

République Algérienne Démocratique et Populaire
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGUARA BOUMERDES



Faculté Des Sciences
Département De Chimie

Elaboration et mise en œuvre des matériaux inorganiques

Spécialité : Chimie inorganique

Semestre : 3

-MASTER II-

Préparée par : SOUAG épouse LAOUZAI Rafika

Maitre de conférences A, Dpt de Chimie, FS, UMBB

Avant propos

Les céramiques et les verres constituent une famille de matériaux d'une extrême importance, cette importance ne cesse de se développer au vu des caractéristiques qu'ils assurent et surtout pour des applications spécifiques nécessitant une tenue sous de très hautes températures et des chargements intenses. Cette importance se manifeste aussi dans leurs utilisations au quotidien et avec des quantités gigantesques à l'échelle du globe comme matériaux de construction ou comme matériaux d'utilisation domestique.

Cette matière introduit l'étudiant dans le monde fascinant de cette classe de matériaux. La matière présente les verres, les céramiques vitrifiées ainsi que les céramiques techniques. Pour chaque classe il est donné la composition et la morphologie, un aperçu sur les caractéristiques principales et enfin les techniques de mise en œuvre. Pour les ciments et les bétons seront traités dans une matière à part vu leur importance dans notre vie.

Ce polycopié sur les matériaux inorganiques (céramiques et verres) est adressé essentiellement aux étudiants de Master II : Chimie des Matériaux et Chimie inorganique, filière : CHIMIE et domaine : Science de la matière et à d'autres spécialités éventuellement. Ce cours est réalisé dans le but de faciliter à l'étudiant l'assimilation et la compréhension des cours dispensés.

Le programme est élaboré de sorte que sa présentation et son développement s'imprime fortement du sens physique et pratique et de montrer aux étudiants que les propriétés du produit final dépendent du mode d'élaboration. À l'issue de cette matière l'étudiant aura acquis les connaissances de base dans la compréhension de cette classe de matériau, de leurs différents modes d'élaboration des matériaux céramiques et des verres.

Table des matières

CHAPITRE I : Les Céramiques

INTRODUCTION	6
I- Mise en œuvre des céramiques	7
I-1. Dispersion des poudres	8
I-2. La mise en forme	10
I-3. Mise en forme par coulage en moule poreux	12
II- Les méthodes de synthèse des céramiques	15
II-1. La méthode sèche	15
II-2. La méthode humide	17
II-3. Les méthodes particulières	18
II-3-1. La méthode hydrothermale	18
II-3-2. La méthode du précurseur	19
III- Théorie de frittage	19
III-1. Le cycle de frittage	20
III-2. Les stades de frittage	20
III-3. Les techniques du frittage	21
Références	23

CHAPITRE II : Les Verres

1. Introduction	25
2. Historique	25
3. Définitions du verre	25
4. Principe de formation d'un verre	27
4.1. Genèse de l'état vitreux	27
4.2. La dévitrification	28
4.3. La transition vitreuse	28

5. Élaboration du verre	30
5.1. Les étapes de l'élaboration du verre	31
5.1.1. La fusion	31
5.1.2. L'affinage et l'homogénéisation	31
5.1.3. Le conditionnement thermique	32
5.2. Les fours	32
5.2.1. Le four à pot	32
5.2.2. Les fours électriques	33
5.3. La mise en forme du verre	34
a) Le formage industriel du verre creux	34
b) Le formage industriel du verre plat	35
5.4. Fabrication des fibres de verre	37
<i>a) Etirage mécanique</i>	37
<i>b) Etirage centrifuge</i>	38
<i>c) Etirage par fluide</i>	38
<i>d) Procédé mixte</i>	39
5.4.1. Fabrication des fibres optiques	40
6. Structure du verre	44
6.1. Critères de Zachariassen	44
7. Propriétés des verres	47
7.1. Propriétés mécaniques	47
7.2. Propriétés optiques	48
7.3. Propriétés thermique du verre	48
7.4. Propriétés chimiques	49
8. Influence des éléments sur la vitrification et propriétés des verres	49
8.1. Oxydes formateurs de réseau	49
8.2. Oxydes modificateurs de réseau	49
8.3. Oxydes intermédiaires	51
Références	51

Chapitre I

LES CERAMIQUES

INTRODUCTION

Le terme céramique évoque souvent des objets rustiques comme des poteries, des briques et des tuiles mais le terme de céramique signifie plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère.

Une céramique est un matériau solide de synthèse et qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mise en forme) et sont densifiées par un traitement thermique (le frittage). La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées (joints de grains) comme illustré en figure 1.

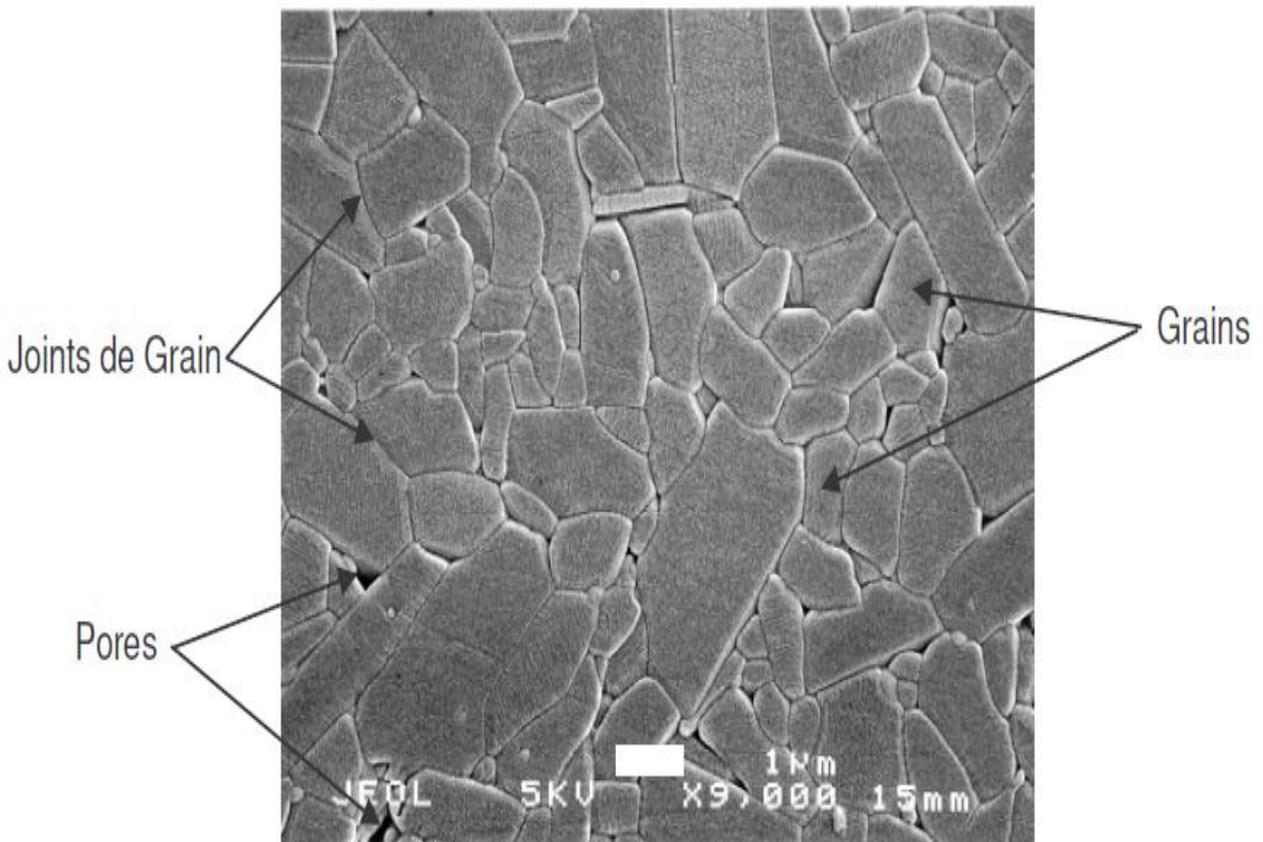


Figure 1. Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joints de grains et pores.

I- Mise en œuvre des céramiques :

La mise en forme est un thème central dans la fabrication des céramiques car chaque application nécessite une géométrie précise, comme un vase, les condensateurs multicouches (couche minces empilés de BaTiO_3 par exemple) un support électronique (plaque plate de Al_2O_3) ou une bille de broyage. Les propriétés intrinsèques des céramiques, fragilité, dureté et très haut point de fusion, ne permettent pas l'application des méthodes métallurgiques classiques comme le laminage ou la coulée de fonte. Il existe deux catégories principales de mise en forme de céramiques qui sont :

1. le pressage (d'une poudre sèche),
2. le coulage en barbotine (mise en forme d'une pâte ou dispersion).

Le choix de la méthode pour la fabrication d'un corps crus de poudre dépend de plusieurs facteurs comme les propriétés souhaitées, la géométrie de la pièce, sa taille, les tolérances dimensionnelles, l'état de surface, et naturellement le prix et taux de production. La chimie physique de la surface des matériaux pulvérisés (grande surface spécifique 5-15 m^2/g) est très importante pour la mise en forme des corps crus (c'est-à-dire avant cuisson ou frittage). Toutes les méthodes de mise en forme requièrent l'utilisation d'additifs (souvent organiques) pour faciliter la mise en suspension, ou de liants et lubrifiants pour le compactage. Ces additifs organiques doivent être éliminés avant frittage, normalement par pyrolyse en chauffant à l'air, cette étape s'appelle déliantage. Les deux étapes, séchage et déliantage, peuvent provoquer des défauts si l'élimination de liquide ou d'additifs est trop rapide.

Le frittage permet de transformer le comprimé de poudre (corps crus) en une masse solide et cohérente par l'effet de la température. Des liaisons chimiques sont formées entre les particules, et les vides ou pores entre les particules sont plus ou moins comblés. Les températures appliquées sont normalement inférieures à la température de fusion du constituant principal. Il y a souvent un constituant mineur qui forme une phase liquide et rend la diffusion de matière plus facile et accélère le frittage. Les propriétés d'une céramique frittée sont fortement liées aux défauts microscopiques tels que les pores (frittage incomplet), agglomérats (dus à la matière première ou au procédé de mise en forme) ou impuretés chimiques (des matières premières ou dues aux procédés d'élaboration). Les recherches actuelles tentent donc d'éliminer ces

imperfections afin d'obtenir des matériaux plus homogènes, avec moins d'impuretés et à un coût réduit.

I-1. Dispersion des poudres

L'une des plus importantes étapes dans le coulage en barbotine est la mise en suspension d'une poudre. Quand on met, on souhaite disperser les particules individuellement (sans agglomérats) sans que l'état (ou la stabilité) de la dispersion ne change pendant la période de manipulation: c'est-à-dire qu'elle doit posséder une certaine stabilité colloïdale empêchant leur agglomération. Les poudres utilisées sont en général fournies sous forme de poudres sèches dans lesquelles nous trouvons presque toujours des particules primaires agglomérées. La cohésion des agglomérats provient de liaisons plus ou moins fortes entre les particules primaires. Les mécanismes typiques qui peuvent opérer lors de la préparation et du stockage sont: les forces de van der Waals, l'humidité adsorbée (forces capillaires), les forces électrostatiques et les liaisons solides (chimiques).

Quand les « agglomérats » d'une poudre sont liés par des liaisons chimiques on les appelle des agglomérats durs ou « agrégats. » - c'est-à-dire quelque chose qui ne casse pas avec un simple traitement par ultrason mais seulement par broyage.

Pour disperser les poudres, on doit :

- mouiller le solide,
- briser les agglomérats,
- stabiliser la suspension.

Pour obtenir une dispersion satisfaisante on doit choisir un liquide, une méthode et une durée de traitement mécanique (par exemple traitement au ultrasons ou broyage) et si nécessaire un dispersant adéquat (à une concentration appropriée).

La stabilité d'une suspension dépend de la somme des forces agissant entre les particules, par exemple, les forces électrostatiques (répulsives), les forces associées avec un dispersant ou polymère adsorbé (normalement répulsive) et les forces de van der Waals (attractives) (figure 3 (a)). Les forces électrostatiques sont dues à des charges superficielles provoquées par l'adsorption d'espèces ioniques (ions simple ou surfactants ioniques) (Figure 3 (b)). Les forces

dites stériques (répulsives) sont dues à la présence de polymères ou souvent de polyélectrolytes adsorbés à la surface et qui tiennent les particules à distance par encombrement stérique et par un effet de pression osmotique lié aux concentrations de l'espèce dans les environs de la surface de la particule (Figure 3 (c)). Les forces de van der Waals sont le résultat de l'interaction entre des dipôles instantanés, induits par des fluctuations de la distribution de charge. Les forces de van der Waals n'agissent que sur de très courtes distances et sont proportionnelles au rayon de la particule. Plus la taille des particules est grande plus la stabilité augmente, car la force électrostatique, elle, est proportionnelle au carré du rayon. Les effets stériques sont souvent modélisés comme une barrière qui limite la distance d'approche entre deux particules et ainsi, stabilise la suspension.

