	—	—	—	0.200	0.186	0.171	0.145
BaO	—	—	0.0207	0.142	0.132	0.122	0.104
B ₂ O ₃	—	—	—	0.590	0.526	0.460	0.345
Al ₂ O ₃	0.0037	0.0044	0.0031	0.462	0.418	0.372	0.294
Fe ₂ O ₃	0.0187	0.0160	0.0176	—	—	—	—
SiO ₂	—	—	—	0.4063	0.4281	0.4409	0.4542
TiO ₂	—	—	—	0.319	0.282	0.243	0.176
ZrO ₂	—	—	—	0.222	0.198	0.173	0.130
As ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	55
Sb ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	40
Bi ₂ O ₃	—	—	—	0.105	0.0958	0.0858	0.0687
ZnO	—	—	—	0.205	0.187	0.168	0.135
CdO	—	—	—	0.138	0.126	0.114	0.0935
Tl ₂ O	—	—	—	0.122	0.118	0.115	0.108
PbO	—	—	—	0.106	0.0955	0.0926	0.0807

^aDensities for 20° C.

^bDensities for 1,400° C.

^c $\rho_{Fe_2O_3}$ also includes the Cr₂O₃ content; $\rho_{Fe_2O_3} = -0.0019$.

^dThe factors for B₂O₃ apply to B with the coordination number 4. For B with the coordination number 3, the following values apply, respectively: 0.791, 0.727, 0.661, and 0.546.

^eFor some factors the following remarks apply:

¹_{Li₂O}: The values in parentheses are valid for binary R₂O—SiO₂ glasses.

²_{K₂O}: The factor of 34.1 applies only to those glasses that contain more than 1% Na₂O; otherwise, 34.5 applies.

³_{Na₂O}: The value in parentheses applies to glasses from certain regions of the systems Na₂O—MgO—SiO₂ or K₂O—MgO—SiO₂.

⁴_{SiO₂}: $\mu_{SiO_2} = 23.75 + 0.035 \cdot p_{SiO_2}$, for $100 \geq p_{SiO_2} \geq 67$;
 $\mu_{SiO_2} = 26.1$ for $p_{SiO_2} \leq 67$.

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

Huggins et Sun $1/\rho = (1/100) \sum p_i \rho_i$ (% en poids)

$N_{Si} = x_{Si} / \sum x_i n_i$ (% mole)
avec n_i le nombre d'oxygènes.

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

La densité peut également se calculer à partir de la structure selon la relation de **Huggins et Sun**:

$$V = b_{Si} + \sum N_i c_i$$

où V est le volume de matière qui contient 1 mole d'oxygène, N_i est le nombre de moles de R par mole d'oxygène ($N_i = m/n$ dans l'oxyde R_mO_n), c_i sont les facteurs caractéristiques et b_{Si} sont des constantes qui dépendent de la teneur en SiO_2 . Plusieurs régions de composition sont ainsi définies dont les limites sont respectivement pour $N_{Si} = 0.345, 0.400, 0.4375$ et 0.5 ce dernier correspondant à un verre de pure silice.

Pour calculer la densité, on utilise la relation (2):

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{100} \sum \rho_i p_i$$

Les facteurs p_i utilisés sont donnés dans le tableau 2.8 et la région de N_{Si} est déterminée par:

$$N_{Si} = x_{Si} / \sum x_i n_i$$

ou directement à partir des % en poids et masses molaires

$$N_{Si} = \frac{(p_{Si} / 60)}{\sum (p_i / M_i) n_i}$$

Le calcul proposé par **Appen** se distingue des autres par le fait qu'il est basé sur le pourcentage en mole et les facteurs μ_i qui donnent les volumes molaires :

$$MV = \frac{1}{100} \sum \mu_i m_i$$

En tenant compte de la masse molaire moyenne M :

$$M = \frac{1}{100} \sum M_i m_i$$

les densités peuvent être déterminées par l'équation (3) :

$$\rho = \bar{M} / MV = \sum M_i m_i / \sum \mu_i m_i$$

La détermination de densité est une très bonne méthode pour vérifier la constance de composition d'un verre.

2.1.3.4. DEPENDANCE DE LA DENSITE AVEC LA TEMPERATURE.

La dépendance de la densité des verres avec la température est décrite par le coefficient de dilatation thermique. La dilatation thermique d'un verre devient beaucoup plus importante au-dessus de la température de transition (comme le montre la figure 2.1 b) ce qui engendre une diminution de la densité. La figure 2.15 donne la variation de densité avec l'élévation de température pour les verres SiO_2 et B_2O_3 .

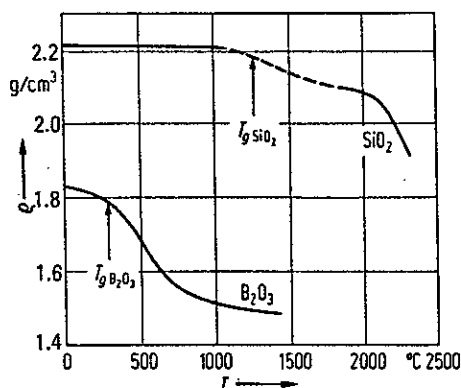


Figure 2.15. Dépendance de la densité des verres SiO_2 et B_2O_3 avec la température.

2.2. Propriétés mécaniques.

2.2.1. Propriétés élastiques des verres.

Le verre solide suit parfaitement la loi de Hooke : la déformation est proportionnelle à la contrainte jusqu'au niveau où se produit la rupture. Celle-ci se produit brutalement sans être précédée d'une déformation plastique. C'est une rupture fragile comme dans le cas des céramiques.

Le tableau 2.9 donne les valeurs du module E et du coefficient de Poisson pour un certain nombre de verres en comparaison avec d'autres matériaux.

Tableau 2.9 Propriétés élastiques des verres comparés à ceux d'autres matériaux.

Matériaux	E (GPa)	ν
SiO ₂ vitreuse	72	0.17
verre silico-sodo-calcique 74 SiO ₂ -17Na ₂ O-9CaO	72	0.22
verre à haut module 40.7SiO ₂ -7.2Al ₂ O ₃ -26.7MgO-25.4BeO	137	0.27
Pyrex	69	-
Al ₂ O ₃ frittée	360	
SiC dense	465	
Cu	132	0.34
Pb	160	0.43
Fe	215	0.29

2.2.1.1. INFLUENCE DE LA COMPOSITION

Le module d'élasticité est d'autant plus élevé que la structure du verre est plus rigide. Dans le cas des verres d'oxydes, il diminue avec la proposition d'oxydes modificateurs qui affaiblissent (dépolymérisent) le réseau.

Pour la fabrication de fibres pour plastiques renforcés, on utilise des verres à haut module c'est-à-dire contenant des oxydes à force ionique élevée (BeO, MgO, Al₂O₃...).

Cependant, le module E d'un verre ne dépasse jamais 150 GPa. Le nombre de Poisson est compris entre 0.2 et 0.3.

2.2.1.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.

En général, les modules d'élasticité et de cisaillement diminuent avec la température en raison d'un affaiblissement des forces de liaison; cette diminution est accélérée au delà de la température de transition. Le coefficient de Poisson calculé à partir des deux modules ($E = 2(1+\nu)G$) augmente avec la température comme le montre la figure 2.16.

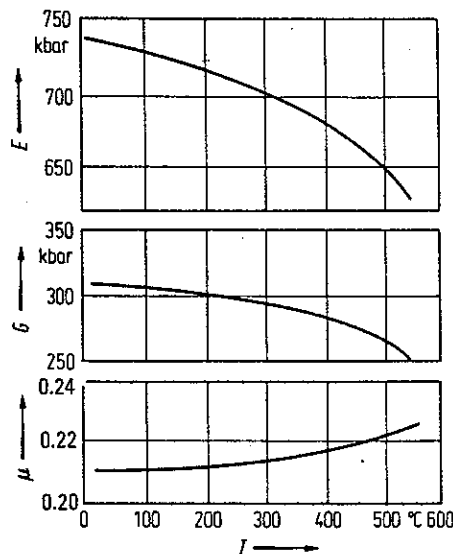


Figure 2.16. Dépendance des constantes élastiques E , G et ν d'un verre borosilicate en fonction de la température.

Le verre de silice et quelques verres de compositions peu courantes font exception comme le montre la figure 2.17.

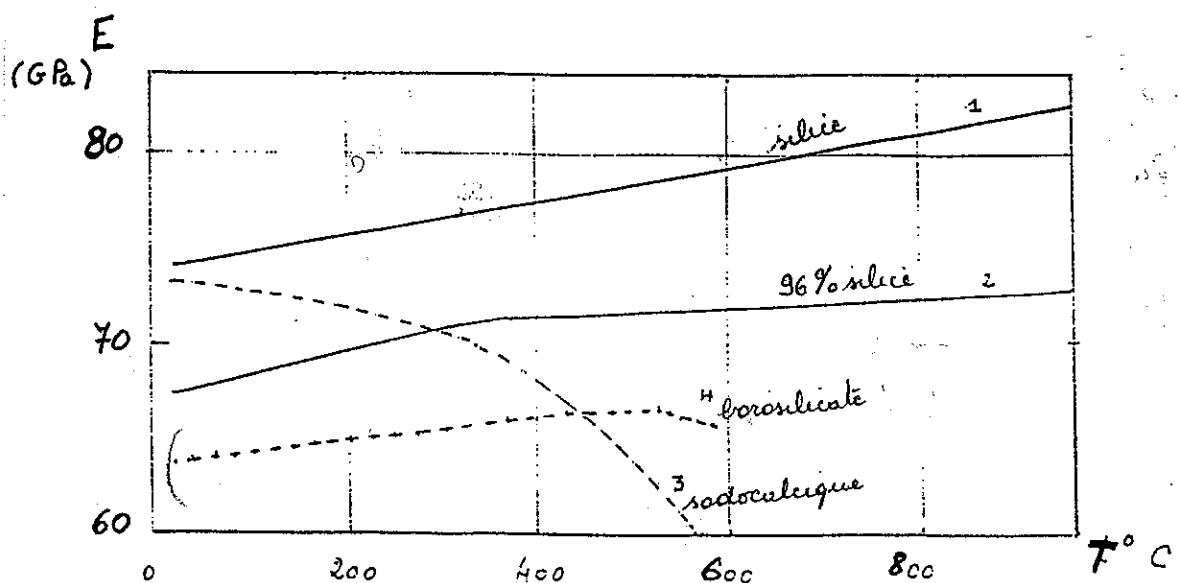


Figure 2.17. Variation du module d'élasticité de quelques verres avec la température.

2.2.1.3. CALCUL DU MODULE D'ELASTICITE A PARTIR DE LA COMPOSITION

Winkelman et **Schott** ont proposé la relation empirique suivante (1) pour le calcul du module d'élasticité :

$$E = \sum E_i p_i \quad (1)$$

avec les facteurs E_i qui dépendent de la composition globale et sont présentés au tableau 2.10. Le tableau donne également les valeurs ν_i nécessaires pour calculer le coefficient de Poisson du verre.

Kozlovskaya proposa plus tard d'autres valeurs de E_i ainsi que des valeurs du module de cisaillement G_i qui sont basées sur des pourcentages molaires.

Ces valeurs ont été améliorées plus tard par Appen.

Makishima et **Mackenzie** proposent de calculer le module à partir de la densité de compaction des ions V_t et l'énergie de dissociation U à l'aide de la relation :

$$E = 0.2 V_t U.$$

Pour un verre multicomposants, la densité d'empilement devient :

$$V_t = \rho \sum V_i m_i / \sum M_i m_i$$

avec ρ la densité du verre, p_i les concentrations en mole %, M_i les masses moléculaires et V_i les facteurs du tableau 2.10 qui ont été calculés à partir des rayons ioniques.

A partir de ces deux équations, on peut déduire la relation finale (2):

$$E = 0.2 V_t \sum U_i m_i = 0.2 \rho \sum V_i m_i \cdot \sum U_i m_i / \sum M_i m_i$$

Tableau 2.10. Facteurs pour déterminer les constantes élastiques des verres à partir de leur composition.

Author	Winkelmann and Schott [1082]				Appen et al. [28]	Kozlovskaya [504]	Makishima and Mackenzie [573, 574]	
To calculate	E(Kbar)		$\mu \cdot 100$	E(Kbar)	G(Kbar)	E(Kar) K'(Kbar) μ		
Using Eq.	(79)		(79)	(79)	(79)	(81) to (84)		
p in	Wt %		Wt %	Mole %	Mole %	Mole %		
Oxide	a	b	c	d	d	V_i	$U_i(\text{kJ/cm}^3)$	
Li ₂ O	—	—	—	—	8.0 (10.5)	3.0 (4.0)	8.0	80.4
Na ₂ O	6.1	10.0	7.0	0.431	5.95 (4.7)	1.75 (1.5)	11.2	37.3
K ₂ O	4.0	7.0	3.0	0.3969	4.1 (-1.0)	1.1 (-0.5)	18.8	23.4
BeO	—	—	—	—	10.9	4.6	7.0	125.6
MgO	—	4.0	3.0	0.250	9.2	3.8	7.6	83.7
CaO	7.0	7.0	—	0.4163	11.15	4.95	9.4	64.9
SrO	—	—	—	—	9.65	4.5	10.5	48.6
BaO	—	7.0	3.0	0.356	6.25	1.75	13.1	40.6
B ₂ O ₃	—	6.0	2.5	0.2840	1.0 ... 18.0	0.0 ... 7.5	20.8	77.8
Al ₂ O ₃	18.0	15.0	13.0	0.175	11.4	4.95	21.4	134.0
SiO ₂	7.0	7.0	7.0	0.1533	6.5 ... 7.1	2.7 ... 3.0	14.0	64.5
TiO ₂	—	—	—	—	17.1	6.95	14.6	86.7
ZrO ₂	—	—	—	—	—	—	15.1	97.1
P ₂ O ₅	—	—	7.0	0.2147	—	—	34.8	62.8
As ₂ O ₅	4.0	4.0	4.0	0.250	—	—	36.2	54.8
Sb ₂ O ₃	—	—	—	0.2772	—	—	—	—
ZnO	5.2	10.0	—	0.346	6.0	2.9	7.9	41.5
CdO	—	—	—	—	5.7	2.75	9.2	31.8
PbO	4.6	—	5.5	0.276	4.3	1.45	11.7	17.6
MnO	—	—	—	—	12.88	5.0	—	—
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	5.21	1.9	—	—
CoO	—	—	—	—	8.52	3.64	—	—
NiO	—	—	—	—	6.12	2.6	—	—

^a For silicate glasses without MgO, BaO, B₂O₃, and P₂O₅.

^b For borosilicate glasses without PbO.

^c For other borosilicate, borate, and phosphate glasses.

^d E, G_{R₂O}: The values in parentheses are valid for the binary R₂O—SiO₂ glasses.

E, G_{B₂O₃}: With $\psi = (\sum p_{R_2O} + \sum p_{RO} - p_{Al_2O_3}) / p_{B_2O_3}$, the following factors are obtained:

For $\psi \geq 2$, $E_{B_2O_3} = 18$ and $G_{B_2O_3} = 7.5$;

for $2 \geq \psi \geq 1$, $E_{B_2O_3} = 12 + 3\psi$ and $G_{B_2O_3} = 4.5 + 1.5\psi$;

for $1 \geq \psi \geq 0$, $E_{B_2O_3} = 1 + 14\psi$ and $G_{B_2O_3} = 6\psi$.

E, G_{SiO₂}: $E_{SiO_2} = 5.3 + 0.018 \cdot p_{SiO_2}$ and $G_{SiO_2} = 2.1 + 0.009 \cdot p_{SiO_2}$ for $100 \geq p_{SiO_2} \geq 67$;
 $E_{SiO_2} = 6.5$ and $G_{SiO_2} = 2.7$ for $p_{SiO_2} \leq 67$.

2.2.2. Propriétés mécaniques des verres.

2.2.2.1. COMPORTEMENT FRAGILE DES VERRES.

Dans un essai de traction présenté à la figure 2.18, une éprouvette métallique subit d'abord une déformation réversible proportionnelle à la contrainte (loi de Hooke), puis une déformation plastique (irréversible) au-delà de la limite élastique jusqu'à la fracture qui survient pour une contrainte de rupture σ_r .

La rupture est précédée d'une phase de striction où la section droite de l'éprouvette décroît (Figure 2.18 a). Ce type de comportement caractérise un **matériau ductile**. La surface de rupture est généralement grenue.

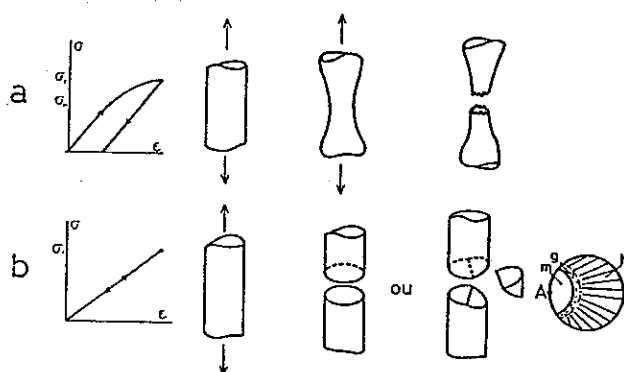


Figure 2.18 : Essai de traction et mode de rupture, a) matériau ductile, b) matériau fragile.

Le verre a un comportement tout différent; sous l'action d'une contrainte de traction, il se déforme élastiquement jusqu'à la rupture sans déformation permanente. La fracture commence dans une direction perpendiculaire à la contrainte maximale d'extension. Si la fracture s'amorce en A de la surface soit elle continue dans le même plan soit elle bifurque dans un autre plan (figure 2.18 b). Ce type de comportement caractérise un **matériau fragile**.

L'examen de la surface de rupture montre successivement dans le sens de la propagation à partir de A :

- 1°) une surface lisse (m) appelée le **miroir**.
- 2°) une zone grenue (g).
- 3°) une zone (h) où les inégalités de surface rayonnent à partir du point A appelée "hackle".

La fin du miroir correspond au moment où la fracture commence à changer de direction avant les bifurcations multiples qui conduisent à la formation des lamelles visibles dans la portion (h).

2.2.2.2. RESISTANCE EXPERIMENTALE DES VERRES.

Le comportement mécanique des verres est donc similaire à celui des céramiques (rupture fragile) et est caractérisé par la résistance à la rupture, l'énergie de fissuration (ténacité) et le facteur critique d'intensité de contrainte. Les méthodes de mesure de ces caractéristiques sont identiques à celles appliquées aux céramiques.

Etant donné la difficulté d'alignement et de serrage des éprouvettes de traction en matériaux fragiles, les essais se font le plus souvent en flexion en trois ou quatre points sur des barettes à section rectangulaire.

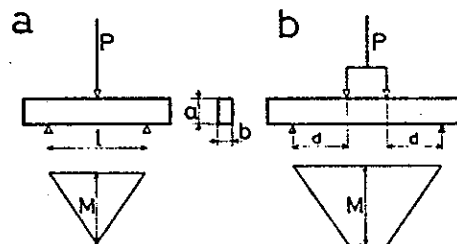


Figure 2.19. Essai de flexion a) en trois points, b) en quatre points. Au dessous les diagrammes de moments fléchissants.

Les essais montrent une dispersion considérable des valeurs de résistance à la rupture (figure 2.20) que l'on peut attribuer à l'état de surface de l'échantillon.

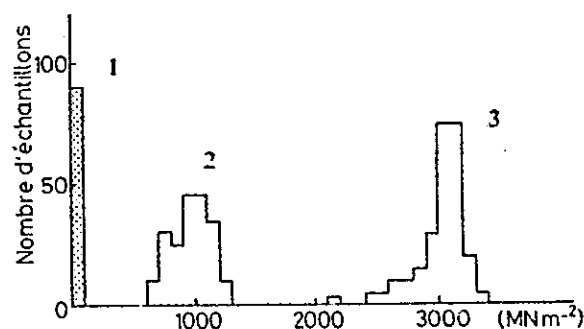


Figure 2.20 Histogrammes de la résistance à la rupture des éprouvettes, 1) ordinaires, 2) sans défauts apparents, 3) polis au feu.

Les résistances les plus élevées ne se rapprochent des valeurs théoriques que dans des cas exceptionnels; par exemple on trouve:

13.5 GPa pour un verre de silice massif, poli au feu, mesuré à -196°C .

14.7 GPa pour une fibre en silice vitreuse, mesurée à -296°C .

Mais d'une manière générale, les valeurs habituellement mesurées pour SiO_2 avoisinent plutôt 100 MPa càd cent fois plus faibles que les valeurs théoriques calculées. Ceci est encore plus prononcé dans le cas des verres silico-sodo-calciques industriels, leur résistance pouvant descendre jusque 30 MPa.

Quant au facteur critique d'intensité de contrainte (K_{IC}), il se situe entre 0.7 et 1 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ comme l'illustre le tableau 2.11.

Tableau 2.11. Données concernant la fracture de certains verres.

Verre	Energie de surface de fracture γ (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

Les caractéristiques varient en fonction de la composition du verre.

Il existe très peu de mesures de K_{IC} en fonction de la composition chimique des verres. Les figures 2.21 à 2.24 donnent des résultats obtenus pour les silicates, borates, germanates et borosilicates.

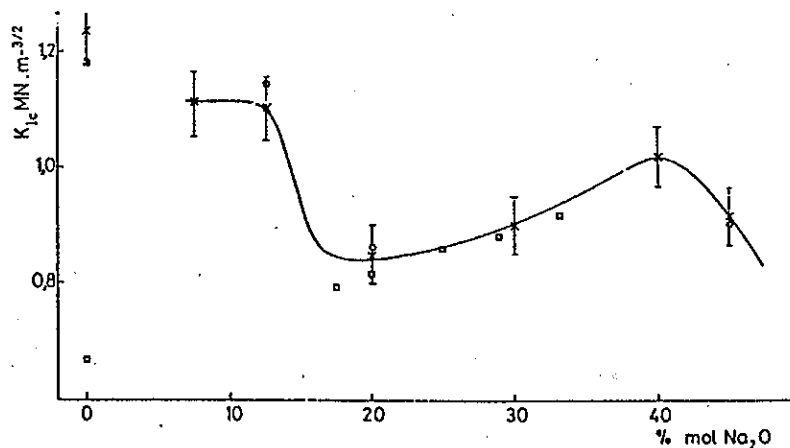


Figure 2.21. Ténacité K_{IC} des verres du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$.