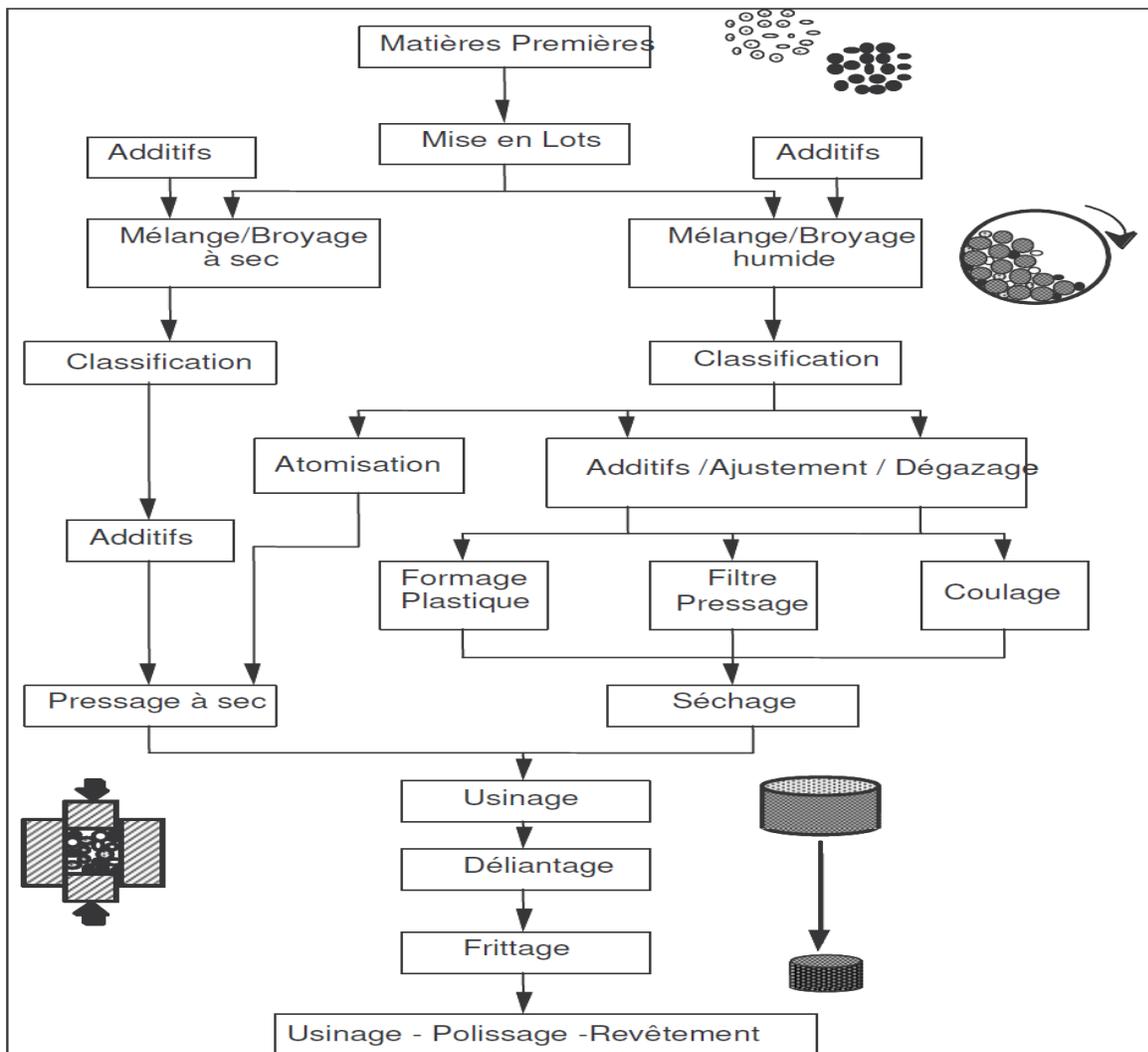


Figure 2. Organigramme qui montre les différentes étapes de la mise en œuvre des céramiques

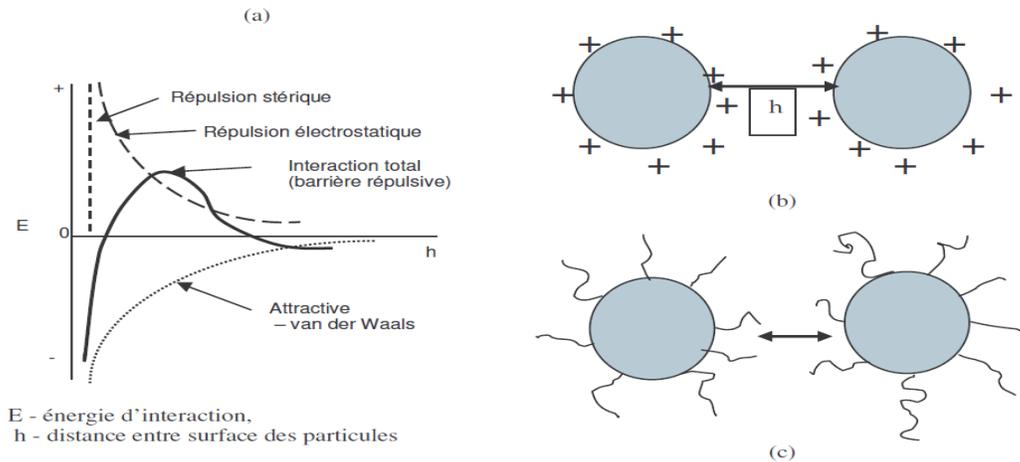


Figure 3. Représentations schématique (a) Courbes des énergies d'interaction pour les particules céramiques (alumine) dispersées dans l'eau avec un acide polyacrylique comme dispersant. (b) Particules chargées – répulsion électrostatique (c) particules avec polymères adsorbés – répulsion stérique.

I-2. La mise en forme

Pour la mise en forme, on peut utiliser :

- La technique du **coulage** qui consiste à injecter une barbotine contenant le moins d'eau possible dans des moules en plâtre. Le coulage sous racle pour former de grandes feuilles de céramique d'épaisseur généralement inférieure au millimètre.
- Le procédé de mise en forme par **calibrage** est une technique de moulage tamponnage. On met la pâte dans un moule en plâtre puis on presse la quantité nécessaire par abaissement d'un tampon. Ce procédé permet de former des pièces atteignant 400 à 500 mm de diamètre.
- L'**extrusion** est utilisée pour la mise en forme de pièces de section régulière. Un piston force la pâte à travers une buse de sortie dont la forme correspond au profil désiré.
- Une autre possibilité de mise en forme est le **pressage uniaxial** qui peut se faire à sec, semi sec ou humide, et pour lequel la pression appliquée à la poudre atomisée par un piston plongeant dans une matrice (voir figure 1). Cette technique est utilisée pour la fabrication en grande série de pièces de formes simples.

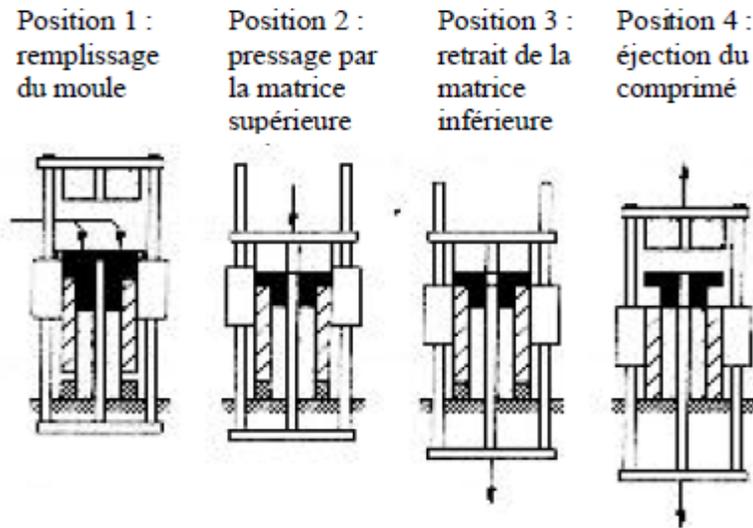


Figure 1 : PRESSAGE UNIAXIAL

- e. Pour des pièces plus complexes, on utilise le **pressage isostatique** qui permet d'éviter les hétérogénéités de compactage dues aux frottements de poudre sur les parois. Pour cela on utilise un moule en caoutchouc déformable. La pression se fait grâce à un fluide sous pression (voir figure 2).

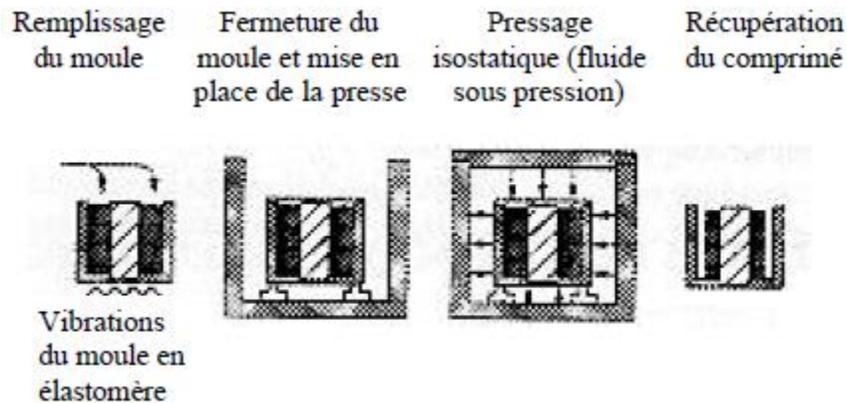


Figure 2 : PRESSAGE ISOSTATIQUE

- f. Enfin, le moulage par **injection thermoplastique** est le meilleur procédé pour les céramiques de formes compliquées.

I-3. Mise en forme par coulage en moule poreux :

Dans les céramiques utilisées pour des applications technologiques, la présence de défauts va altérer leur performance et leur fiabilité. Afin de réaliser un matériau uniforme et parfaitement dense à l'issue du frittage, dans laquelle les défauts sont éliminés ou leur taille minimisée, la préparation des échantillons crus doit être parfaitement contrôlée.

La mise en forme des céramiques peut être réalisée de différentes manières: par pressage à sec des poudres (compression uniaxiale ou isostatique) ou par des méthodes sans compression par voie humide (coulage). Les méthodes de mise en forme par pressage nécessitent des équipements coûteux. Les procédés par coulage sont, quant à eux, simples à mettre en œuvre et sont reconnus pour leur efficacité dans la préparation de matériaux massifs présentant une microstructure homogène favorisant la densification au cours du frittage.

Les méthodes de mise en forme par coulage regroupent en fait différents type de procédés (coulage en moule poreux, coulage en bande, coulage sous pression, coulage par coagulation et gélification) qui impliquent la préparation préalable d'une barbotine stable (particules céramiques dispersées de manière homogène dans un solvant).

Plus particulièrement, le procédé de coulage en moule poreux (ou « Slip-Casting ») est un procédé peu coûteux, simple à mettre en œuvre. Cette technique est très utilisée pour la préparation de composés céramiques dont la densification est proche de 100% de la densité théorique à l'issue du frittage. L'utilisation de cette technique est également nécessaire pour la préparation de céramiques présentant des géométries de formes complexes. Cette technique repose sur le coulage d'une suspension céramique dans un moule poreux (typiquement en plâtre) : après remplissage du moule, l'absorption du solvant de la suspension par les parois du moule va permettre aux particules de former une pièce compacte qui, après séchage, peut être dégagée du moule et frittée.

La mise en forme de composés céramiques par coulage en barbotine apparaît très simple à mettre en œuvre mais, dans la pratique, cette technique implique la préparation préalable d'une suspension stable, étape qui peut être difficile à réaliser [HOT95]. La stabilité d'une suspension traduit un milieu liquide dans lequel des particules solides sont bien divisées, mouillées et réparties de manière homogène dans le solvant pendant toute la durée du coulage (le nombre total et la distribution en taille des particules restent invariants au cours du temps). La

préparation d'une suspension stable est une étape critique mais primordiale car la microstructure finale du matériau va être directement reliée à l'organisation des particules les unes par rapport aux autres lors de l'évaporation du solvant dans le moule (figure 1). La préparation de céramiques par « slip-casting » nécessite donc de contrôler les relations entre les caractéristiques des suspensions (stabilité, rhéologie), les conditions de mise en forme et la compacité de l'arrangement des particules obtenu après séchage.

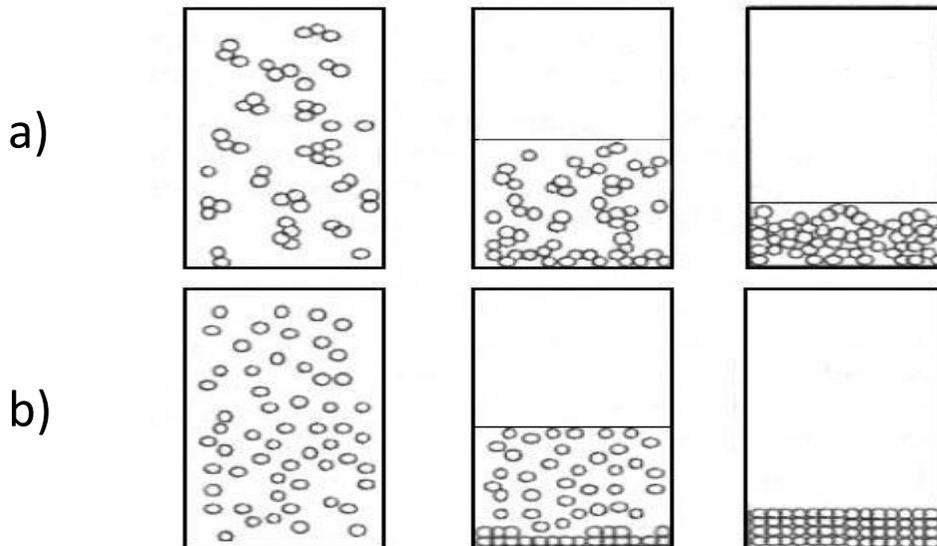


Figure 1 : représentation schématique de la sédimentation de suspensions : a) stables et moyennement dispersées, b) stables et bien dispersées

a) *Stabilisation d'une suspension céramique :*

Par définition, une suspension peut être considérée comme cinétiquement stable si sa vitesse de déstabilisation est relativement faible par rapport à sa durée de vie souhaitée. Les suspensions étant des systèmes multiphasés complexes, leur stabilité va dépendre fortement de différents paramètres : nature du solvant (aqueux ou non), taux de charge en poudre dans la suspension, distribution en taille et forme des particules (souvent sous forme d'agrégats), pH de la suspension, type et quantité de composés organiques ajoutés pour améliorer la stabilité de la suspension.