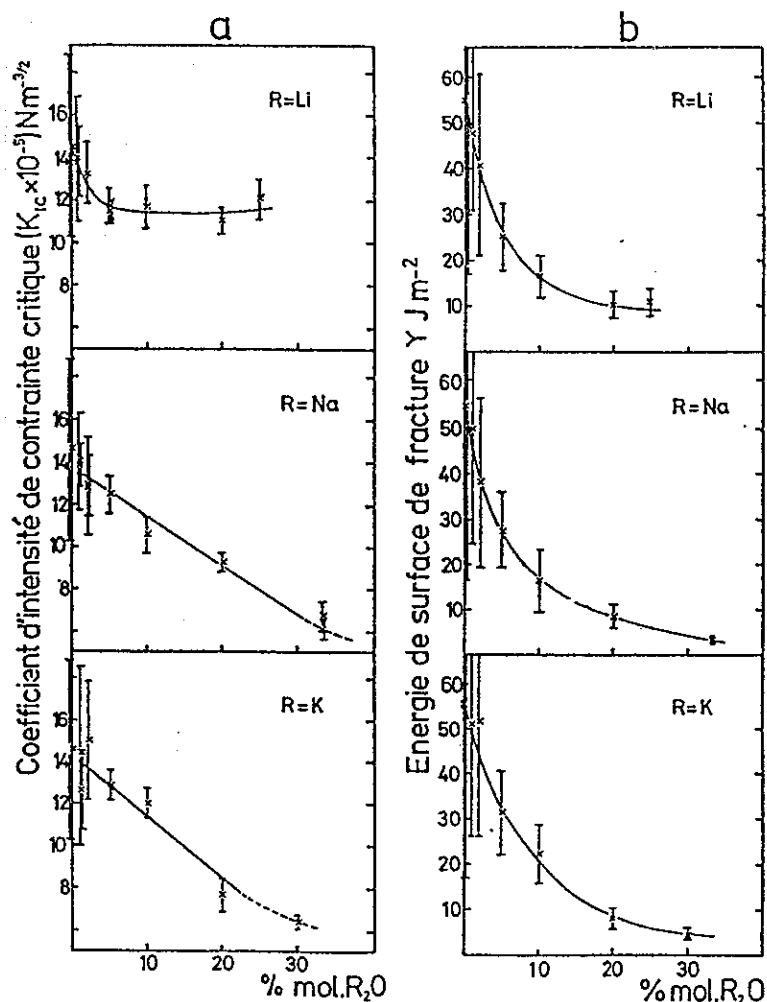


Figure 2.22. Verres de borates alcalins $(100-x) \text{ B}_2\text{O}_3 - x \text{ R}_2\text{O}$. Variations :a) du facteur critique d'intensité de contrainte K_{IC} et b) de l'énergie de surface de fracture γ avec la teneur en oxydes alcalins.

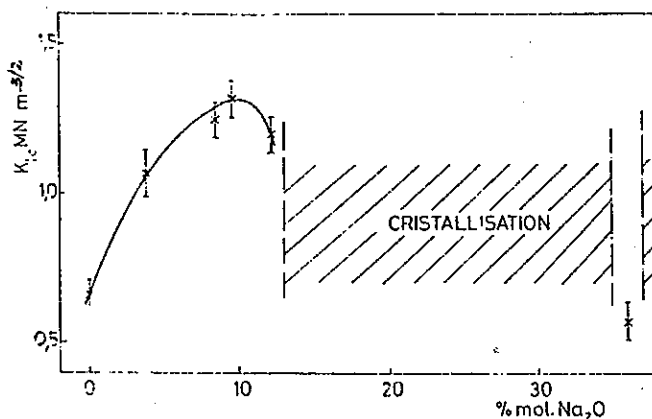


Figure 2.23. Ténacité des verres du système $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$.

L'augmentation du K_{IC} des verres $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ avec la teneur en alcalin est en contradiction avec la théorie de la structure des verres qui soutient que la dépolymérisation d'un verre s'accompagne d'une diminution de ténacité.

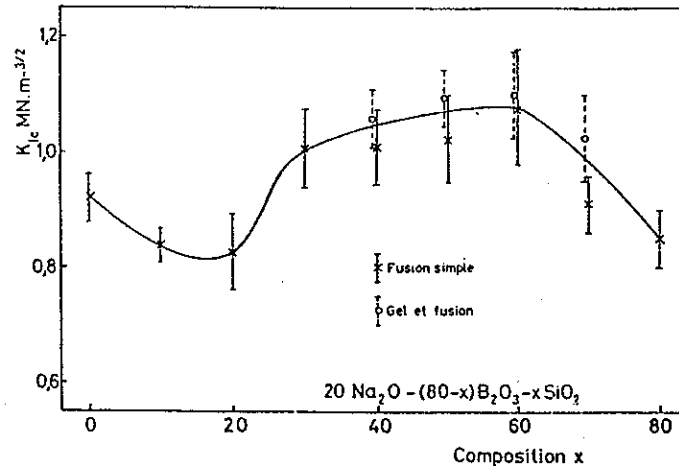


Figure 2.24. Ténacité des verres du système ternaire $20 \text{ Na}_2\text{O}, (80-x) \text{ B}_2\text{O}_3, x \text{ SiO}_2$.

Dans le cas des verres $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, on constate une diminution du K_{IC} suivie d'une augmentation lorsqu'on ajoute de la silice. Ceci induit un changement de coordinence du B de 3 à 4 ce qui devrait renforcer le réseau et conduire à une augmentation de ténacité.

En conclusion, on peut dire que les variations des propriétés mécaniques des verres ne sont pas toujours expliquées.

2.2.2.3. EFFETS DE L'ENVIRONNEMENT-FATIGUE STATIQUE.

Dans le cas des verres de silicates, on observe que la résistance à la fracture dépend du temps d'application de la charge ou de la vitesse avec laquelle la charge est appliquée.

$$\log t = a + b \log \sigma$$

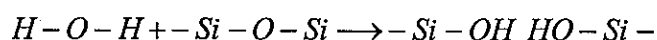
avec t la durée de vie et σ la résistance à la rupture.

Cela signifie que si le verre peut supporter une certaine contrainte pendant un court temps, il cédera sous une contrainte plus faible pourvu que celle-ci soit appliquée pendant un temps suffisamment long.

Ce phénomène de fatigue ou **fracture différée** est

- plus prononcé lorsque l'atmosphère contient de la vapeur d'eau
- plus faible dans le vide ou en atmosphère desséchée.

Ceci s'explique par le concept de corrosion sous contrainte. Les verres de silicates vieillissent par suite d'absorption d'humidité ambiante et une réaction d'hydrolyse :



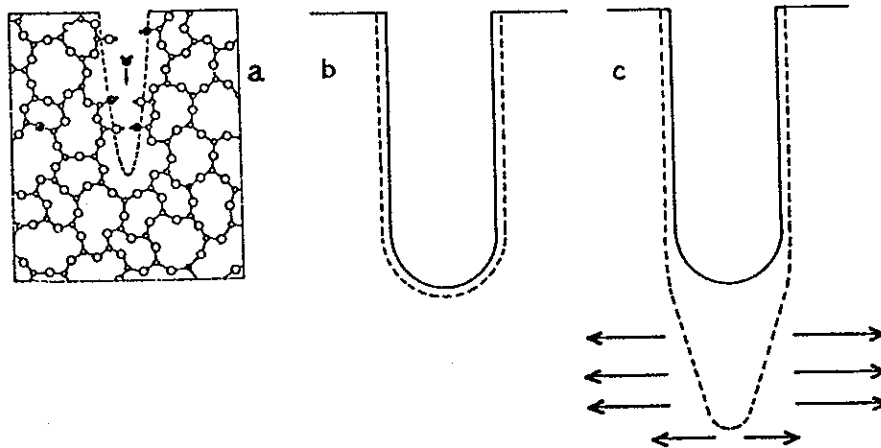


Figure 2.25. Fatigue statique du verre. a) Modèle bidimensionnel d'une fissure induite par l'eau dans le verre de silice. Les atomes en plein représentent des espèces empruntées à l'environnement (H_2O), b) attaque uniforme de la fissure en absence de contraintes, c) attaque préférentielle au fond de la fissure sous contrainte d'extension.

En l'absence de contraintes, le rayon de courbure augmente en fond d'entaille ce qui peut même augmenter les propriétés mécaniques. Par contre, en présence de contraintes d'extension, la vitesse de réaction progresse plus vite au fond des fissures et la fissure devient de plus en plus aigüe jusqu'au moment où le critère de Griffith est atteint entraînant la fracture.

a) Propagation des fissures sous critiques.

La vitesse de progression d'une fissure dans le verre dépend de la fatigue statique. Des fissures apparemment stationnaires peuvent progresser à des vitesses très faibles ce qui entraîne une rupture inattendue lorsque le champ de contraintes K_I atteint K_{IC} .

La figure 2.26. montre le diagramme K_I - v pour le verre SiO_2 - Na_2O - CaO qui se divise en trois régions:

- I vitesse dépendante du K_I et du % en vapeur d'eau. Dans ce premier stade, la vitesse est limitée par la réaction chimique.
- II vitesse indépendante du K_I et dépendante du % en vapeur d'eau. Dans ce deuxième stade, la vitesse est limitée par le transport de la vapeur d'eau vers le fond de la fissure.
- III vitesse dépendante du K_I et indépendante du % en vapeur d'eau.

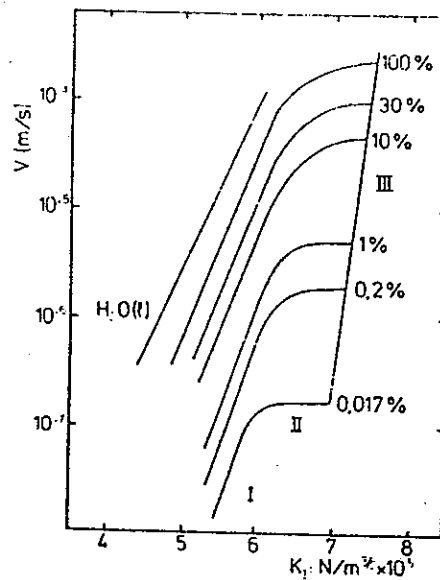


Figure 2.26. Dépendance de la vitesse de fracture v du facteur K pour le verre $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$.

b) Estimation de la durée de vie.

On peut évaluer le temps que met un échantillon sous contrainte d'extension pour céder par la relation :

$$t = \sigma_a^{-n} f(P)$$

avec t le temps de survie, σ_a la contrainte appliquée, $f(P)$ une fonction de probabilité de rupture.

$$P_f = 1 - \exp \left[- \int \left(\frac{\sigma_{IC} - \sigma_l}{\sigma_0} \right)^m dV \right]$$

avec P la fraction d'éprouvettes qui casse à la contrainte σ_{IC} .

σ_{IC} résistance mesurée sans croissance sous critique en atmosphère inerte.

σ_l résistance minimale observée = 0.

σ_0 et m constantes déterminées d'après la droite $\log \log (1/1-P)$ fonction de $\log \sigma_{IC}$.