Le choix de la composition des suspensions doit donc permettre à la fois de préparer des suspensions stables et d'éviter après coulage l'apparition de défauts. La composition doit

également assurer une homogénéité microstructurale et une bonne cohésion des particules après séchage afin de manipuler les pièces et de permettre ensuite une élimination aisée par traitement thermique des différents composés organiques ajoutés (dispersants, liants, ...).

Deux principaux phénomènes physiques vont entraîner la déstabilisation d'une suspension. Le premier résulte d'une migration ou d'une sédimentation des plus grosses particules sous l'effet de la gravité (il faut toutefois noter que plus le milieu dispersant aura une viscosité élevée, plus les forces de sédimentation seront réduites). Quant au second phénomène de déstabilisation, celui-ci provient d'une variation possible de taille des particules par collisions (mouvement brownien), ces particules agglomérées amenant une agrégation ou une floculation. Les caractéristiques de stabilité et de dispersion des particules en milieu aqueux vont dépendre des forces d'interaction entre les particules (attractives et répulsives). Les interactions répulsives, tendant à conduire les particules séparées les unes des autres, sont donc primordiales pour assurer la stabilité de la suspension.

Dispersion de particules oxydes dans la suspension : interface particule/solvant:

Le choix du solvant doit amener à une distribution homogène des particules dans la suspension et à la dissolution des composés organiques ajoutés afin d'améliorer la stabilité de la suspension. En fonction du procédé de coulage utilisé, le solvant peut être aqueux ou non (alcools, cétones ou hydrocarbures). Dans le cas du coulage en bande, l'utilisation de solvants organiques est préférée car ceux-ci s'évaporent plus rapidement que l'eau. Néanmoins, les solvants organiques sont inflammables, toxiques et présentent également un impact environnemental. L'utilisation de solvant aqueux est donc généralement préférée, également en raison d'un coût moins important par rapport à l'utilisation de solvants organiques. La faible cinétique d'évaporation de l'eau peut être un problème pour l'utilisation des techniques de coulage en milieu industriel mais une évaporation satisfaisante peut être obtenue en accélérant ce processus par chauffage.

Lors de la préparation de suspensions aqueuses, les espèces minérales contenues dans l'eau vont influencer sur les propriétés chimiques des suspensions. Il est donc important, afin d'obtenir une bonne reproductibilité de préparation des suspensions, d'utiliser toujours le même solvant. Des changements dans la nature et dans les concentrations des espèces minérales dissoutes peuvent ainsi modifier la stabilité des suspensions (notamment lorsque les compagnies d'eau procèdent à des ajustements).

Dans des conditions normales, lorsque deux particules hydrolysées se rencontrent, il n'y a pas réaction car leurs surfaces ne sont pas réactives. Toutefois, malgré leur hydratation et sous l'effet des forces de Van der Waals (attractions dues à la différence de polarisabilité électronique entre la phase dispersée et la phase dispersante), il arrive que les particules hydratées forment des agrégats. Pour éviter l'agrégation des particules (par contacts ou collisions), il faut donc les tenir à distance l'une de l'autre. Pour cela, il peut être à la fois possible de modifier les propriétés électriques superficielles des particules pour favoriser la répulsion inter-particules par répulsion électrostatique ou bien d'augmenter la distance inter-particules via l'adsorption à leur surface de molécules de taille importante (répulsion stérique).

II- Les méthodes de synthèse des céramiques

Il existe deux grandes voies de fabrication des céramiques : la synthèse par la méthode solide dite également procédé métallurgique des poudres "solid state synthesis" et la synthèse par la méthode humide dite "sol-gel". Il existe aussi d'autres méthodes d'élaboration moins conventionnelles.

II-1. La méthode sèche

Dans sa forme la plus simple, la méthode sèche consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides, pour les faire réagir et former ainsi le produit désiré. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire.

L'élaboration des céramiques par la méthode de compactage à sec des poudres, appelée communément « méthode métallurgique des poudres », est une méthode de synthèse par voie sèche, qui comprend trois étapes: le traitement des poudres (broyages, tamisages, et homogénéisations), la mise en forme et la densification.

La préparation des poudres constitue l'une des étapes la plus importante à l'aboutissement d'un produit performant. En fonction de la nature des matériaux, l'on cherche à obtenir des poudres fines.

Le procédé de mise en forme transforme le matériau en un produit cru, de caractéristiques spécifiques, ayant une taille, forme, densité et microstructure particulière. Le contrôle de la

densité et de la microstructure est nécessaire pour l'obtention d'un produit performant. La matière est généralement additionnée de liants et de plastifiants.

L'utilisation de liants (polymères à haut poids moléculaire) et d'ajouts organiques lors de l'élaboration de poudres céramiques assure plusieurs fonctions. Le choix d'un liant doit satisfaire à des conditions directement liées au procédé.

La densification comprend deux étapes: Le déliantage et le frittage. L'ensemble constitue le traitement thermique de la matrice, et nécessite une étude préalable d'optimisation.

Le déliantage: est l'élimination des ajouts organiques (liants et plastifiants) par traitement thermique à une température légèrement supérieure à leur température d'évaporation, soit environ 873 K. Ces ajouts doivent disparaître avant la fermeture des pores pour éviter l'emprisonnement de gaz, source de défauts de structure.

Le frittage: est la densification proprement dite. Il s'effectue à une température légèrement inférieure au point de fusion du composé majoritaire du mélange.

La méthode sèche est caractérisée par le fait que les solides ne sont pas portés à leur température de fusion et les réactions s'effectuent à l'état solide. Une telle réaction ne se produit qu'à l'interface entre les grains des solides. Lorsque la couche de surface a réagi, la réaction ne peut se poursuivre que si les réactifs diffusent depuis le cœur vers l'interface. L'élévation de la température accélère la réaction car la diffusion à travers le solide s'effectue plus rapidement qu'à température ordinaire. Malgré cela, la diffusion est souvent l'étape limitante.

En dépit d'une utilisation très répandue, la simple méthode sèche présente plusieurs inconvénients:

- Elle met en jeu de hautes températures qui nécessitent de grandes quantités d'énergie.
- La lenteur des réactions à l'état solide : le temps de réaction se mesure en heures, et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique.
- L'hétérogénéité de composition du produit final obtenu : souvent, connue sous le nom de fluctuation de composition ou la composition du produit final diffère de la composition voulue.

Afin d'éviter ces inconvénients et synthétiser un produit avec la composition désirée, il est donc important que les matériaux de départ soient bien broyés pour réduire la taille des

particules et qu'ils soient très bien mélangés pour avoir une surface de contact maximale et réduire la distance de diffusion des réactifs, et souvent, le mélange réactionnel est prélevé après une calcination préliminaire et rebroyé à nouveau pour renouveler les surfaces en contact et ainsi accélérer la réaction.

II-2. La méthode humide

La technique sol-gel est un procédé permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse.

Elle est principalement utilisée pour des applications telles que l'encapsulation, l'élaboration de matériaux poreux ou encore pour les dépôts de couches minces.

Le procédé sol-gel est sans doute le plus simple et le moins onéreux. La méthode est basée sur l'utilisation d'un sol obtenu à partir de précurseurs d'alkoxydes métalliques ou organométalliques. Ce sol, solution contenant des particules en suspension, polymérise à basse température pour former un gel humide. Celui-ci sera densifié par recuit thermique pour donner un produit inorganique sous forme de gel sec, de verre ou de polycristal [13]. Les principales étapes du procédé sol-gel sont résumées à la figure A.III.2.

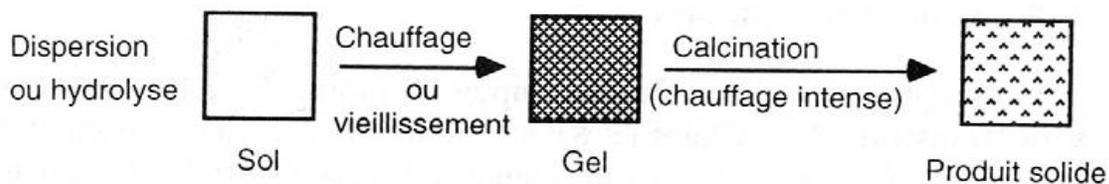


Figure A.III.2: Etapes du procédé de synthèse par sol-gel.

Cette méthode de synthèse présente quelques avantages par rapport à la vitrification, qui sont:

- Moins de consommation d'énergie,
- Une meilleure homogénéité du produit final,
- Une plus grande pureté du produit final.

C'est la méthode sol-gel. Cette technique est un procédé permettant la synthèse des céramiques. Cette méthode est décrite au paragraphe A.III.2.2.2, sauf que l'on utilise une étape de frittage du gel obtenu, pour pouvoir développer des cristaux. La figure A.III.5. illustre la méthode de préparation des céramiques à l'aide d'un procédé sol-gel.

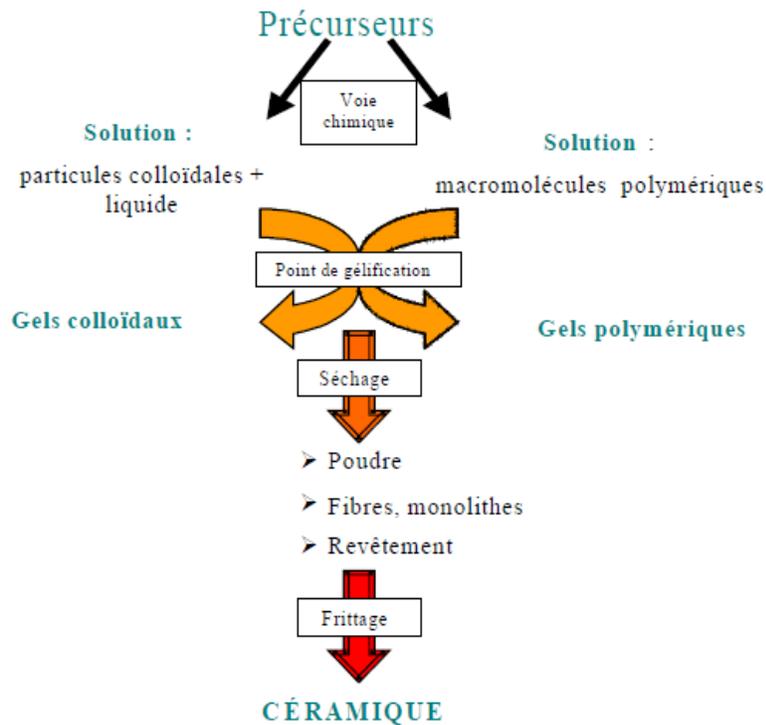


Figure A.III.5 : Schéma du procédé sol-gel pour l'élaboration d'une céramique

II-3. Les méthodes particulières

Pour éviter les inconvénients de ces deux méthodes et améliorer la qualité du produit synthétisé, on fait appel à des méthodes telles que les techniques hydrothermales, la méthode du précurseur.

Ces méthodes présentent l'avantage d'opérer à des températures plus faibles que celles utilisées dans le cas de la méthode conventionnelle.

II-3-1. La méthode hydrothermale : Cette méthode consiste à introduire les réactifs et un solvant dans une bombe de digestion en présence d'eau. La bombe appelée, aussi autoclave, est ensuite chauffée pour augmenter la pression dans l'enceinte.

Cette méthode a trois avantages majeurs:

- l'utilisation de températures inférieures à celles utilisées dans les méthodes traditionnelles ou sol-gel, et un taux de dépôt relativement élevé,
- la possibilité de préparer des composés avec des éléments de degrés d'oxydation non usuels (utilisation du dioxyde de chrome (Cr^{4+}) sur les bandes magnétiques),
- la possibilité de préparer des phases qui sont stabilisées sous pression et à températures élevées.

II-3-2. La méthode du précurseur :

Le précurseur est un solide dans lequel les éléments métalliques du composé désiré sont présents. Par exemple, pour un oxyde $\text{MM}'_2\text{O}_4$, on forme un sel mixte d'un oxyacide, tel qu'un acétate, contenant les cations M et M' dans le rapport 1:2.

Le précurseur est ensuite chauffé pour qu'il se décompose en formant le composé souhaité. Des produits homogènes sont ainsi formés à des températures relativement basses.

L'inconvénient de cette méthode est qu'il n'est pas toujours possible de trouver un précurseur convenable. Cependant, cette technique permet d'avoir des produits solides dans lesquels la taille des grains est contrôlée, ce qui l'a rend très intéressante pour la synthèse de matériaux utilisés pour la fabrication des circuits électroniques modernes.

III- Théorie de frittage :

Le mot frittage relie directement par la fabrication des céramiques, car il est la dernière et la plus importante étape dans la fabrication des céramiques, c'est pour ça on essaie de donner quelques informations sur un cycle de frittage.

La science du frittage n'est pas une science nouvelle, au contraire, la technique de frittage est très ancienne puisqu'elle précède les procédés de métallurgie classique : les Égyptiens l'utilisaient déjà pour la fabrication d'instruments, 3 000 ans avant notre ère. Par contre, elles ne sont vraiment développées qu'au XX^{ème} siècle. En effet, depuis l'apparition de la science des céramiques, on observe de nombreuses innovations aussi bien dans le domaine des procédés que dans celui des compositions qui permet alors de nouvelles utilisations de la céramique.

Le frittage est un traitement thermique effectué à une température au dessous du point de fusion du composant principal du matériau qui permet la génération de liaisons fortes entre les particules par diffusion de matière.

III-1. Le cycle de frittage :

Le cycle de frittage comprend généralement une période de chauffage à la température de frittage, ensuite une période isotherme et finalement un refroidissement. Les vitesses de chauffage et refroidissement doivent être contrôlées pour éviter une fissuration. L'élimination des lubrifiants et liants ajoutés à la poudre avant la mise en forme se déroule au début de la période de chauffage.

III-2. Les stades de frittage : le frittage a été divisé en trois stades selon Coble .