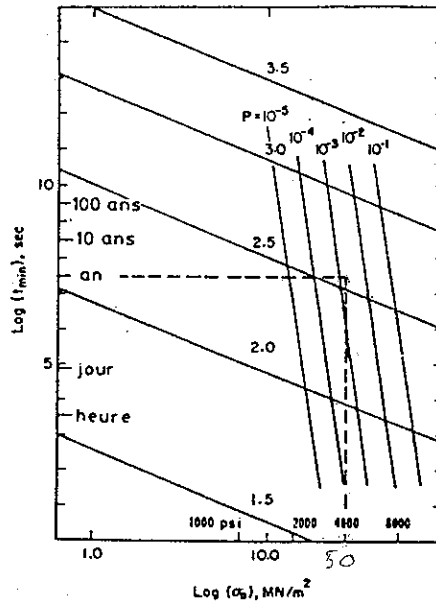


Figure 2.27. Estimation de la durée de vie des hublots de la navette spatiale Skylab en fonction de la contrainte de service. Les lignes d'égalité de probabilité P de 10^{-1} à 10^{-5} correspondent à l'estimation suivant la méthode de Weibull. Les droites indexées 1.5 à 3.5 correspondent aux rapports des essais σ_p/σ_α .

2.2.2.4. PROCÉDES DE RENFORCEMENT DU VERRE.

Les phénomènes de dilatation thermique peuvent engendrer des contraintes mécaniques lorsque l'on empêche le corps de s'allonger. La déformation d'origine thermique est égale au produit du coefficient de dilatation linéaire α par la variation de température et dépend du module d'élasticité.

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

Dans le cas d'un échauffement, σ sera une contrainte de compression; dans le cas d'un refroidissement d'un corps initialement maintenu aux extrémités, σ sera une contrainte d'extension.

Si deux solides A et B de coefficients de dilatation différents $\alpha_1 > \alpha_2$ sont refroidis librement, le solide A se raccourcira davantage que le solide B. S'ils sont soudés à la température élevée, au refroidissement le solide A est empêché de se raccourcir librement par B, il sera en extension et mettra B en compression (figure 2.28a).

Si deux solides soudés l'un à l'autre de nature identique A_1 , A_2 sont portés à des températures différentes $T_1 > T_2$ et refroidis, A_1 mettra A_2 en compression et se mettra lui-même en extension (figure 2.28b).

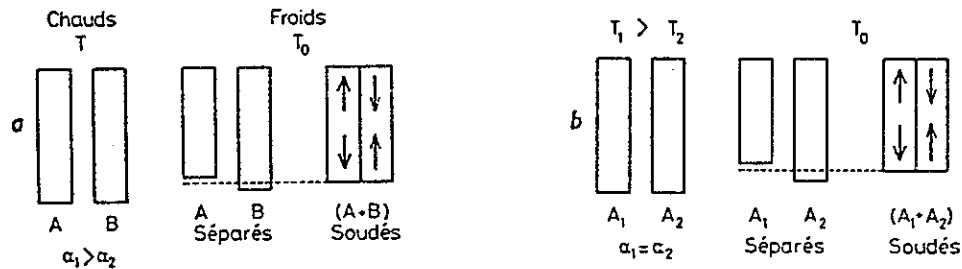


Figure 2.28 : Mécanismes d'apparition des contraintes d'origine thermique.

Ces considérations trouvent leur application dans les procédés de renforcement du verre appelés trempé.

En effet, le point de départ de la fracture du verre étant lié à des défauts en surface activés par une contrainte d'extension, il convient, pour neutraliser ces failles existantes, de mettre la surface du verre dans un état de précontrainte de compression. Deux méthodes sont possibles :

a) la trempe thermique :

La méthode consiste à chauffer l'objet en verre façonné sous sa forme définitive jusqu'à une température proche du point de ramollissement puis à le sortir du four et à le refroidir rapidement. Dans ces conditions, les couches de surface deviennent rapidement rigides alors que les couches internes sont encore visqueuses. Lorsque l'objet est refroidi à température ambiante, le "coeur" plus chaud doit se contracter plus que la "peau" et ce phénomène conduit à l'apparition de contraintes de compression en surface et d'extension au coeur. La figure 2.29 montre la distribution de contraintes dans une feuille de verre trempée thermiquement.

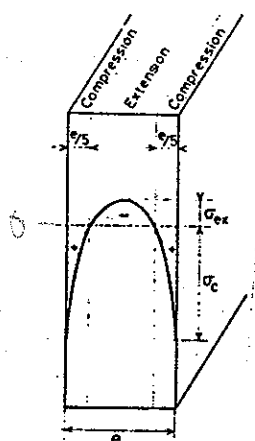


Figure 2.29 : Répartition parabolique des contraintes stratifiées dans une feuille de verre trempée thermiquement.

Pour un verre silico-sodo-calcique ordinaire, on atteint couramment une contrainte de compression superficielle voisine de 100 MPa alors que la résistance mécanique pratique est de 20 MPa.

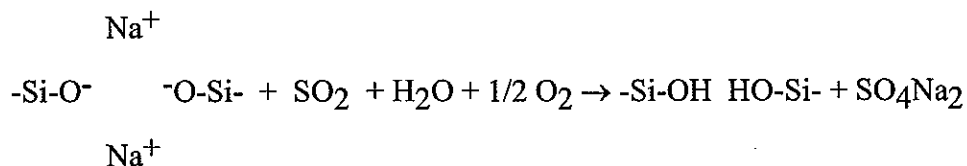
Le verre trempé est un système en équilibre mécanique où dans une pièce donnée s'établit un système de contraintes d'extension équilibrant les contraintes de compression. Si l'équilibre est rompu, la pièce se fracture. Par exemple, si une faille superficielle atteint la zone en extension sous-jacente, ceci provoque immédiatement la naissance d'une fracture qui se propage puis bifurque ce qui provoque une fracturation totale sous forme de petits éléments dont les arêtes sont peu coupantes (verre dit de sécurité pour les pare-brises). \Rightarrow le verre trempé ne peut en aucun cas être découpé! La pièce doit avoir sa forme définitive avant trempe.

b) la trempe chimique :

La méthode consiste à modifier le coefficient de dilatation thermique des couches de surface en modifiant la nature chimique :

soit en *ajoutant une couche superficielle* d'un verre ayant un coefficient de dilatation plus faible (**Procédé Schott** : on atteint des résistances de 240 à 280 MPa),

soit en *désalcalinisant la surface* (diminuer la teneur en Na_2O) ce qui provoque une diminution de α ,



soit en provoquant des *échanges superficiels ioniques* par trempe dans un bain de sels fondus.

a) On remplace un cation du verre par un cation de rayon ionique plus faible Na^+ ($r = 0.98 \text{ \AA}$) par Li^+ ($r = 0.78 \text{ \AA}$) à partir d'un bain de sel fondu contenant Li^+ . Cette opération se fait à une température supérieure à T_g pour permettre une relaxation des contraintes. Le verre contenant du Li^+ ayant un coefficient de dilatation plus faible la surface est mise en compression comme pour le procédé Schott.

b) On remplace un cation du verre par un cation de rayon ionique plus élevé Na^+ par K^+ ($r = 1.33 \text{ \AA}$) ce qui provoque une expansion du réseau en surface et une mise en compression de la surface. La contrainte superficielle vaut :

$$\sigma = \frac{E}{3(1-2\nu)} \frac{\Delta V}{V}$$

Cette opération se fait à une température inférieure à T_g pour éviter la relaxation des contraintes ce qui annulerait l'effet désiré. On atteint par ce procédé des contraintes superficielles très élevées de l'ordre de 350 à 700 MPa. Il est applicable à des couches minces contrairement à la trempe thermique.

La trempe chimique conduit à un profil de contrainte très différent comme le montre la figure 2.30. Les contraintes σ^+ de compression sont concentrées sur une couche de profondeur très faible et sont équilibrées par un plateau de contraintes d'extension internes très faibles.

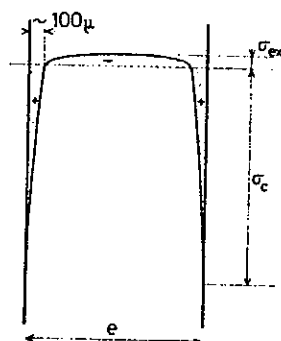


Figure 2.30. Profil des contraintes stratifiées dans l'épaisseur d'un verre trempé chimiquement.

c) Elimination des contraintes résiduelles: la recuisson.

Les procédés de trempe et les opérations de formage induisent des contraintes résiduelles. Or, dans la plupart des cas, il est préférable d'éviter la présence de ces contraintes, en particulier, pour la découpe de verre, les verres optiques...

Les contraintes résiduelles peuvent être éliminées par recuisson. La méthode consiste à réchauffer le verre à une température uniforme proche de la température de transformation pendant un temps suffisant pour permettre la relaxation des contraintes et à refroidir ensuite l'objet avec une vitesse suffisamment faible.

La figure 2.31. présente un programme de traitement thermique de recuisson d'un verre.

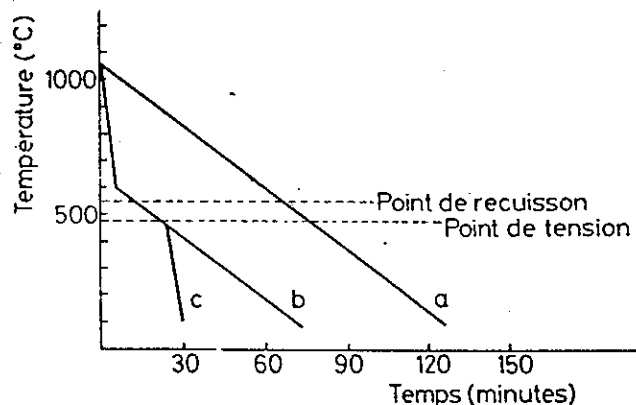


Figure 2.31. Traitement thermique de recuisson d'un verre à glace. a) refroidissement continu; b) refroidissement accéléré; c) cycle économique.

Dans la pratique, les vitesses de refroidissement dépendent des dimensions de l'objet. Pour des cas typiques courants (recuit optique grossier), les vitesses doivent être inférieures à 5°/min; pour un recuit optique fin elles ne doivent pas dépasser 0.7°/min.

Il n'est pas nécessaire de garder la même vitesse lente de refroidissement pendant tout le traitement thermique. Il est préférable pour des raisons économiques de refroidir rapidement le verre juste au-dessus de la température pour laquelle la contrainte peut se maintenir pendant quelques secondes (point supérieur de recuisson) puis d'adopter la vitesse de recuit dans l'intervalle limité inférieurement par le point de tension. On peut ensuite accélérer de nouveau le refroidissement sans crainte d'introduire des contraintes résiduelles.

2.3. Propriétés électriques

2.3.1. Conductibilité électrique

La conductivité des verres dépend essentiellement de

- leur nature (composition)
- la température.

A la température ambiante, la plupart des verres d'oxydes sont des isolants types, leur conductivité étant de l'ordre de 10^{-17} à $10^{-5} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$.

Les variations de conductivité avec la température sont importantes. Par exemple, le verre silico-sodo-calcique dont la conductivité à 20°C vaut de 10^{-9} à $10^{-8} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ augmente ($\times 10^{19}$) vers 1200°C . L'isolant se transforme progressivement en conducteur au point qu'il est possible de chauffer le verre directement par effet Joule en faisant passer le courant dans la masse.

Le passage de courant dans les verres peut s'effectuer soit par conduction ionique soit par conduction électronique.

2.3.1.1 CONDUCTION IONIQUE :

Historiquement, la conductibilité ionique dans les verres par l'intermédiaire des ions Na^+ a été reconnue la première et est étudiée depuis fort longtemps. La mobilité des ions bivalents et de valence plus élevée est généralement très faible comparée à celle des ions alcalins.