- **1^{er} stade :**

Le premier stade du frittage est normalement achevé durant la période de chauffage, avant d'atteindre la température du palier de frittage. Pendant ce stade, se créent les premiers contacts entre les particules (à noter que quelques auteurs considèrent une étape d'adhésion préliminaire au premier stade) et les cous commencent à croître. La croissance des cous inter particulaires entraîne une réduction de l'énergie inter faciale de plus de 50 % et une faible densification.

- **2^{ème} stade :**

Le deuxième stade de frittage est particulièrement associé à la densification du compact et s'accompagne d'un grossissement de grains et de l'arrondissement de pores. Les pores quasi cylindriques forment un réseau interconnecté. À la fin du 2^{ème} stade, les pores deviennent sphériques et sont principalement situés en périphérie des joints de grains, et l'élimination de petits grains entraîne une coalescence de pores attachés aux coins des joints de grains, au fur et à mesure que la densification du compact progresse. Les gros pores croissent aux dépens des plus petits, en utilisant les joints de grains comme trajectoires de transport.

- **3^{ème} stade :**

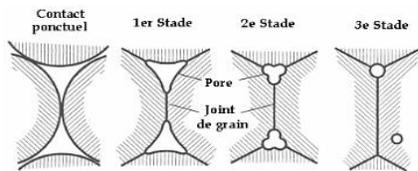
Le troisième stade du frittage commence quand les pores se ferment, approximativement à 8% de porosité. Les pores continuent à se combler par transport de matière, soit depuis les joints de grains, soit depuis le cœur des grains. Le troisième stade est relativement lent comparé aux stades précédents. Le grossissement de grains

se déroule par migration de joints de grains. Durant ce stade du frittage il peut se produire un phénomène de séparation entre les pores et les joints de grains. Pendant la croissance de grains, un pore attaché à un joint de grain peut ralentir le déplacement du joint quand il est moins mobile que le joint. Ce joint se courbe alors, jusqu'à une situation critique où le pore se sépare du joint de grain. L'élimination ultérieure de ce pore au milieu d'un grain,

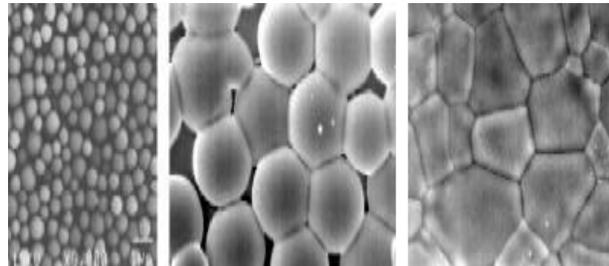
qui peut se faire seulement par diffusion en volume, est généralement très difficile.

III-3. Les techniques du frittage :

- 1. Frittage en phase solide :** La poudre est chauffée à haute température mais aucun des constituants ne fond. Les liaisons entre les particules se font principalement par déplacement d'atomes, on parle de diffusion de matière à l'état solide. La force motrice de ce processus spontané, activé par la température, est la réduction de la grande énergie de surface présente dans le matériau au début du frittage. Cette réduction est opérée par différents mécanismes de transfert de matière. On parle de frittage actif lorsque l'atmosphère du frittage interagit avec le matériau.



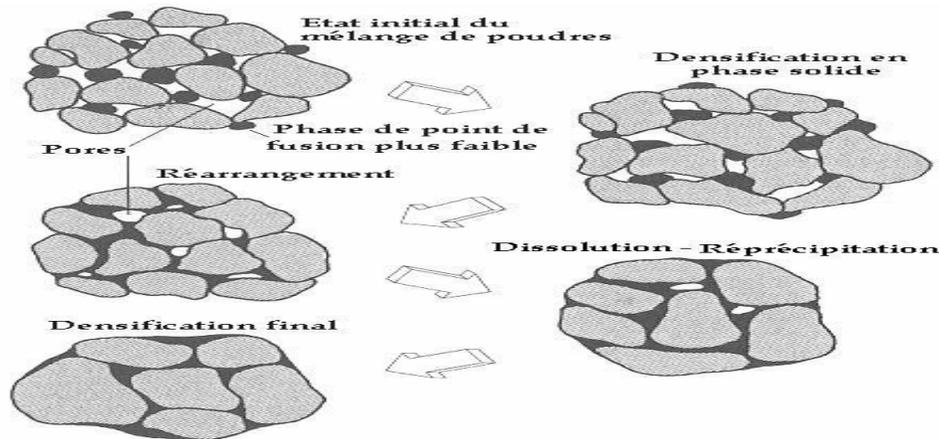
Évolution de la forme du pore durant le frittage et schématisation des 3 stades de frittage [German_R.M.1996]



- 2. Frittage en phase liquide :**

Dans ce procédé de frittage l'un des constituants (minoritaire) du mélange de poudres passe en phase liquide. Comme dans le frittage en phase solide la réduction de l'énergie inter faciale est la force motrice. La propriété de mouillage de la phase solide par la phase liquide est importante pour réaliser le frittage. La densification durant le frittage en phase liquide se déroule en 3 étapes : réarrangement, dissolution-reprécipitation et grossissement de grains. Pendant le chauffage pour atteindre la température de fusion d'un des composants, une densification en phase solide peut se produire. Elle peut mettre être conséquente pour certains systèmes. Une fois que la phase de plus bas point de fusion devient liquide, l'étape de réarrangement de grains est

activée. Ensuite il y a un ajustement de forme des grains qui conduit à une élimination de pores importante. Finalement pendant la dernière étape une croissance microstructurale est observée, au cours de laquelle la taille moyenne des grains et des pores augmente continuellement.



3. **Frittage réactif** : Ce type de frittage se réalise en provoquant une réaction chimique entre les différentes poudres d'un mélange à haute température. Il est aussi possible de produire un frittage réactif entre la poudre et un liquide ou un gaz.
4. **Frittage sous pression mécanique** : Le frittage sous contraintes est effectué quand on veut obtenir une densification plus complète ou utiliser une température plus basse. Pour appliquer la pression on peut mettre en œuvre la compaction en matrice ou la compaction isostatique. Les contraintes appliquées activent la diffusion aux contacts particuliers à des températures relativement basses par rapport au frittage conventionnel et peuvent, pour les métaux, entraîner une déformation plastique. Les dislocations ainsi créées accélèrent encore les phénomènes de diffusion.

Références

Jean Denape, **Techniques de l'ingénieur**, Traité Matériaux non métalliques - A2010 et A2011, « Céramiques à usages mécaniques et thermomécaniques » Paris, 1996

Boch P., *Propriétés et applications des céramiques*, Hermes, Paris, 2001.

Fantozzi G., Le Gallet S. et Niepce J-C., *Science et technologies céramiques*, EDP Sciences, Paris, 2011.

Haussonne J. M., Carry C., Bowen P. et Barton J., *Céramiques et verres*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 2005.

Chapitre II

LES VERRES

1. Introduction

Le verre, malgré ses multiples applications (verres photochromes, vitrocéramiques, matrice de déchets nucléaires, etc.), est encore un matériau assez mal connu, principalement du fait de son caractère désordonné, difficile à décrire. Dans ce travail, nous avons cherché à approfondir notre description structurale de l'état vitreux et à l'utiliser ensuite pour expliquer certains phénomènes macroscopiques.

Dans cette partie, on s'intéressera ainsi à la synthèse des verres : les différents procédés d'obtention des verres, la structure générale du verre, puis à l'état vitreux. Enfin, nous décrirons la classification des verres.

2. Historique

Le verre est un des plus anciens matériaux connus par l'homme. Dans les temps préhistoriques, on utilisait déjà les obsidiennes pour la confection des couteaux, pointes de flèches, etc.

Ce verre naturel est originaire des îles grecques de mélos et de Théra. Les plus anciens objets en verre, produits par l'homme, ont été découverts en Egypte. Ils remontent à environ 300 ans avant J.C. Mais vraisemblablement la manière d'obtenir le verre a été découverte auparavant en Mésopotamie environ 4500 ans avant J.C.. Il s'agissait essentiellement de verres silico-sodo-calciques, de compositions voisine des verres industriels actuels, qui étaient obtenus en fondant ensemble le sable avec des « flux » alcalins, que fournissaient des cendre des végétaux marins ou bien certains minerais, tel que le natron.

3. Définitions du verre

Le mot verre peu prendre des significations variés. Si dans le langage courant ce terme sert à désigner un matériau fragile et transparent, bien connu depuis l'antiquité, dans le langage scientifique sa portée est plus vaste mais aussi plus difficile à définir avec précision et sujette à évolution, donc pour définir un verre on a le choix entre une définition opérationnelle et une définition structurale.

3.1. Une définition opérationnelle

« *Le verre est un solide obtenu par figeage d'un liquide qui n'a pas cristallisé* ». Cette définition restreint le terme verre aux seuls produits obtenus par trempe d'un liquide.

3.2. Une définition structurale

« *Le verre est un solide non cristallin* ». Suivant cette voie, les termes : solide non cristallin, solide amorphe et verre sont synonymes. En réalité, ni l'une ni l'autre de ces définitions n'est pleinement satisfaisante. La définition structurale bien que simple en apparence est très générale. Si le verre est bien solide non cristallin, tout solide non cristallin n'est pas nécessairement un verre. C'est le cas des gels, qui peuvent parfois conduire à des verres par un traitement approprié. La définition opérationnelle est d'ailleurs de peu de secours lorsqu'on est en présence d'un échantillon dont on ignore la provenance ou le mode de préparation.

La solution de ce dilemme est possible si l'on adopte la définition structurale tout en restreignant sa portée par adjonction d'une condition sur la stabilité interne du matériau.

Les solides non cristallins obtenus par les voies indiquées ci-après contiennent tout un excédent d'énergie incorporé soit par trempe, soit par action d'un potentiel chimique, de radiation ou mécanique. Les phases solides non cristallines ayant un contenu énergétique supérieur à celui des phases cristallines parentes correspondant donc à des états métastables, ou même à des états hors équilibre de la matière. Le retour à une situation stable par cristallisation, peut cependant être plus ou moins brutal selon les cas.

Le chauffage des dépôts amorphes conduit généralement à leur cristallisation rapide ou à leur décomposition avant que le point de fusion ne soit atteint. Au contraire, ce qui caractérise les verres classiques c'est non seulement l'absence de cristallinité mais surtout leur faculté de passer progressivement et réversiblement à un état de plus en plus fluide lorsqu'on élève la température. Au cours de ce passage, on assiste à une modification des propriétés qui traduisent ce que l'on appelle la *transition vitreuse*. Ce ramollissement progressif lorsqu'on élève la température est d'ailleurs d'une extrême importance dans les applications techniques. Il constitue une des propriétés fondamentales du matériau verre, pris dans son acception habituelle.

Dans ces conditions on peut adopter la définition suivante d'un verre :

« *Le verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse* ». L'état physique correspondant est appelé état vitreux.

Cette définition n'impose aucune restriction quant à la manière dont est obtenu le matériau vitreux. D'un autre côté cependant, elle met l'accent sur un critère à la fois simple et fondamental qui permet d'écarter les matériaux non cristallins n'ayant pas un caractère de stabilité interne suffisant.

Selon Zachariasen, on définit également le verre comme un matériau inorganique non cristallin (ou amorphe) produit par fusion et qui se solidifie sans cristalliser. Ainsi, dans le modèle de Zachariasen (1932), le verre est formé par un assemblage tridimensionnel désordonné de groupements structuraux fondamentaux, semblables à ceux d'un cristal, mais dans lequel seul l'ordre à courte distance est conservé (Figure 1) ; Malgré son apparence d'éternité, le verre est une substance instable qui tend inexorablement à se cristalliser : on dit alors que le verre est métastable.

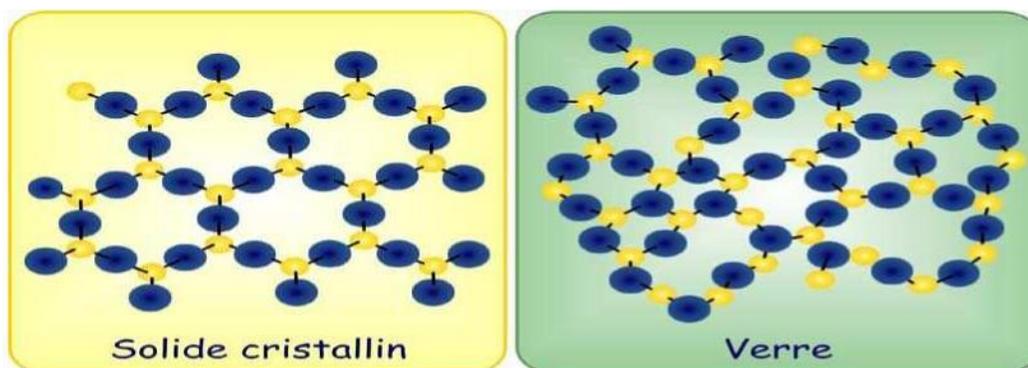


Figure 1 : Comparaison entre l'état cristallin et l'état vitreux pour un composé de type oxyde formé d'atomes d'oxygène (en bleu) et d'atomes métalliques (en jaune)

Dans l'état cristallin, l'arrangement des atomes est total. Dans le verre, si on retrouve cet arrangement pour des atomes voisins, ils le perdent à plus grande échelle. En fait, la disposition des atomes voisins est approximativement la même qu'à l'état cristallisé à courte distance. La situation change à distance plus grande où les atomes sont plus désordonnés.

En raison de leur structure amorphe, les verres produisent en diffraction des rayons X (DRX), un halo de diffusion, contrairement aux cristaux qui donnent des pics étroits et intenses (Figure 2).