La conductivité d'un verre dépend :

- de la température : suivant la loi de Rasch et Hinrichsen: $\text{Log } \rho = A + B/T$ où A et B sont des constantes. La figure 2.32 montre le cas de quelques verres courants.
- du coefficient de diffusion. En effet, la conductivité est associée au nombre de porteurs de charge q_i (n_i) et à leur mobilité (μ_i) qui est elle-même liée au coefficient de diffusion (D_i) de l'espèce ionique i.

$$\lambda_i = n_i q_i \mu_i = \frac{n_i q_i^2 D_i}{kT}$$

- des contraintes mécaniques : un verre trempé a une conductivité supérieure au verre recuit.
- de la composition :

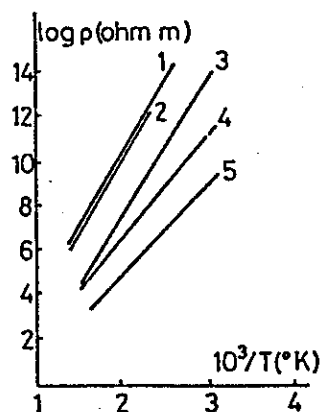


Figure 2.32 : résistivité de quelques verres courants:

1-silice vitreuse, 2-alumino silicate, 3-verre au Pb, 4-pyrex, 5-verre à vitre.

Les figures 2.33 montre l'exemple classique de l'effet de la substitution partielle de SiO_2 par d'autres oxydes dans un verre 82 SiO_2 18 Na_2O (% poids).

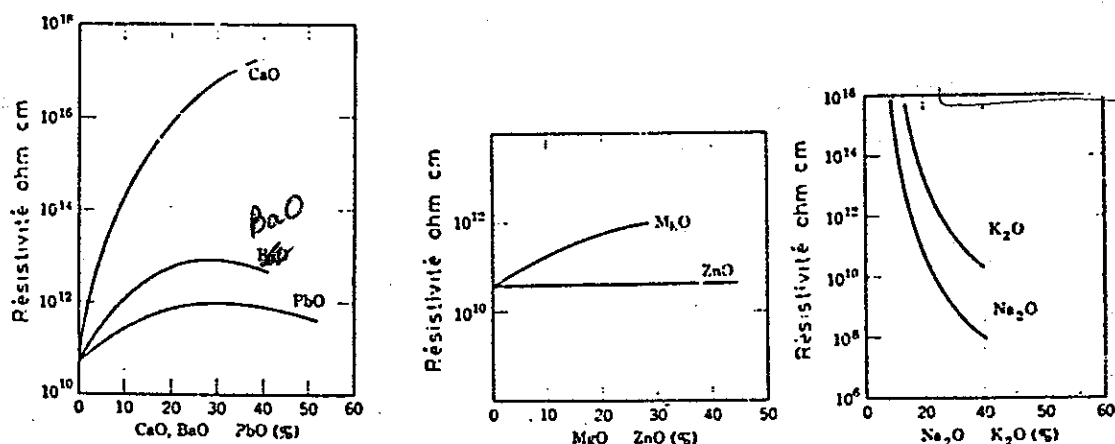


Figure 2.33 : Effet du remplacement partiel de SiO_2 par d'autres oxydes sur la conductivité électrique dans le verre 82 SiO_2 18 Na_2O .

2.3.1.2. CONDUCTION ELECTRONIQUE

La conduction électronique est présente dans plusieurs classes de verres :

- certains verres contenant des ions des éléments de transition dans plusieurs états de valence. Ex : verres à base de vanadium qui contiennent les ions V^{5+} et V^{4+} .

- les verres de chalcogénures. Ex : verres des éléments du groupe VI (S, Se, Te), du groupe V (P, As, Sb, Bi)...

- les semiconducteurs Ge, Si, SiC... déposés en couches minces à partir de phase vapeur.
- les films minces de verres d'oxydes de Pt, Ir, Pd.
- certains polymères vitreux.
- les verres métalliques.

2.4. Propriétés optiques.

L'intérêt des verres en optique est lié à certaines caractéristiques qui leur sont propres : isotropie, degré d'homogénéité élevé, possibilité de variations étendues et continues des propriétés par variation des compositions, possibilité d'obtenir des pièces sans limitation de dimensions contrairement aux cristaux.

Les verres optiques sont utilisés pour fabriquer les prismes, lentilles, filtres, supports de miroirs... Des applications récentes font intervenir les verres dans la confection des lasers et des conducteurs de lumière.

2.4.1. Propriétés de transmission

2.4.1.1. VERRES D'OXYDES

L'utilisation courante des verres d'oxydes est liée à leur bonne transmission dans la partie "optique" (U.V + visible + proche infrarouge) du spectre.

2.4.1.2. VERRES DE CHALCOGENURES

Le remplacement de l'oxygène par le soufre..., comme anion permet de repousser la limite d'absorption dans l'infrarouge vers de plus grandes longueurs d'onde.

Ces verres sont opaques dans le visible et commencent à transmettre à partir de 1 à 1.5 μm .

2.4.2. Verres de couleur

Si un verre absorbe ou diffuse sélectivement la lumière dans une partie du spectre visible, la lumière est transmise inégalement et le verre paraît coloré.

2.4.2.1. COULEURS DUES AUX IONS DES METAUX DE TRANSITION.

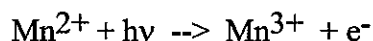
Dans les verres courants, l'absorption dans le visible est due aux ions des éléments de transition caractérisés par des couches 3d incomplètes : ex : V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu et aux terres rares ayant des couches 4f incomplètes.

Les couleurs produites dépendent de l'état d'oxydation et du nombre de coordination de l'ion responsable. Par exemple, Co^{2+} dans un verre silicate (NC = 4 par rapport aux Oxygènes) est bleu alors que dans un verre métaphosphate (NC = 6) la couleur est rose.

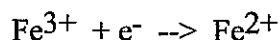
2.4.2.2. CENTRES DE COULEUR

L'exposition prolongée du verre aux rayons UV du soleil produit une coloration due au changement de valence de certains ions : c'est le phénomène de *solarisation*.

Exemple : si le verre contient Mn et Fe en impuretés, on aura les réactions suivantes :



où $h\nu$ est un photon UV et e^{-} un électron éjecté qui sera piégé par exemple sur un site Fe^{3+} .



Le verre prend une teinte violacée due à la présence de Mn^{3+} . Ce phénomène est observé pour les verres anciens soumis depuis très longtemps à la lumière.

Les couleurs peuvent 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.

Dans le cas des verres photochromes, les centres de couleurs développés sous l'action des photons disparaissent progressivement lorsque la source de lumière disparaît. C'est l'exemple des verres teintés qui foncent avec la lumière.

2.4.2.3. 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 leur couleur au verre.

2.4.3. Verres laser

(Light Amplification by the Stimulated Emission of Radiation)

Un laser solide est un matériau luminescent où la lumière émise par fluorescence dans un des centres stimule à son tour d'autres centres pour provoquer l'émission d'une lumière en phase avec celle du premier centre et dans une seule direction. Pour obtenir cette émission stimulée, il est nécessaire de provoquer une inversion de populations c.à.d de créer une situation où les espèces à l'état excité sont plus nombreuses que celles à l'état fondamental.

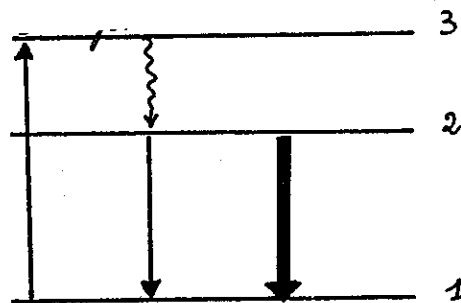


Figure 2.34 : Niveaux d'énergie pour un système laser.

L'excitation élève les atomes au niveau 3 d'où ils peuvent retourner soit au niveau fondamental 1 avec émission d'un photon, soit passer par une transition non radiative à un niveau intermédiaire 2. Lorsque les atomes retournent du niveau 2 au niveau 1, ils émettent une lumière de longueur d'onde identique à celle qui a stimulé cette transition et qui peut stimuler à son tour l'émission d'autres centres.

Le solide actif est placé entre deux miroirs ayant des réflectivités respectives de 100% et <100%. Le va et vient de la lumière émise provoque l'émission stimulée par effet d'avalanche.

La figure 2.35 illustre l'émission stimulée et l'amplification de la lumière dans un rubis.

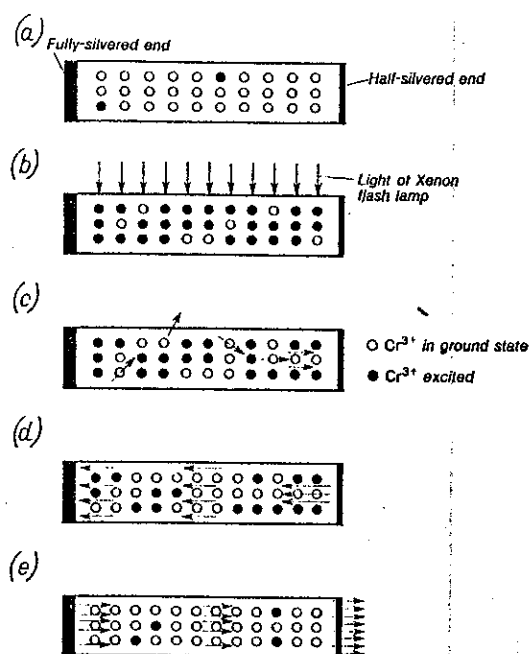


Figure 2.35 Diagramme illustrant l'émission stimulée et l'amplification de la lumière dans un rubis. (a) état à l'équilibre, (b) stimulation par une lampe au Xe, (c) les photons émis spontanément initient une réaction en chaîne d'émission stimulée, (d) les photons sont réfléchis sur le miroir et stimulent d'autres émissions de photons lors de leur passage à travers le cristal, (e) émission d'un faisceau d'intensité très élevée.

A l'origine, les lasers solides étaient le rubis (Al_2O_3 dopé avec Cr^{3+}) ou le YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ contenant Nd^{3+}) avec comme longueurs d'onde 690 nm et 1060 nm respectivement.

Aujourd'hui, les verres sont largement utilisés comme matériaux support pour lasers.

Quelques exemples sont donnés au tableau 2.11.

Tableau 2.11 : Ions laser dans les verres

Ion	verre de support (oxydes)	$\lambda(\mu\text{m})$
Nd^{3+}	K-Na-Si	1.06
Yb^{3+}	Li-Mg-Al-Si	1.015
Er^{3+}	Yb-Na-K-Ba-Si	1.543

Comparés aux cristaux, les verres présentent l'avantage de non limitation de taille.

2.4.4. Fibres optiques

Principe : A l'interface de deux milieux d'indices n et n_e tels que $n > n_e$, un rayon lumineux se propageant dans le milieu n subit une réflexion totale si son angle d'incidence est inférieur à un angle limite β tel que $\sin\beta = 1/n \sqrt{n_i^2 - n_e^2}$.

Cette propriété permet de canaliser un faisceau lumineux à l'intérieur d'un milieu jouant le rôle de conducteur optique et placé dans un milieu d'indice plus faible. Le principe de fonctionnement d'un conducteur optique est illustré à la figure 2.35.

Les fibres optiques groupées en faisceaux permettent la transmission d'une image point par point.

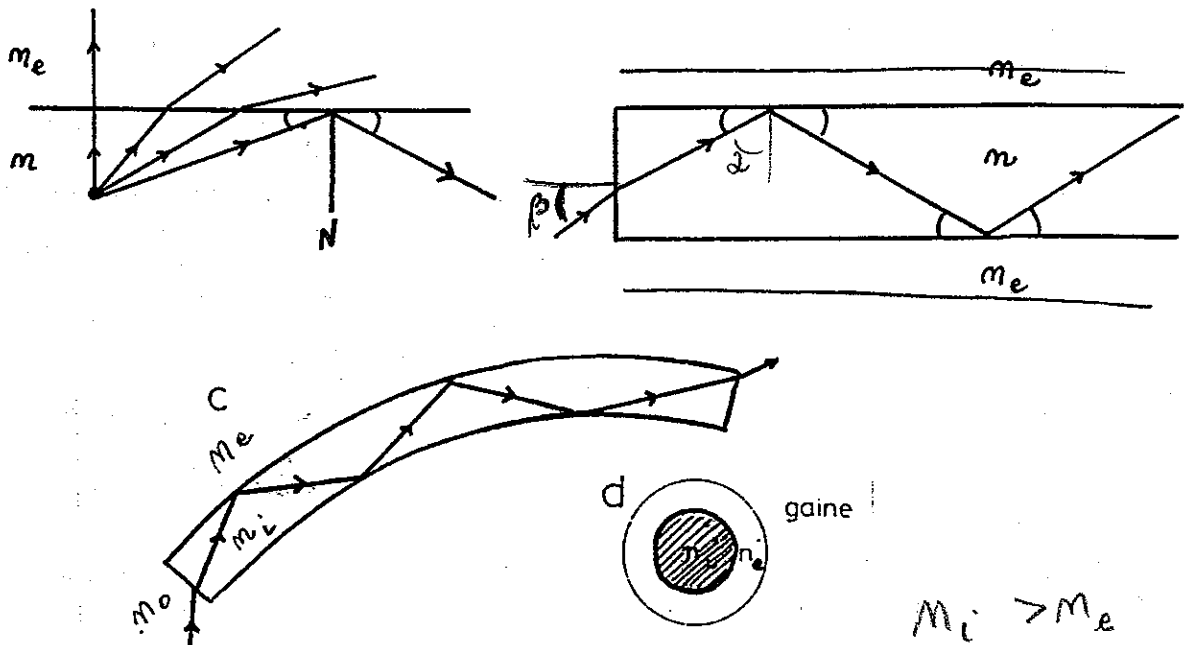


Figure 2.35 : Principe de fonctionnement d'un conducteur optique. a) réflexion totale, b) conditions de réflexion, c) réflexions multiples dans un conducteur courbe, d) coupe d'une fibre optique.

2.5. Propriétés thermiques des verres

2.5.1. Conductibilité thermique

La conductibilité thermique des verres se situe dans la gamme de 0.8 - 1.4 Watt/m.K.

2.5.2. Dilatation thermique

Les coefficients de dilatation thermique linéaire α sont fonction de la température et l'on utilise des valeurs moyennes en précisant l'intervalle de T° considéré. A titre d'exemple, un verre courant 75 SiO₂, 15 Na₂O, 10 CaO présente les α suivants :

$$\alpha_{20/100} = 8.9 \cdot 10^{-6} \text{ (K}^{-1}\text{)}$$

$$\alpha_{20/200} = 9.1 \cdot 10^{-6}$$

$$\alpha_{20/300} = 9.35 \cdot 10^{-6}$$

$$\alpha_{20/400} = 9.6 \cdot 10^{-6}$$

$$\alpha_{20/500} = 9.85 \cdot 10^{-6}$$

Les verres pour lesquels $\alpha < 6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ sont appelés verres durs et ceux avec $\alpha > 6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ des verres tendres.

La silice a un très faible coefficient de dilatation : $\alpha = 0.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; des verres avec des coefficients voisins de zéro et même négatifs ont été obtenus dans le système SiO₂ - TiO₂ ($\alpha = -0.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour 11 % en poids de TiO₂).

La dilatation thermique conditionne les possibilités des jonctions verre-métal fréquentes en électronique.

Le tungstène et le molybdène ont des α très faibles et sont soudables aux verres de borosilicates.

Pour des applications courantes telles que les lampes d'éclairage, on utilise des fils en alliage Fe - Ni soudés à un verre à base de silicate de plomb lui-même soudé au corps d'ampoule en verre silico-sodo-calcique.

2.6. Propriétés chimiques des verres

Le verre fait preuve d'une grande durabilité chimique comme en témoigne son degré de conservation après des siècles d'existence (vases, vitraux des cathédrales...).

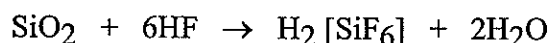
Cependant, malgré cette apparence d'inaltérabilité, le verre est vulnérable dans certaines conditions d'attaque chimique.

Cette attaque peut être rapide ou très lente.

2.6.1. Attaque rapide

2.6.1.1. ATTAQUE PAR L'ACIDE FLUORHYDRIQUE.

L'acide fluorhydrique provoque une attaque décelable immédiatement à température ambiante. La silice du verre est attaquée avec formation d'*acide fluosilicique* selon la réaction.



Cette propriété est utilisée

- a) dans certains cas, pour opérer une modification de la surface du verre.
- b) en analyse chimique, par attaque complète du verre broyé afin d'obtenir une solution qui permettra le dosage des éléments.

2.6.1.2 ATTAQUE PAR LES SILICATES ALCALINS

Certaines peintures contiennent des silicates alcalins et adhèrent très fort sur le verre.

2.6.2. Attaque lente

2.6.2.1 ATTAQUE PAR LES LIQUIDES.

Des réactions ont lieu mais leur vitesse est si faible que les verres semblent pratiquement inaltérés.

a) attaque par les solutions aqueuses

- **solution acides** : caractérisées par la présence d'ions H^+ . Le verre est constitué par un réseau -Si-O- dont les vides sont occupés par des ions alcalins et alcalino-terreux principalement qui disposent d'une certaine liberté de mouvement pouvant migrer d'un vide à l'autre puis dans la solution qui les entoure. Comme la condition d'électro-neutralité doit être remplie, l'ion H^+ ira remplacer l'ion modificateur de réseau. Il y a, par conséquent, attaque par *échange d'ions*.

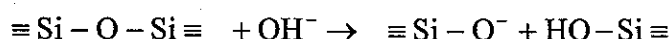
Le verre s'appauvrit en alcalins \Rightarrow **lixiviation**.

Il a été établi que la vitesse de réaction (quantité d'alcalins passant en solution) augmente proportionnellement à la racine carrée du temps.

Le réseau siliceux subit ensuite à son tour, une attaque qui, bien que très faible est mesurable lorsque la durée de l'attaque est longue et la température élevée.

Sur un verre à vitre usuel la dissolution de SiO_2 est de $0.2 \text{ mg/m}^2/\text{h}$. ce qui signifie que pour dissoudre une couche de 1mm, il faudrait plus de 1000 ans.

- **solutions alcalines** : l'ion OH^- réagit avec le réseau.



ce qui traduit une *coupure de réseau* pouvant conduire à la formation d'anions silicatés solubles ce qui signifie une dissolution complète du verre. \Rightarrow La solubilité du verre augmente avec le pH et proportionnellement au temps.

- **eau pure** : échange ion alcalin $\leftrightarrow H^+$.

Le nombre des ions H^+ de l'eau diminue et l'eau devient alcaline (OH^-) et provoque alors des coupures de réseau donc une dissolution du verre.

L'attaque par l'eau représente donc la combinaison des deux mécanismes : *l'échange ionique* suivi de la *dissolution du réseau*.

b) attaque par les liquides organiques

En général, le verre est stable vis à vis des liquides organiques.

exceptions : citrates, tartrates, oxalates, gluconates, malonates, acide gallique, le pyrogallol, le tanin... peuvent former des complexes du silicium très solubles; par exemple: avec le pyrocatechol : $[Si(C_6H_4O_2)_3]^{2-}$

2.6.2.2. ATTAQUE PAR LES AGENTS ATMOSPHERIQUES.

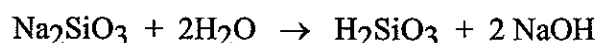
Elle concerne, principalement le verre plat (vitres) et le verre creux (stock extérieur)

a) irisation

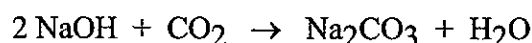
Elle provient de l'attaque de la surface du verre par l'eau et le gaz carbonique de l'air atmosphérique.

- La vapeur d'eau est adsorbée à la surface du verre. Les molécules d'eau ont les mêmes possibilités de réaction que dans le système verre-eau liquide mais la pellicule est si mince que les réactions sont négligeables. C'est le premier stade de l'irisation qui peut disparaître par lavage à l'eau.

- Si le point de rosée (T° de condensation) est atteint, il y a condensation et les réactions sont plus marquées. Les silicates d'alcalins s'hydrolysent.



L'acide carbonique de l'air réagit avec la soude formée pour donner du carbonate de soude.



Un lavage à l'eau ne suffit pas pour éliminer la couche d'acide silicique. Lorsque l'épaisseur de la couche est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la lumière visible apparaissent des taches polychromes arc en ciel.

b) action de la pluie

Le lavage par la pluie de la couche enrichie en alcalin permet d'éviter l'irisation.

2.6.2.3. ATTAQUE PAR LES GAZ.

-La vapeur de sodium attaque les verres courants; aussi, les verres de lampes à sodium sont basés sur le système : $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$.

- L'ammoniac attaque le verre.

CHAPITRE 3 TECHNIQUES DE FABRICATION INDUSTRIELLE

3.1. La composition

L'ensemble des matières premières constitué de roches naturelles (sable, calcaire) et de produits chimiques industriels (carbonate de sodium) en proportions définies et du verre broyé (groisil ou calcin), appelé "composition", est porté à la fusion dans un four approprié. Le choix des constituants et leurs proportions est quasi illimité. Le tableau 3.1. donne la composition de quelques verres industriels et verres typiques spéciaux qui contiennent des oxydes formateurs et modificateurs.

Quelques constituants secondaires (< 1 %) sont ajoutés pour modifier la teinte ou les conditions d'élaboration du verre.

	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	BaO	MgO	PbO	ZnO	Fe ₂ O ₃
verre plat à glace à vitres	72,5		1,5		13	0,3	9,3		3			0,1
verre à bouteilles	73		1		15		10					0,05
verre pour ampoules électriques borosilicate (Pyrex)	73		1		16	0,6	5,2		3,6			
aluminosilicate (fibres)	80,6	12,6	2,2		4,2		0,1		0,05			0,05
verre « cristal »	54,6	8,0	14,3			0,6	17,4		4,5			
verre d'optique (flint lourd)	55,5					11,0				33		
verre pour lampes à sodium	28				1	1				70		
verre pour protection contre les radiations		36	27				-	27	10			
verre résistant à HF	29							9		62	10	

Tableau 3.1. : Composition (en % pondéraux) de quelques verres industriels.

3.2. L'élaboration

3.2.1. Fusion

Tous les constituants fondent en formant un liquide homogène appelé "verre fondu" ou "fonte" qui, par refroidissement, vitrifie c'est-à-dire se solidifie sous forme de verre. Suivant la composition, la température de fusion est plus ou moins élevée (1300-1400° C pour les verres

courants). Au cours de la montée en température, la composition enfournée subit des déshydratation, dissociation des carbonates et sulfates avec dégagement de CO_2 , SO_2 , SO_3 , formation locale de silicates, frittage de la masse, fusion de certains composants et enfin dissolution des composants les plus réfractaires à des températures bien inférieures à leurs points de fusion propres.