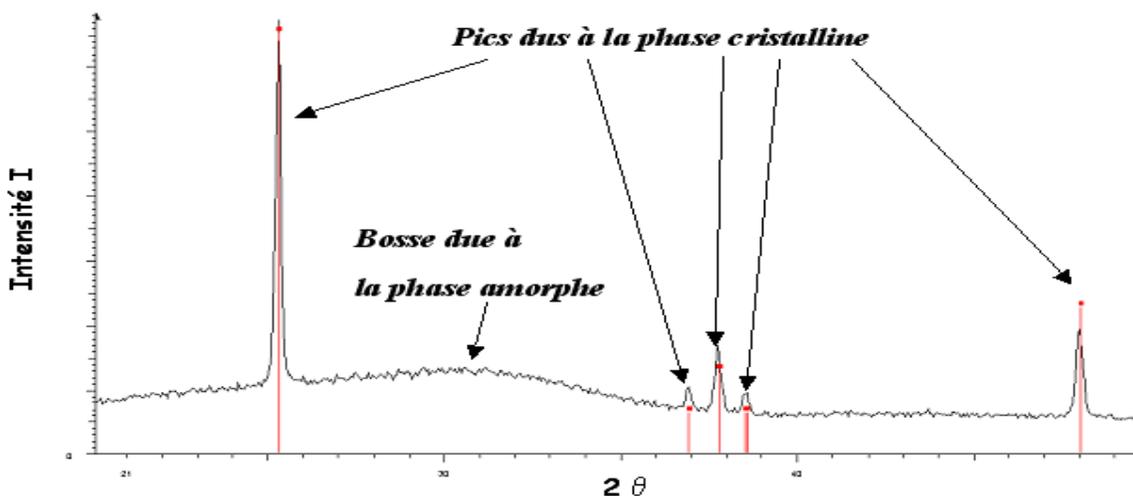


Figure 2 : Analyse DRX d'un matériau présentant une phase vitreuse et une phase cristalline

4. Principe de formation d'un verre

4.1. Genèse de l'état vitreux

La principale catégorie des verres est constituée des verres d'oxydes. Suivant leur mode de préparation classique, la première étape consiste à mélanger l'ensemble des matières premières qui constituent le « mélange vitrifiable » et à les porter à une température où elles se convertissent en un mélange liquide homogène d'oxydes fondus. Ce liquide visqueux est appelé le « précurseur » du verre. La seconde étape consiste à refroidir le liquide afin de le porter à une température telle que la viscosité convienne aux opérations de formage, en évitant toute cristallisation. Celle-ci est en effet l'ennemie du verrier : elle affecte la transparence et réduit la résistance mécanique. Elle est d'autant plus facile à éviter que la viscosité à T_L est élevée, que le refroidissement est rapide et que le liquide ne contient pas de germes de nucléation. Pratiquement, la viscosité du liquide qui alimente les dispositifs industriels de formage doit, selon le procédé, être comprise entre 100 et 1000 Pa.s. Dans le réservoir et le canal d'alimentation de ces installations les températures doivent dépasser T_L , car le liquide y est en contact avec des parois solides (céramiques ou alliages réfractaires) susceptibles de fournir des germes de nucléation. Par suite du manque d'homogénéité de la température, inévitable dans ce milieu peu conducteur de la chaleur, une marge de sécurité de 100 K environ est toujours adoptée. Ainsi, lorsque le verrier doit mettre au point un nouveau verre, une part importante de son problème consiste à trouver une composition telle que la viscosité de début de formage corresponde à une température supérieure à T_L .

4.2. La dévitrification

Au-dessous de T_L , en présence de germes de nucléation, des cristaux croissent à une vitesse qui augmente d'abord avec le degré de surfusion puis, comme la viscosité s'accroît sensiblement lorsque la température s'abaisse, la vitesse de cristallisation passe par un maximum, diminue et finit par s'annuler.

Lorsqu'on connaît les vitesses de cristallisation en fonction de la température, on peut déterminer une « vitesse critique de refroidissement » permettant d'éviter de dépasser un taux donné de cristaux.

Les verriers nomment « dévitrification », de manière d'ailleurs assez impropre, le phénomène de croissance des cristaux bien qu'il n'affecte que le liquide surfondu, non encore transformé en verre. Quoique son énergie soit supérieure à celle contenue dans au moins une phase cristalline, ce liquide est « métastable » car son énergie est minimum par rapport à celles des autres liquides de même composition et à la même température. Au-dessous d'une certaine température ou plutôt au-dessus d'une viscosité généralement comprise entre 10^5 et 10^6 Pa.s, le liquide surfondu ne cristallise plus. Il devient alors possible de déterminer expérimentalement ses propriétés, tâche qui est beaucoup moins facile dans le domaine de dévitrification.

En général, lorsqu'une propriété du liquide surfondu est étudiée en fonction de la température, on constate que les valeurs se situent dans le prolongement de celles mesurées au-dessus de T_L , qu'il s'agisse d'une propriété variant de façon quasi linéaire comme le volume, ou suivant une loi arrhenienne comme la conductivité électrique. La température de cristallisation ne se traduit donc pas par une discontinuité entre les propriétés du liquide stable et celles du liquide surfondu. Par contre, un changement de comportement d'importance capitale apparaît à plus basse température, c'est la transition vitreuse que nous avons déjà évoquée.

4.3. La transition vitreuse

Le phénomène de la transition vitreuse est bien illustré par l'évolution du volume en fonction de la température. La figure 3 montre schématiquement l'exemple d'un liquide suffisamment visqueux à T_L pour franchir cette température sans cristalliser. On voit sur cette figure que le volume au-dessous de T_L se situe d'abord dans l'extrapolation des valeurs qu'il prend au-dessus de T_L . Mais à la température T_G ou la viscosité atteint environ 10^{12} Pa.s, il y a une diminution significative de la pente de la courbe de variation qui devient proche de celle que présente le solide cristallin. En revanche à cette température T_G on n'observe pas de changement brutal du volume comme c'est le cas lorsqu'il y a passage de l'état liquide à l'état solide. Ceci montre qu'il n'y a pas de variation structurale au passage de T_G . La substance obtenue au-dessous de T_G , qui a la structure du liquide mais les propriétés du solide, est le verre. La transition vitreuse s'observe aussi en suivant les variations, en fonction de la température, de diverses propriétés comme l'indice de réfraction, l'enthalpie, la conductivité électrique : on constate systématiquement à T_G un changement de la pente de la courbe représentative de la propriété en fonction de T .

Pour bien comprendre la transition vitreuse, il faut rappeler trois notions essentielles :

- Un liquide est caractérisé par sa structure c'est-à-dire un arrangement moléculaire propre à chaque température et d'autant plus compact que la température est basse.
- Le temps de mise en équilibre de la structure d'un liquide à une température donnée, qu'on appelle « temps de relaxation » ou plus correctement « temps de retard », est proportionnel à la viscosité.
- La transition vitreuse se produit lorsque la structure n'a plus le temps de suivre la variation de température.

En première approximation on peut considérer que la transition vitreuse a lieu lorsque la viscosité est de l'ordre de 10^{12} Pa.s ce qui correspond à un temps de relaxation structurale de l'ordre de 103 s. Mais la notion de temps de relaxation implique que T_G doit s'abaisser lorsque la vitesse de refroidissement diminue. En effet, un examen plus attentif montre que la transition vitreuse se produit à une viscosité d'autant plus élevée, c'est-à-dire à une température d'autant plus basse, que le refroidissement (ou le chauffage) est lent. Par conséquent la transition vitreuse pour un liquide donne, contrairement à un véritable changement d'état, ne se produit pas à une température immuable, mais varie selon la vitesse de refroidissement (ou de chauffage) dans un domaine de température qu'on appelle l'« intervalle de la transition vitreuse » ou « domaine de transition ». Le liquide surfondu est en équilibre à chaque température. Dans l'intervalle de la transition vitreuse, on l'appelle d'ailleurs « le liquide d'équilibre » ; ses propriétés sont indépendantes de son passe thermique. En revanche un verre est, au point de vue thermodynamique, un système hors-équilibre ; ses propriétés dépendent, quoique marginalement, de son passe thermique.

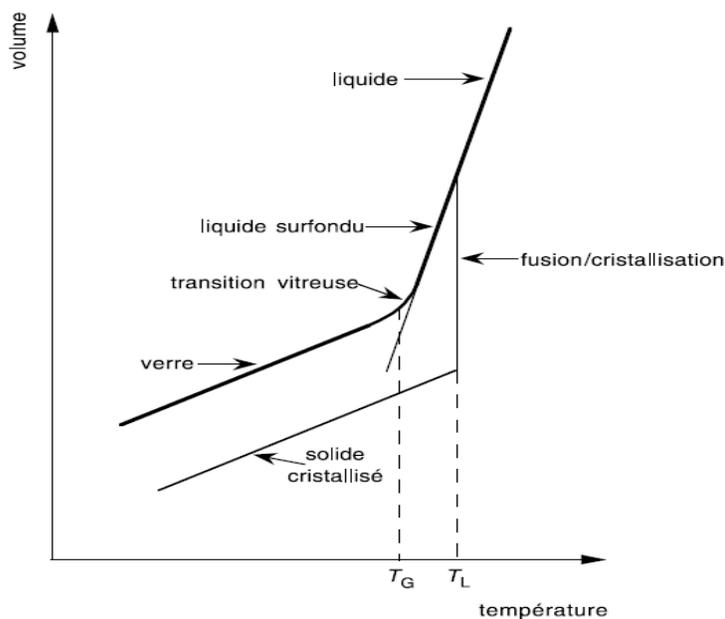


Fig. 3. Genèse de l'état vitreux.

5. Élaboration du verre

L'élaboration est l'ensemble des opérations au cours desquelles le mélange vitrifiable des matières premières est transformé en une masse liquide homogène de viscosité convenable pour être ensuite mise en forme.

Les caractéristiques d'une matière première verrière contiennent obligatoirement des spécifications techniques. Il s'agit essentiellement des niveaux de la granulométrie, de l'humidité et du seuil des impuretés, surtout l'oxyde de fer, responsable de la coloration verte. Le verre flottage standard contient près de 0,1 % de Fe_2O_3 , le verre de flaconnage 5 fois moins et certains verres de couleur 5 fois plus. L'alumine est un constituant mineur du verre sodocalcique dont elle améliore la résistance hydrolytique, lorsque sa teneur est au moins de 0,6 %. Pour les verres exempts d'alcalins, il faut utiliser des kaolins qui sont des silicates d'alumine hydratés. D'autres constituants mineurs ont un rôle particulier. Il s'agit des éléments utiles pour la fusion, l'affinage et la coloration.

Chaque usine sélectionne elle-même ses matières premières afin de produire le verre de qualité voulue au meilleur prix de revient. La composition du mélange vitrifiable et donc celle du verre varient ainsi légèrement d'une usine à l'autre. Mais les propriétés exigées du verre sont préservées car on fait en sorte que les effets des écarts de composition sur ces propriétés se compensent.

❖ Le calcin

Le calcin est du verre de récupération qu'on emploie comme matière première. Le calcin ménager résultant de la collecte des emballages auprès des particuliers est devenu la matière première la plus importante en volume devant le sable et la seconde en coût derrière le carbonate de sodium. En 2003, on a recyclé 58 % du verre d'emballage en France et 88 % en Allemagne où le tri du calcin par couleur permet de l'utiliser pour la fabrication du verre blanc. On emploie le calcin ménager pour deux raisons. D'une part, face à la concurrence de la canette métallique ou de la bouteille plastique, il est vital de valoriser l'aspect recyclable et non polluant des produits verriers en préservant les réserves de matières premières et les paysages naturels. D'autre part, la fusion du calcin consomme moins d'énergie que le mélange vitrifiable.

La pollution du calcin est un sérieux problème. Les fragments de porcelaine ne fondent pas. Les composés organiques, réducteurs, influent sur la couleur du verre. L'accumulation de plomb peut percer la sole du four. L'aluminium, en réduisant la silice, forme des microbilles de silicium qui fragilisent les bouteilles. Le tri automatique, optique pour les infusibles, par soufflage pour les corps organiques et magnétique pour les métaux, tend à se développer. Après traitement, le calcin revient deux fois plus cher que le mélange vitrifiable.

A partir des analyses des matières premières, leurs teneurs dans le mélange vitrifiable sont calculées par l'usine à l'aide d'un tableur. Le mélange s'effectue en présence d'humidité pour réduire les risques de ségrégation avant l'enfournement. Pour bien contrôler l'humidité du mélange, sa température est maintenue au-dessus de 36 °C. À partir de cette température le carbonate anhydre absorbe 3 % d'eau pour former le monohydrate qui est stable jusqu'à 104 °C. Si l'on veut une humidité de 1 % on introduit donc au total 4 % d'eau. Un analyseur infrarouge, placé au-dessus du convoyeur à bande qui transporte les matières premières, mesure en continu l'humidité de celles-ci sur les lignes modernes verrières.

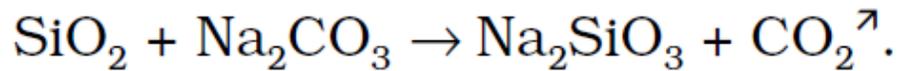
Du fait de l'évaporation de l'eau et de la décomposition des carbonates, le rapport entre la masse du verre produit et la masse du mélange vitrifiable est de l'ordre de 80 %.

5.1. Les étapes de l'élaboration du verre

On distingue traditionnellement trois étapes dans le processus d'élaboration du verre : la fusion, l'homogénéisation et l'affinage, et le conditionnement thermique.

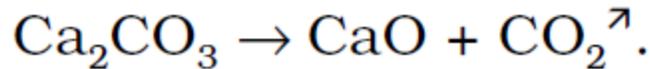
5.1.1. La fusion

Au cours de la fusion, le mélange vitrifiable est transformé en une masse liquide dans laquelle se dissolvent même les particules les moins miscibles, c'est-à-dire les plus riches en SiO_2 et pauvres en Na_2O . Le carbonate de sodium fond, lorsqu'il est seul, à $850\text{ }^\circ\text{C}$. Mais des $775\text{ }^\circ\text{C}$, il commence à réagir avec les grains de sable :



Chaque grain de sable dégage des bulles de dioxyde de carbone dans un liquide qui devient de plus en plus visqueux à mesure que le carbonate se transforme en silicate.

Quant aux grains de calcaire, ils ne fondent pas mais perdent leur CO_2 en se transformant en chaux :



La dolomie se décompose de manière analogue, puis CaO et MgO se dissolvent dans la phase liquide dont la composition devient très proche de la composition finale. On considère que la fusion est achevée lorsqu'il n'y a plus de particules solides dans le liquide qui est devenu très visqueux et rempli de bulles d'air et de gaz provenant de la décomposition des carbonates et de l'évaporation de l'eau. On appelle chaleur de fusion, la chaleur à fournir pour obtenir un kilogramme de verre à partir du mélange vitrifiable. C'est la somme de trois Composantes : la chaleur de réaction et les chaleurs sensibles du verre et du gaz jusqu'à la température de fusion. Pour la composition sodocalcique, elle vaut environ $0,73\text{ kWh.kg}^{-1}$.

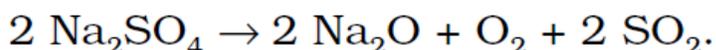
5.1.2. L'affinage et l'homogénéisation

L'affinage est l'étape au cours de laquelle disparaissent les bulles de gaz contenues dans la fonte. La vitesse ascensionnelle v d'une bulle de gaz de rayon r dans un liquide de viscosité η vaut :

$$v = \frac{r^2 \rho g}{3\eta} \quad (1)$$

Où ρ est la masse volumique du liquide et g l'accélération de la pesanteur.

A 1450 °C, la viscosité du bain est environ 10 Pa.s. L'application de l'équation (1) à une bulle de 0,1 mm de diamètre montre qu'il lui faut environ 140 heures pour s'élever d'un mètre dans le bain. Heureusement, il existe des « affinant », c'est-à-dire des substances en faible concentration qui, en se décomposant à la température de fusion du bain, fournissent des gaz qui font gonfler les bulles et accélèrent ainsi leur montée. En réalité, les microbulles initiales servent de points de nucléation pour la décomposition de l'affinant. Quand il n'y a plus de microbulles l'affinage est terminé et la décomposition de l'affinant s'arrête aussi. Dans le cas d'un verre sodocalcique, l'affinant est à peu près systématiquement un sulfate (de sodium ou de calcium). Sa décomposition peut s'écrire :



Le gonflage des bulles se fait donc avec un mélange de SO_2 et O_2 , mais il y a souvent fixation de l'oxygène par les espèces réductrices que peut contenir la fonte. En outre, le sulfate a un effet accélérateur sur la phase de fusion. Lorsqu'il est liquide, il est peu miscible au verre fondu. Il se concentre aux interfaces entre le verre et les particules solides ou entre le verre et les gaz. Il joue ainsi le rôle d'un agent tensioactif. En favorisant le contact des grains avec le liquide, il rend plus rapide leur digestion.

Le verre élaboré sans précautions à l'aspect de l'eau dans laquelle on vient de verser un filet de sirop concentré. L'hétérogénéité chimique, visible par le gradient d'indice de réfraction, est de faible amplitude mais peut, néanmoins, être rédhibitoire pour les produits transparents. Lorsque le verre était élaboré en pot, un procédé d'homogénéisation traditionnelle était le « maclage » qui consistait après la fusion à enfoncez à l'aide d'un tringle de fer un morceau de bois vert saturé d'eau ou une grosse pomme de terre. La fonte était ainsi brassée par l'agitation de grosses bulles de vapeur d'eau. Lorsqu'on voulait obtenir un verre de qualité optique on résolvait le problème d'homogénéité par un long brassage du liquide après l'affinage à l'aide d'un doigt de réfractaire appelé « guinand » du nom de son inventeur.

Le maclage et le guinandage sont réapparus, adaptés, dans les procédés d'élaboration du verre en continu.

5.1.3. Le conditionnement thermique

Au début de l'opération de mise en forme, la viscosité du liquide doit être au moins dix fois plus élevée que pendant l'affinage. Il faut donc obligatoirement abaisser la température du verre. En pratique, on le laisse se refroidir et, pour éviter les forts gradients de viscosité, on fait en sorte que ce refroidissement soit très lent. Autrefois on laissait le pot contenant le verre dans le four que l'on cessait d'alimenter en combustible. Cette phase de l'élaboration était appelée la « braise », expression qui est restée synonyme de conditionnement thermique.

5.2. Les fours

Le four est une enceinte chauffée où s'opère la transformation du mélange vitrifiable en verre.

5.2.1. Le four à pot

Pendant des siècles le four a conserve des caractéristiques permanentes. Il est constitué de briques, généralement circulaire et surmonte d'un voute hémisphérique. Le pot, ou creuset, est le plus souvent cylindrique. Sa capacité peut varier de quelques litres à mille litres. Il est réalisé par les verriers en argile alumineuse. Sa fabrication demande plusieurs jours. On le laisse sécher plusieurs mois puis on lui fait subir une « cuisson », c'est-à-dire un traitement thermique très progressif dans un petit four qu'on appelle « arche », avant de l'introduire dans le four de fusion où il est placé au dessus du foyer sur une dalle. Des évidements dans la dalle permettent aux flammes d'entourer le pot sans le frapper directement. Dans la paroi du four, des orifices appelés « ouvreaux » permettent d'y enfourner la composition, d'y « cueillir » le verre fondu et aussi d'évacuer les fumées. Tout en montant en température, on procède au remplissage du pot par charges successives, d'abord avec du calcin puis avec le mélange. Celui-ci fond lentement à la fois à sa surface supérieure sous l'action des flammes et à sa surface inférieure au contact du verre fondu.

La durée d'un cycle de travail : enfournement, affinage, braise, cueillage du verre, est de l'ordre de 24 h.

De nos jours, la fusion en pot n'est utilisée que lorsqu'on n'a besoin que d'une quantité de verre limitée : pour la verrerie d'art, pour le flaconnage de luxe ainsi que pour la production de « verre antique » par soufflage de manchon.

5.2.2. Les fours électriques

Les verres sont des substances isolantes à la température ambiante, deviennent conducteurs à haute température. On peut donc envisager d'utiliser l'effet Joule au sein même des fontes de verre pour les chauffer. Les fours verriers électriques sont des fours à bassin. Le courant est introduit dans le bain par un jeu d'électrodes de molybdène, métal qui peut supporter des températures de 1700 °C. Dans une réalisation classique, les électrodes traversent la sole et sont disposées verticalement. Le verre fondu, soutire par une gorge, arrive dans un second compartiment où s'effectue l'affinage puis le conditionnement thermique. Le bain est recouvert uniformément d'une couche de matières premières de 10 à 40 cm d'épaisseur au-dessous de laquelle ont lieu les réactions chimiques. La puissance dissipée autour d'une électrode engendre des courants ascendants très intenses qui apportent à la frontière entre la fonte et le mélange vitrifiable les calories nécessaires à la fusion. La couche de matières premières constitue une excellente couverture isolante au plan thermique et permet de se passer, en régime de croisière, du chauffage de la voute par des flammes. Le four électrique est ainsi souvent appelé « four à voute froide ». Toutefois, malgré les basses températures au-dessus de la couche de composition, la plupart des fours électriques sont équipés d'une voute réfractaire car l'échauffement initial de la cuve et la fusion du premier bain de verre sont effectués à l'aide de brûleurs. L'introduction directe de l'énergie à la masse du verre assure un excellent rendement énergétique (environ 1 kWh par kg de verre). C'est mieux que les fours à flammes. Cependant ce type de four est pénalisé par le coût de l'énergie électrique. En outre, si l'on fait le bilan de la consommation énergétique au plan national, il est plus rentable, pour élaborer du verre ordinaire, de brûler du gaz dans un bon four à régénérateurs que dans la chaudière d'une centrale électrique qui ne transforme que 30 % de la chaleur en puissance utile.

L'absence de flammes a pour conséquence un très faible taux de pollution en NO_x et SO_x. La couverture de composition, qui reste perméable au CO₂ dégage à l'interface, piège par condensation ou par réaction chimique les vapeurs parfois toxiques émises par le verre fondu. C'est la raison pour laquelle la fusion électrique est appliquée à l'élaboration du verre opale au fluor et du cristal au plomb. Un défaut du four électrique est sa vie brève due aux températures élevées dans la sole et dans la gorge. Il est possible que le remplacement des électrodes de sole par des électrodes plongeantes contribue à résoudre ce problème, car cette disposition, outre qu'elle permet un contrôle plus aisé de l'état d'usure des électrodes, entraîne une dissipation de l'énergie plus proche de l'interface de fusion.

On peut citer d'autres types de fours :

- *Le four Siemens*
- *Les fours à brûleurs transversaux*
- *Les fours à boucle*
- *Les fours à récupération*
- *Les fours à bassin journalier*
- *Les fours à oxygène*

5.3. La mise en forme du verre

Depuis la première élaboration du verre, l'histoire de sa mise en forme se présente comme une succession de procédés par lesquels on s'accommode de la grande variation de la viscosité avec la température.

a) Le formage industriel du verre creux

Dans le langage de la technologie verrière, on appelle « verre creux » l'ensemble des objets en verre fabriqués unitairement à partir du bain ou sont fondues les matières premières. Il s'agit d'articles de forme plus ou moins évasée utilisés généralement comme récipients ou comme enveloppes.

De nos jours de nombreux procédés de mise en forme sont appliqués dans l'industrie du verre creux. Ils présentent plusieurs caractéristiques communes :

- Ils doivent être pourvus d'un dispositif qui délivre, à la cadence choisie, une paraison homogène, de température et de masse constantes. Cette condition est la plupart du temps remplie par l'emploi d'un poinçon mobile du type Peiler.
- Après l'opération de formage, l'objet doit pouvoir conserver sa forme malgré des manipulations extérieures. Cela signifie que le verre doit abandonner environ 500 °C entre le moment où la paraison quitte le bain et l'instant où l'objet est extrait du moule. C'est la raison pour laquelle les moules sont toujours réalisés dans une substance conductrice : fonte, acier inoxydable ou alliage nickel-chrome ou bronze d'aluminium. Ils comportent souvent des ailettes pour faciliter un refroidissement par un soufflage d'air sur la surface extérieure. Parfois aussi ils sont percés de canaux verticaux par ou circule de l'air.
- Puisque la surface externe de l'objet en verre sera en grande partie la reproduction de la surface interne du moule, celle-ci doit être soigneusement polie. En outre, pour faciliter le

mouvement de la paraison et éviter le collage au démoulage, on dépose souvent une couche d'une substance améliorant le coefficient de glissement comme par exemple du noir de carbone obtenu par pyrolyse ou craquage d'un composé carbone comme l'acétylène. Lorsque le moule est en deux parties, on profite des instants d'ouverture de ce moule pour déposer une couche lubrifiante renouvelable, sans interrompre la machine. Lorsque le moule est monolithique, le revêtement doit être permanent et est appliqué avant montage. Pour assurer la répartition convenable du verre à l'intérieur du moule, diverses techniques sont mises en œuvre, parfois seules, parfois en combinaisons : pressage, centrifugation, soufflage, étirage par gravité (Tab. 1).

Tableau 1. Procédés de mise en forme du verre creux.

Procédé	Catégories d'articles
Pressé	Verrerie culinaire et de table Face avant d'ampoules de télévision Pots de forme simple Isolateurs Briques et pavés Glaces et lentilles de phares
Centrifugé	Assiettes polies au feu Cônes de tubes cathodiques Radômes
Soufflé-soufflé	Bouteilles, flacons
Pressé-soufflé	Pots et bocaux Gobeletterie Bouteilles allégées
Pressé-soufflé-tourné	Gobeletterie Pots Verrerie de laboratoire
Conformé-soufflé-tourné	Ampoules électriques

b) Le formage industriel du verre plat

La mécanisation du formage du verre plat s'est, comme celle du verre creux, effectuée progressivement. Une première étape fut franchie lorsque le soufflage mécanique se substitua au soufflage humain pour former des manchons.

Plusieurs procédés d'étirage continu du verre plat sont élaborés.

- **Le procédé Fourcault**

L'étirage d'un ruban de verre par immersion et extraction d'un peigne métallique vertical est simple dans son principe mais présente l'inconvénient que sous l'action de la tension superficielle le ruban vertical a tendance à se rétrécir et de plus son « pied » n'est pas suffisamment stable. Le procédé Fourcault qui fut exploité à partir de 1913 résolvait ces deux problèmes par l'emploi de la débiteuse et de refroidisseurs (Fig.4).

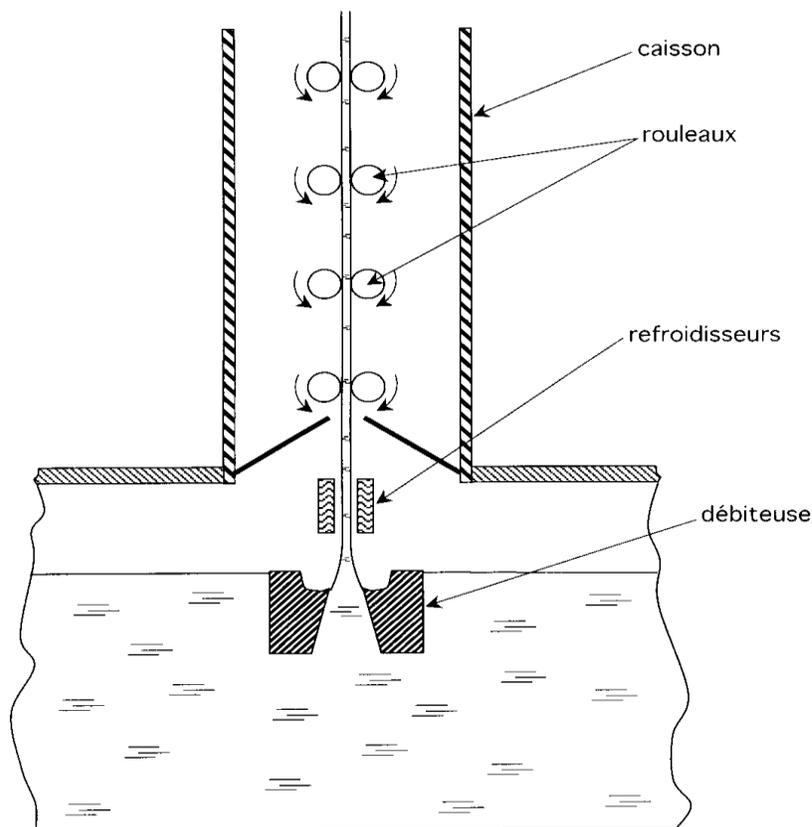


Fig. 4 Schéma de fonctionnement du procédé Fourcault.