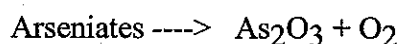
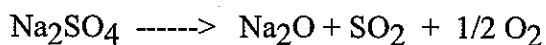
3.2.2. Affinage et homogénéisation

Le verre fondu n'est pas homogène et contient des bulles des gaz issus de la dissociation des composants, de l'atmosphère du four... piégées dans le milieu à forte viscosité.

L'affinage permet d'éliminer ces inclusions et consiste à élever la température du verre fondu jusqu'à $1450-1550^\circ \text{C}$ pour les verres courants pour diminuer sa viscosité ce qui favorise l'ascension des bulles et l'homogénéisation.

Une agitation mécanique, insufflation d'air ou de vapeur d'eau en dessous sont également employés. On ajoute aussi des agents affinants Na_2SO_4 ou As_2O_3 qui provoquent la libération de quantités importantes de gaz, qui prennent naissance sur les fines bulles déjà formées.

$$T > 1200^\circ\text{C}$$



3.2.3. Braise

Après affinage, le verre est refroidi, à $1000-1200^\circ\text{C}$ pour les verres courants, pour obtenir une viscosité plus grande adéquate pour la mise en forme. On appelle cette phase de l'élaboration "braise" car anciennement les fours étaient chauffés au bois et on se contentait de maintenir des braises sur le foyer.

3.3. La mise en forme

On distingue quatre catégories de produits fabriqués :

- verre plat (verre à glace, verre à vitres),
- verre creux (bouteilles, ampoules),

- fibres de verre,
- verres pour applications diverses (verres d'optique, tubes, baguettes, billes...).

Les procédés de mise en forme varient suivant ces catégories.

3.3.1. Fabrication du verre plat

A) LAMINAGE : (FIGURE 3.1)

Le verre s'écoulant du four sur un déservoir passe entre des rouleaux métalliques refroidis qui le figent en un ruban continu (3 à 15 mm d'épaisseur jusqu'à 3.60 m de largeur). Le ruban de verre est dirigé ensuite vers un tunnel de recuisson pour relâcher les tensions internes qui empêcheraient le découpage. La feuille brute n'est ni parfaitement plane, ni transparente ; aussi, elle doit subir après refroidissement des opérations de doucissage et de polissage.

Le doucissage consiste à aplanir la surface du verre brut en l'usant par frottement d'un plateau en fonte avec interposition de sable et d'eau.

Le polissage consiste à parachever le travail à l'aide d'un frottoir en feutre alimenté par une suspension d'oxyde de fer.

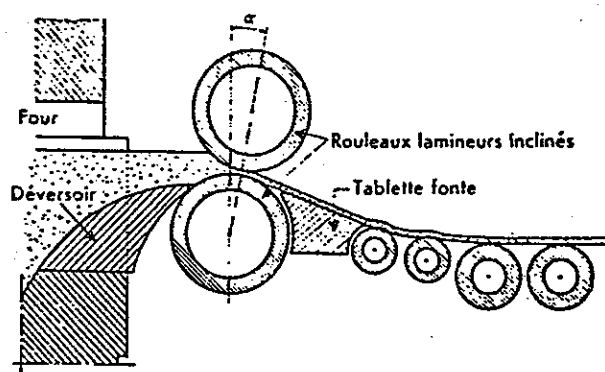


Figure 3.1 : Laminage

b) Etirage : (figure 3.2.)

Lorsqu'une plaque solide est plongée dans le verre fondu et retirée lentement, elle entraîne une certaine 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 les bords de la feuille naissante. On utilise ce principe pour produire les verres à vitre d'épaisseur constante.

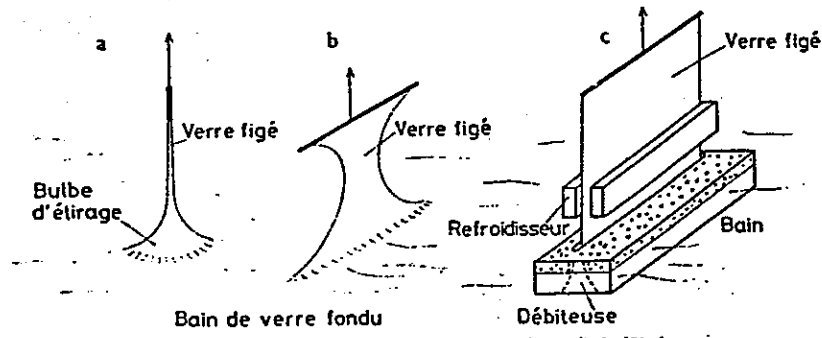


Figure 3.2 : Etirage; a)étirage d'une baguette, b)impossibilité d'étirer une feuille plane car formation d'étranglement, c)débiteuse et refroidisseur permettent de figer la feuille à largeur constante.

c) Flottage : (figure 3.3)

Le verre en fusion est coulé sur un bain d'étain fondu. La face en contact avec le métal acquiert la planéité de la surface libre du bain, la face opposée est rendue plane grâce à l'action de la tension superficielle qui tend à étaler le ruban de verre sur le bain. Le ruban de verre pénètre ensuite dans un tunnel de recuisson.

L'introduction de ce "procédé Float" a fait abandonner la production de glace polie mécaniquement.

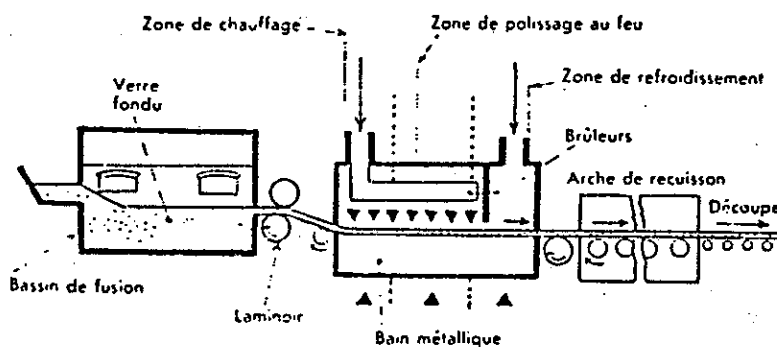


Figure 3.3 : Procédé Float.

3.3.2. Fabrication du verre creux

A) PRESSAGE :

Le verre fondu est introduit dans un moule et pressé vers 400-450° C. Les presses automatiques permettent de fabriquer jusqu'à 1000 pièces/heure et sont utilisées pour produire des assiettes, bocaux, lentilles.....

b) Soufflage : (figure 3.4)

Le procédé primitif de soufflage à la bouche, encore pratiqué dans la verrerie d'art ou scientifique (appareils pour chimie) a été mécanisé.

On commence par produire une ébauche dans un moule préparatoire, celle-ci est transférée 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.

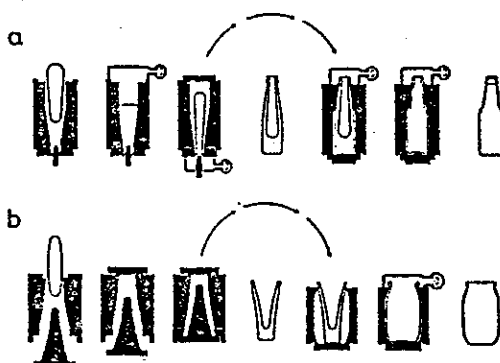


Figure 3.4 : Procédés de fabrication automatiques du verre creux. a) Formation de l'ébauche par soufflage et soufflage dans un moule (soufflé-soufflé) ; b) Formation de l'ébauche par pressage suivi de soufflage (pressé-soufflé).

3.3.3. Fabrication des fibres de verres

On distingue deux catégories de fibres de verres : les fibres textiles (fil continu) et les fibres pour isolation (fibres courtes enchevêtrées). Il existe trois principes de fabrication :

3.3.3.1. ETIRAGE MECANIQUE :

Le procédé Gossler comporte un 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 (Figure 3.5 a)

Le procédé Schuller consiste à étirer les fibres en partant d'une rangée de baguettes de verre chauffées à une extrémité par une série de brûleurs. (Figure 3.5 b)

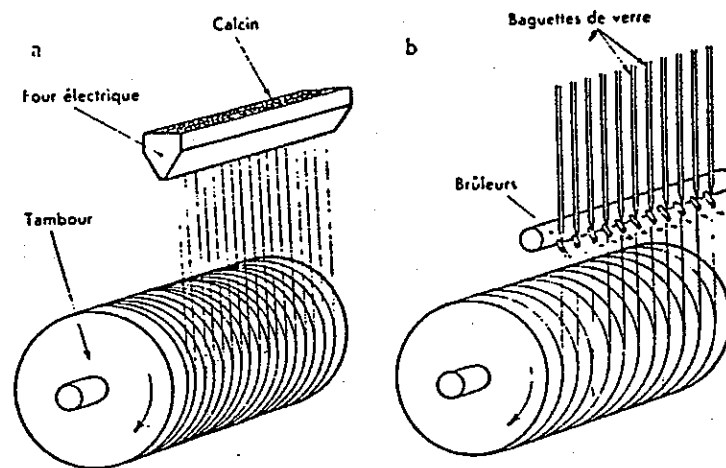


Figure 3.5 : Etirage des fibres de verre. a) Procédé Gossler

b) Procédé Schuller

3.3.3.2. 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.

3.3.3.3 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 (0.5-5 μm de diamètre) (Figure 3.6)

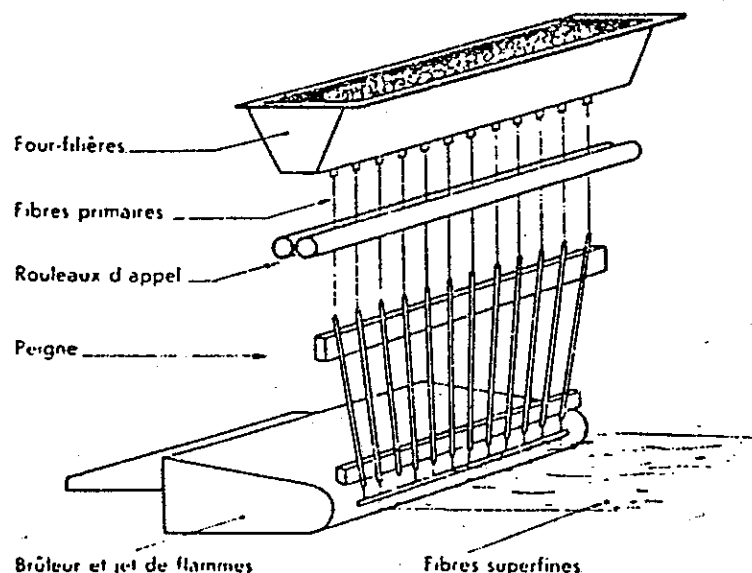


Figure 3.6. : Etirage par fluide

Il est possible de combiner le principe de centrifugation avec celui d'étirage par fluide (figure 3.7)

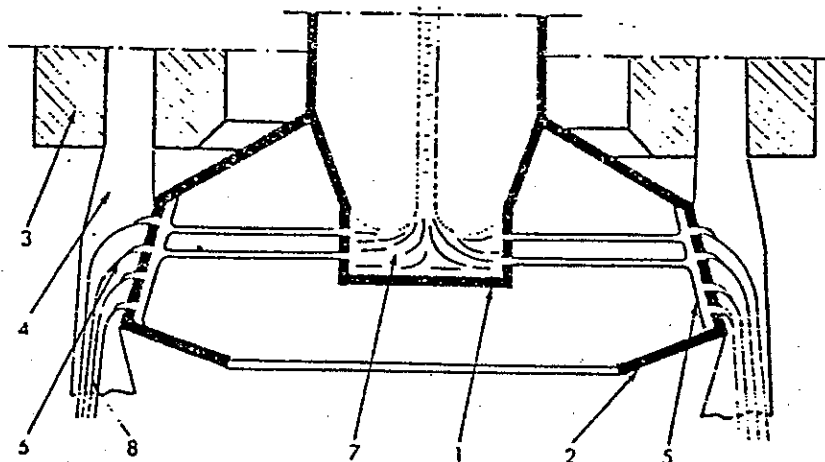


Figure 3.7 : Procédé combinant la centrifugation à l'étirage par fluide.