La débiteuse est une pièce de réfractaire de 3 m de longueur qui a la forme d'une auge dont le fond comporte une fente longitudinale. Des tiges métalliques verticales permettent de régler l'enfoncement de cette pièce dans le bain. Sous l'action de la pression hydrostatique, le verre jaillit par la fente de la débiteuse, ce qui définit la position du pied de feuille.

Les refroidisseurs sont des boîtes métalliques ou circule de l'eau et qui sont situées au-dessus de la lèvre de la débiteuse. Ils recueillent le rayonnement émis par les surfaces de la feuille ce qui les refroidit fortement. Ces surfaces sont ainsi figées, ce qui empêche la striction. Au-dessus des refroidisseurs, des rouleaux métalliques entraînent verticalement la feuille dans un puits d'étirage d'une hauteur de 7 m environ. Dans la partie supérieure du puits la feuille est découpée en plateaux. Les largeurs de la feuille sont comprises entre 2 m et 2,5 m et les épaisseurs entre 0,5 et 10 mm. La vitesse d'étirage en 2 mm est d'environ 90 m/h.

- **Le procédé Pittsburgh**

Les feuilles de verre produites par le procédé Fourcault présentaient parfois des défauts de surface dus au contact de la débiteuse. Le procédé développé à partir de 1925 par la société PPG évite cet inconvénient en utilisant, pour stabiliser la feuille, à la place de la débiteuse, une « barre d'étirage » (*draw bar*), pièce rectangulaire en réfractaire possédant une nervure longitudinale et immergée sous environ 10 cm de verre (Fig. 5). Des améliorations successives ont permis de produire par ce procédé du verre de bonne qualité pour le vitrage, en largeur de 4 m. La vitesse d'étirage en 2 mm était de 150 m/h.

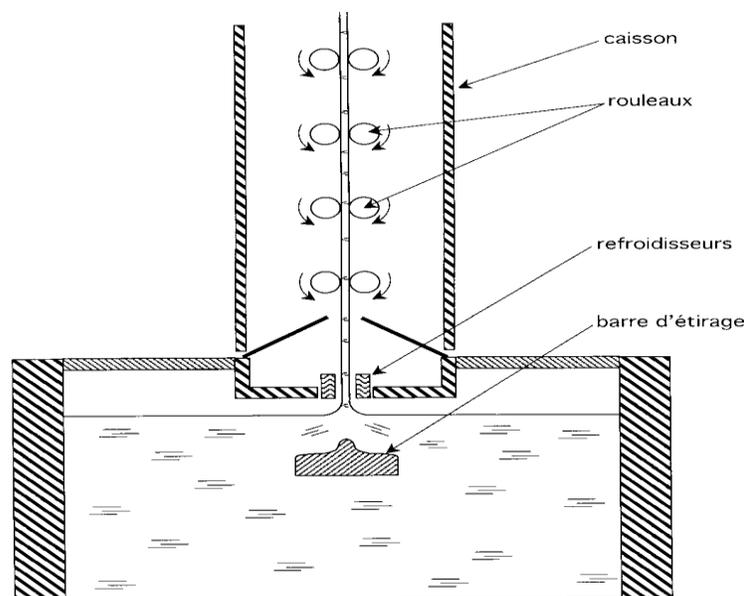


Fig. 5 Schéma de fonctionnement du procédé Pittsburgh.

5.4 Fabrication des fibres de verre

Le verre peut servir à la fabrication des fibres. On distingue deux catégories essentielles: les fibres textiles (fil continu) et les fibres pour isolation (fibres courtes enchevêtrées).

Il existe trois principes de fabrication: l'étirage mécanique, l'étirage centrifuge et l'étirage par fluide. Certains de ces principes peuvent être combinés.

a) *Etirage mécanique* (Fig. 6).

Le procédé Gossler (1920) comporte un four chauffé électriquement dont le fond est percé de petits orifices. Le verre sortant de ces orifices est étiré en fibres qui s'enroulent sur un tambour mis en rotation rapide (Fig. 6.a). Ce procédé donne des fibres longues de 14-25 μ de diamètre, avec des vitesses d'étirage de 12 à 20m/s, utilisables sous forme de voiles ou matelas pour isolation thermique et phonique.

Ce procédé a été amélioré aux Etats-Unis (Owens-Corning), en utilisant une filière chauffante en platine percée de 100-400 trous.

Les fibres obtenues sont beaucoup plus fines (3-10 μ). Elles sont réunies en un fil et enroulées sur un tambour tournant à plusieurs milliers de tours par minute. Avant bobinage, les fibres élémentaires sont ensimées, c'est-à-dire collées entre elles par adjonction de produit plastique. Les fibres ont une qualité requise pour le textile.

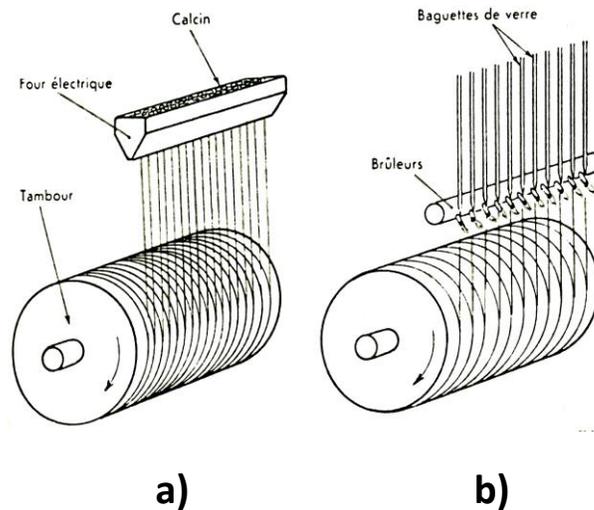


Fig. 6 Etirage des fibres de verre

a) Procédé Gossler: b) Procédé Sculler

Une autre variante (Schuller (1938)), consiste à étirer les fibres en partant d'une rangée de baguettes de verre chauffées à une extrémité par une série de brûleurs (Fig. II-13b).

Dans tous ces procédés, on utilise un verre spécial (verre E) pauvre en alcalis pour éliminer l'agression par l'humidité.

Le verre doit être parfaitement affiné. Les filières sont alimentées en verre froid préformé sous forme de billes.

b) Etirage centrifuge

Les procédés de centrifugation sont basés sur le même principe que les appareils servant à fabriquer la «barbe à papa» en sucre.

Ces procédés expérimentés depuis 1942 par la compagnie de Saint Gobain pour la production de fibres courtes en vrac (laine de verre) utilisés dans l'isolation (diamètre 10 à 12m).

Dans le procédé Hager (1931) un filet de verre fondu tombe sur un disque en réfractaire tournant à grande vitesse (3000 à 4000T/min) et chauffé à sa périphérie par des flammes. La force centrifuge provoque l'étirage sous forme

de fibres de diamètre voisin de 25m .

Pour accroître la stabilité des débits, on utilise des corps métalliques creux portant à leur périphérie de nombreux trous, une couronne de brûleurs entoure la périphérie du centrifugeur.

c) Etirage par fluide (Fig. 7)

La méthode consiste à faire éclater les filets de verre; on provoque le réétirage par des jets de gaz à grande vitesse.

Dans le procédé Owens-Corning, des fibres primaires de gros diamètre qui sortent des filières sont attaquées par des jets de gaz très chauds et des flammes provenant d'un brûleur à chambre de combustion interne. Le produit de haute qualité est composé de fibres de diamètres 0,05-5m: fibres dites «superfines».

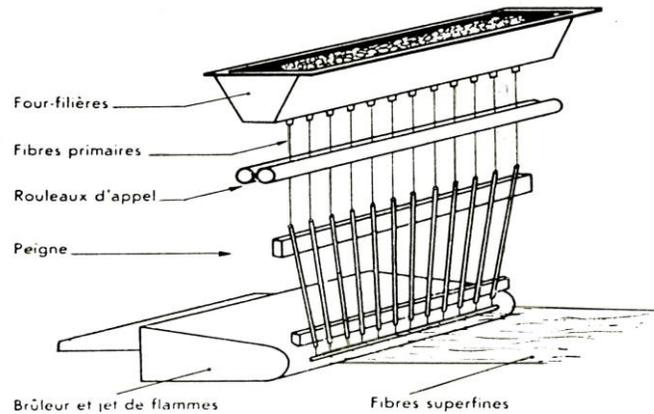


Fig. 7. Etirage par fluide

d) Procédé mixte (Fig. 8)

Dans le procédé «TEL» mis au point par la compagnie de Saint-Gobain en 1954, le principe de centrifugation est combiné avec celui de l'étirage par fluide: le corps du centrifugeur en platine tourne à 3000 T/min. Les gaz chauds issus des brûleurs réétirent les fibres éjectées par les trous.

Ce procédé, de grande souplesse, permet de fabriquer des fibres en vrac, de 1 à 6m de diamètre, convenant pour l'isolation thermique et phonique.

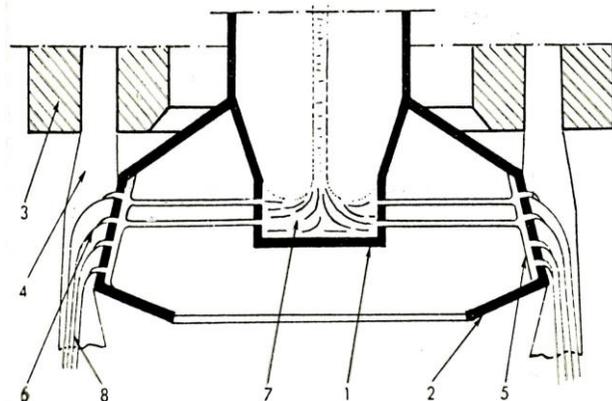


Fig. 8. Procédé TEL (Saint-Gobain)

- 1) Organe de distribution du verre sur la bande perforée, 2) Organe de formation des filets primaires, 3) Brûleur spécial à fente annulaire, 4) lame de gaz brûlés issus de 3, 5) Couche d'alimentation de la bande perforée, 6) Zone d'étirage, 7) Verre, 8) Fibres

5.4.1. Fabrication des fibres optiques

Une fibre optique est un milieu de propagation permettant d'utiliser la lumière comme support de transmission. L'utilisation des fibres optiques est de plus en plus importante dans divers domaines d'application:

- médecine: endoscopie (exploration fonctionnelle, chirurgie).
- Télécommunications.

Leur développement est lié à leur utilisation dans les systèmes de télécommunication: dans la fibre, la lumière permet de véhiculer l'information, sa fréquence élevée permet de transporter des quantités considérables d'information.

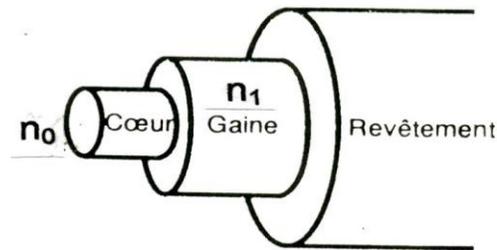


Fig.9. Schéma d'une fibre optique

La fibre optique est constituée d'un milieu de propagation d'indice n_0 qui constitue le **coeur** entouré d'un milieu d'indice n_1 ($n_1 < n_0$): la **gaine** (Fig.II-16). La gaine permet de guider la lumière pour se propager le long du coeur.

* *Fibres gainées et optique de fibres*

Pour fabriquer une fibre gainée, on peut partir d'une baguette de verre d'indice n_0 insérée dans un tube de verre d'indice $n_1 < n_0$ et étirer l'ensemble dans un four spécial (Fig.10.a).

Un autre procédé consiste à étirer la fibre à partir de deux creusets concentriques, le creuset intérieur contenant le verre de coeur et le creuset extérieur le verre de gaine (Fig.10.b).

Les creusets sont chauffés électriquement et la fibre coaxiale étirée par l'orifice de fibrage. Ce procédé présente par rapport au précédent l'avantage de ne pas limiter la longueur de la fibre réalisable.

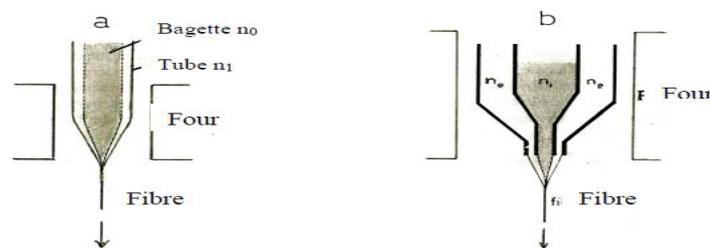


Fig. 10. Etirage des fibres optiques

- a) à partir d'une baguette composite b) à partir de creusets concentriques

Pour réaliser une optique de fibres souple les fibres sont soigneusement disposées en rangées parallèles et leurs extrémités immobilisées avec une résine, les faces transversales sont ensuite polies (Fig.11).

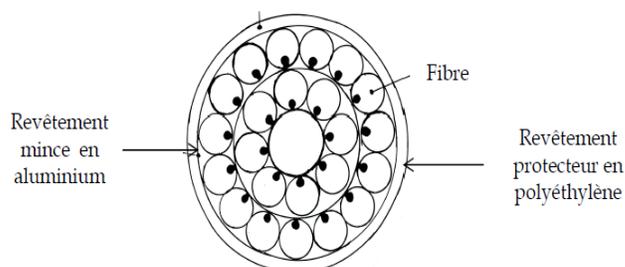


Fig. 11. Coupe schématique d'un câble de fibres optiques

De tels conducteurs sont utilisés en médecine (endoscopie) ou plus généralement pour la transmission des images d'objets difficilement accessibles.