3.3.4. Fabrication des fibres optiques: (figure 3.8)

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 spécial. Un autre procédé consiste à étirer la fibre à partir de deux creusets concentriques, le creuset intérieur contenant le verre de coeur et l'extérieur le verre de gaine.

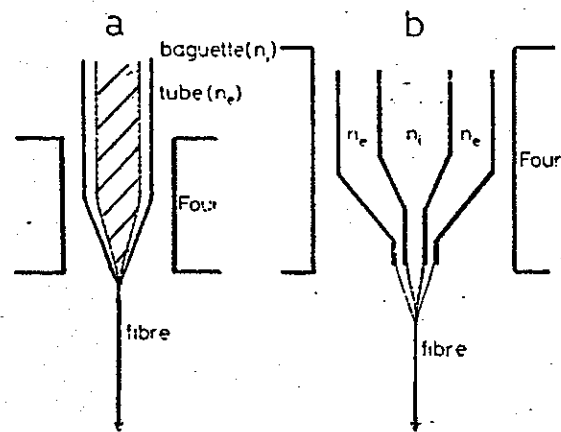


Figure 3.8 : Etirage des fibres optiques

a) à partir d'une baguette composite,

b) à partir des creusets concentriques (coupes).

CHAPITRE 4 : LES VITROCERAMIQUES

En technologie verrière, on prend soin d'éviter la cristallisation (dévitrification). Il existe cependant une classe de matériaux qui sont obtenus par cristallisation contrôlée des verres.

Des verres appropriés sont soumis à des traitements thermiques qui provoquent la nucléation et la croissance des phases cristallines. Toutefois une certaine proportion de verre subsiste à la fin du traitement.

4.1 Historique du procédé

Il était connu depuis longtemps qu'en maintenant un verre à une température convenable pendant un temps suffisamment long on provoquait sa cristallisation. Réaumur avait tenté de produire des matériaux polycristallins à partir de verre ; il avait montré qu'en chauffant au rouge des bouteilles de verre dans un mélange de sable et de gypse on obtenait leur transformation en un matériau opaque ressemblant à de la porcelaine. Cette porcelaine de Réaumur est restée un objet de curiosité sans applications jusqu'aux années 1950-60 où la société Corning aux Etats Unis a mis au point les vitrocéramiques. L'idée de base était de remplacer le processus normal de dévitrification qui démarre à partir d'un nombre limité de centres de nucléation par un processus de dévitrification catalysée par un très grand nombre de centres disséminés dans le volume du verre. Depuis ces matériaux ont trouvé leurs applications comme radomes microondes, substrats microélectroniques, plaques de cuisson, télescopes astronomiques, enveloppes sous vide et dans le biomédical.

4.2. Cristallisation contrôlée des verres

4.1.1. Catalyseurs de nucléation.

A) METAUX

Un catalyseur de nucléation doit être présent dans le verre sous forme de particules de dimensions colloïdales. Les métaux, provenant des oxydes qui se décomposent sous l'action

de la chaleur ou qui peuvent être réduits à l'état métallique pendant la fusion, peuvent être utilisés comme catalyseur.

La solubilité décroissant avec la température, ceci conduit à une précipitation des particules métalliques.

exemple de catalyseurs : Cu, Ag, Au, Pt avec comme agent réducteur SnO_2 .

B) HALOGENURES

Les fluorures (cryolithe : Na_3AlF_6 ou fluosilicate de sodium Na_2SiF_6) ajoutés aux verres (2 à 4 %) provoquent leur opacification, propriété utilisée depuis fort longtemps dans la production des verres opaques.

Si on diminue le pourcentage ajouté, les microcristaux de fluorures peuvent servir de centres de nucléation.

Citons également les sulfures et les sélénures.

C. OXYDES

Certains oxydes provoquent une séparation de phase (**démixtion**) conduisant à la formation d'une dispersion fine. Le plus utilisé est l'oxyde de titane qui est introduit de 2 à 20 % en poids.

Autres oxydes : ZrO_2 , P_2O_5 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , MoO_3 , WO_3 .

4.1.2 Mécanisme de la cristallisation contrôlée.

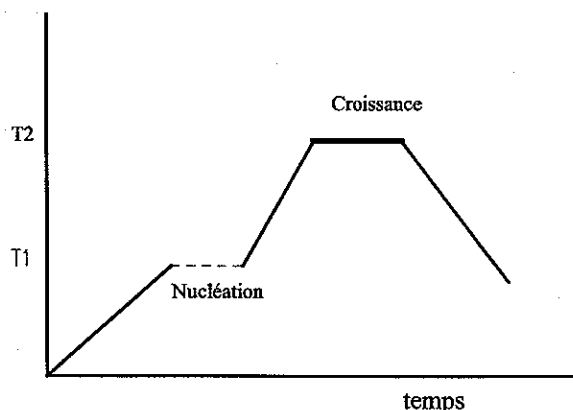
Plusieurs possibilités :

- a) *formation d'une interface* très importante au cours de la démixtion qui peut servir de site préférentiel pour la nucléation d'une phase cristalline.
- b) la séparation de phases provoque le *déplacement des concentrations des constituants* vers des compositions plus proches des phases susceptibles de précipiter.
- c) la séparation de phases métastables peut conduire à une *précipitation d'une phase plus stable*.

4.1.3. Vitrocéramisation.

Le procédé consiste à fondre un verre de composition donnée en y incorporant le nucléant choisi et à former l'objet sous sa forme définitive par pressage, moulage, étirage...

Après recuisson, destinée à éliminer les contraintes, l'objet est soumis à un traitement thermique.



1^{ère} étape : l'objet est réchauffé à une vitesse de 2 à 5°/min jusqu'à la température de nucléation T1 choisie.

La température de nucléation optimale correspond à 10^{11} - 10^{12} poise

2^{ème} étape : nucléation

3^{ème} étape : On élève de nouveau la température avec une vitesse inférieure à 5°/min jusqu'à la température de croissance T2.

4^{ème} étape : croissance. Cette T° correspond au développement maximal de la phase cristalline sans déformation du matériau par fluage (25-50° au-dessous de la température de redissolution de la phase cristalline). On obtient une microstructure enchevêtrée avec des tailles de cristallites moyennes de 1 μm . Il est possible d'obtenir des grains beaucoup plus petits (50 -100 nm)

5^{ème} étape : refroidissement (10°/min)

La mise au point d'un vitrocérame comprend la détermination des températures de nucléation et de croissance par MEB.

4.1.4. Modification des propriétés à la suite du traitement thermique.

Les propriétés du matériau polycristallin obtenu dépendent :

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

Le matériau est généralement opaque bien que des vitrocéramiques translucides et même transparentes aient pu être produites dans certains cas.

En principe, n'importe quel verre pourrait être vitrocéramisé à condition de trouver le nucléant adéquat et le traitement thermique approprié.

Les vitrocéramiques possèdent les avantages suivant:

a) on utilise les techniques de formage rapides utilisées en verrerie permettant de produire économiquement des objets de formes complexes ou à parois minces inaccessibles aux techniques céramiques classiques.

b) une finesse extrême du grain et l'absence de porosité. La taille des grains est inférieure au μm alors que les céramiques usuelles ont des grains de 10-20 μm pour alumine et 40 μm pour les porcelaines.

c) des propriétés mécaniques excellentes. 350MPa cordiérites contre 70MPa pour le verre de départ. Ceci s'explique en partie par l'action des microcristallites qui limitent la propagation des défauts de Griffith.

4.2 Exemples de quelques systèmes.

Les tableaux 4.1. présentent les propriétés thermiques, mécaniques, électriques et chimiques de quelques exemples de vitrocéramiques.

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 (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	

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

La solubilité dans HF de la phase $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ (disilicate de lithium) est d'environ 10 fois plus élevée que celle du verre. La vitrocéramisation avec un nucléant photosensible permet d'obtenir par masquage des portions cristallisées susceptibles d'être dissoutes. Cet usinage chimique a permis la confection des plaques perforées pour les canons des tubes de télévisions couleur et des microcircuits.

4.2.2 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$

La famille de verres dérivés de ce système a été la plus utilisée, les agents nucléants sont TiO_2 , ZrO_2 . Les phases cristallines précipitées : β -eucryptite $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (LA2S) et β -spodumène $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ (LA4S) conduisent à des matériaux ayant des coefficients de dilatation thermique très faibles. Application : vaisselle à feu.

4.2.3 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

Ces vitrocéramiques combinent une résistance électrique élevée, une résistance mécanique élevée et un coefficient de dilatation relativement faible. Les agents nucléants sont TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 . Les phases cristallines précipitées : cordiérite $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ (2M2A5S) et des solutions solides dérivées du quartz β . Applications : radomes, isolateurs

4.2.4. $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$

Ces vitrocéramiques contiennent de la néphéline (solution solide dérivée de la tridymite). Agent nucléant : TiO_2

4.3 Applications spéciales

- La *conversion des laitiers* de haut-fourneau en vitrocérames par l'ajout des oxydes manquants et le nucléant approprié. Ces produits s'appellent « slag-cerams ».

- La *dévitrification d'une faible couche superficielle* d'un verre peut augmenter sa résistance mécanique en introduisant des contraintes de compression en surface

Par exemple : des matériaux $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$ peuvent avoir $\sigma_F \sim 600$ MPa.

Autre exemple : On peut provoquer un échange ionique 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. Les ions Na^+ sont échangés par des ions Li^+ et la couche est vitrocéramisée avec précipitation de β - eucryptite et de quartz. Les résistances mécaniques atteignent 350 à 700 MPa.

- *cristaux de mica nucléés* à partir de verre 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 conventionnels.

- *substrats pour l'électronique* : couramment utilisé Al_2O_3 . Sont développés des substrats en vitrocéramique dont la composition peut être adaptée de façon à avoir un $\alpha = \alpha$ du Si

- *biomatériaux* → prothèse osseuse : Les verres de phosphate de calcium peuvent être vitrocéramisés pour former un matériau proche de la partie minérale de l'os : apatite.

La texture spongieuse analogue à celle de l'os est obtenue en produisant d'abord un verre-mousse par décomposition d'un carbonate au sein de la masse en fusion.

Ce matériau subit une dévitrification contrôlée qui le transforme en un produit microcristallin poreux, les dimensions des interconnexions entre les pores étant suffisantes pour permettre la croissance du tissu osseux qui assure ainsi une soudure permanente avec la prothèse.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

H. Scholze » Le verre : Nature, structure et propriétés » Institut du verre, Paris

J.Zarzycki « Les verres et l'état vitreux » ; Masson