Pour obtenir des conducteurs rigides utilisés sous forme de plaques on commence par étirer simultanément des faisceaux de baguettes-tubes: les fibres multiples obtenues sont ensuite rangées parallèlement et réétirées; l'opération est répétée jusqu'à réduction du diamètre des fibres désirée. (Fig. 12).

Ces conducteurs permettent le transport d'images plus étendues et sont utilisés en photo électronique pour transférer par exemple l'image produite sur une couche fluorescente à un récepteur photoélectrique ou à un film.

Ils permettent de transférer sur un plan l'image courbe donnée par un dispositif d'optique. Les faisceaux coniques permettent des effets de changement de géométrie (amplification ou réduction).

Ils peuvent être également utilisés pour construire des anamorphoseurs transférant par exemple l'image d'une source circulaire sur la fente rectiligne d'un spectrographe.

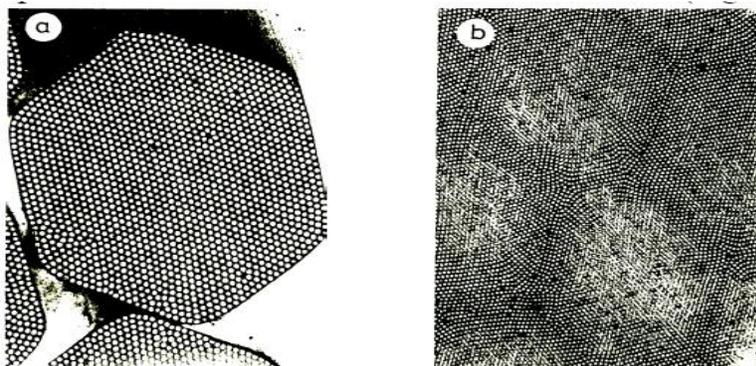


Fig. 12. Optique des fibres

a) section droite d'une fibre multiple obtenue par étirage simultané

b) section droite d'un conducteur obtenu par frittage des fibres précédentes

* *Conducteurs photoniques*

La silice est reconnue pratiquement sans rivale en tant que matériau constitutif des fibres optiques.

Pour modifier légèrement son indice de façon à fournir les verres utilisables respectivement pour le coeur et la gaine on peut associer un coeur en SiO₂ pure ou pratiquement pure à une gaine en verre SiO₂-B₂O₃ dont l'indice peut être réglé de façon à être très légèrement inférieur à celui de SiO₂.

Une autre possibilité consiste à élever l'indice du coeur en utilisant par exemple des verres SiO₂-GeO₂-B₂O₃ pour le coeur et SiO₂-B₂O₃ pour la gaine.

L'adjonction de P₂O₅ permet de minimiser les effets de dispersion d'indice.

Le problème de production de verres hyper purs, de qualité requise pour les conducteurs photoniques a trouvé des solutions basées sur l'oxydation de composés halogénés en phase vapeur, ce qui conduit à des dépôts vitreux ou «préformes» qui sont utilisés pour l'étirage des fibres.

On utilise les composés SiCl₄, GeCl₄, BCl₃ (ou BBr₃) et POCl₃ entraînés par un courant d'oxygène vers un chalumeau (1300–1400°C) où ont lieu les réactions d'oxydation:

$\text{SiCl}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{Cl}_2$; $\text{GeCl}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{GeO}_2 + 2\text{Cl}_2$; $2\text{BCl}_3 + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{Cl}_2$ ce qui donne des dépôts d'oxydes sous forme de particules vitreuses («soot») qui forment en s'agglomérant un solide poreux à grande surface spécifique (20m²/g).

Ce dépôt est ensuite transformé en verre compact par frittage dans un four vers 1400-1600°C (selon la composition), dans une atmosphère d'hélium. Cette «ébauche» est ensuite étirée sous forme de fibre.

Il existe plusieurs variantes des procédés de dépôt:

a) Procédé « OVPO » (outside vapour phase oxidation): Dépôts extérieurs

Le dépôt s'effectue en dirigeant les produits d'oxydation sur une baguette tournante où ils se déposent sous une forme semi-frittée en couches concentriques. Le profil d'indice désiré est obtenu en variant la composition.

La baguette est ensuite réétirée et frittée pour donner une préforme de verre homogène. Le canal central disparaît au cours de l'étirage.

On distingue le procédé OVPO latéral (Fig. 13.a) et le procédé axial (Fig. 13.b) capable de fournir des ébauches de longueur illimitée:

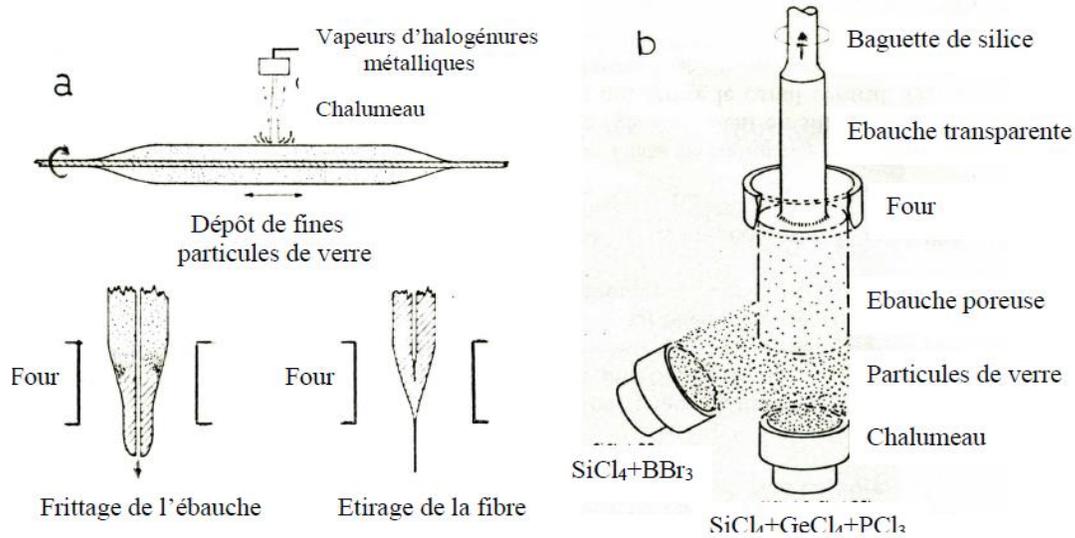


Fig.13. Fabrication des conducteurs optiques. Procédé «OVPO»:

a) latéral, b) axial

b) Procédé «IVPO» (inside vapour phase oxidation): Dépôts intérieurs

Dans cette technique le dépôt s'effectue à l'intérieur d'un tube (généralement en silice vitreuse) (Fig.14.). L'ensemble est ensuite fritté et étiré, ce qui ferme le canal.

L'avantage de ces procédés est le haut degré de pureté possible (absence d'hydroxyles OH-). Pour assurer une qualité élevée du verre de gaine le tube lui même peut être formé par un procédé OVPO.

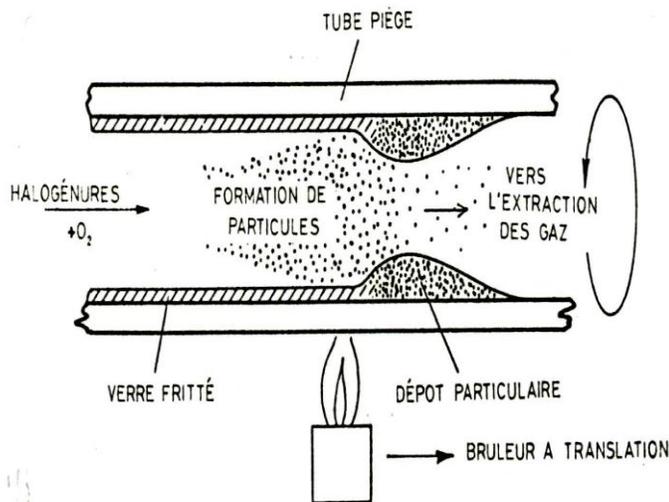


Fig. 14. Fabrication des conducteurs optiques. Procédé «IVPO»

6. Structure du verre

6.1. Critères de Zachariasen

La différence d'énergie entre un verre et un cristal de même composition étant très faible, Zachariasen a émis l'hypothèse qu'il existait les mêmes liaisons ou les mêmes motifs structuraux dans les deux matériaux: ce sont les tétraèdres de SiO_4 dans un verre de silicate. Cependant, la disposition de ces tétraèdres dans l'espace est très différente d'un matériau à l'autre. Dans un cristal, ils sont ordonnés régulièrement, mais dans un verre, ils forment un réseau désordonné (figure 15).

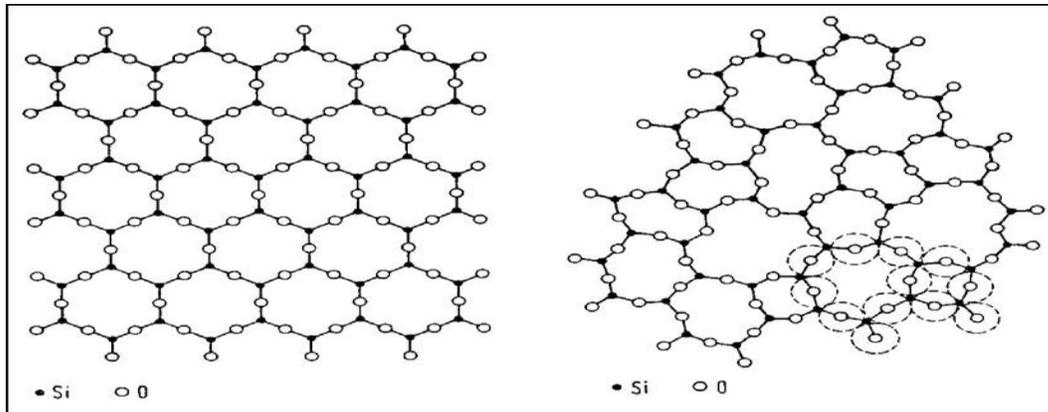


Figure 15. Représentations planes d'un réseau ordonné de SiO_2 (à gauche) et d'un réseau désordonné de SiO_2 (à droite). Les pointillés sont des espaces occupés par les oxygènes

Il est cependant admis qu'il existe un ordre à courte distance dans les verres allant de 3 à 10 nm (Zarzycki, 1982), mais ces dimensions sont inférieures aux longueurs d'ondes lumineuses du visible. Partant du constat que le critère de Goldschmitt (1926) portant sur les rapports ioniques entre le cation et l'oxygène n'était pas suffisant pour expliquer la vitrification de certains oxydes (BeO par exemple), Zachariasen a énoncé les règles de formation vitreuse en partant d'un raisonnement empirique. Ces règles sont les suivantes pour un oxyde A_mO_n :

1-Le nombre d'oxygènes autour de l'atome A, soit sa coordinence, se doit d'être faible (3 ou 4) formant ainsi des triangles ou des tétraèdres. Ce critère se rapproche du critère de Goldschmidt, énoncé en 1926, se rapportant aux valeurs prises par le rapport des rayons ioniques des cations et de l'oxygène.

2-Aucun oxygène ne doit être lié à plus de deux cations A

3-Les polyèdres peuvent avoir des sommets communs mais pas d'arêtes ni de faces communes

4- Au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres.

Pour les verres plus complexes, la condition de vitrification est, selon ce modèle, de comporter suffisamment de formateurs de réseau vitreux. La notion de formateur et de modificateurs repose sur le rôle que le cation joue dans la structure. Les modificateurs comme Na par exemple rompent les liaisons Si-O-Si, comme le montre la figure 16.

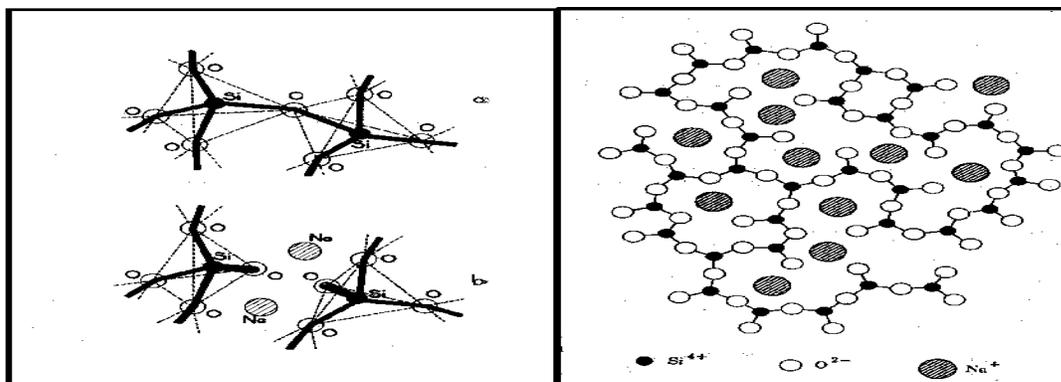


Figure 16. (a) Rupture d'une liaison Si-O-Si par le sodium (b) Modèle du réseau continu désordonné de Zachariasen-Warren

Les termes formateurs et modificateurs ont été proposés par Zachariasen dans les années 30.

- Les formateurs de réseau sont des éléments qui peuvent à eux seuls former un verre. Dans le cas de la silice par exemple, ce sont des éléments fortement chargés, qui forment des liaisons covalentes rigides avec les oxygènes pour donner des polyèdres de faible coordinence. Les oxydes formateurs les plus courants sont SiO₂, B₂O₃, GeO₂, P₂O₅.
- Les modificateurs de réseau : ce sont des éléments de plus grandes tailles, avec une charge faible, formant des polyèdres de grande coordinence. Ils s'incorporent dans le réseau soit en compensateurs de charge (en s'insérant alors dans les interstices), soit en modificateurs qui brisent les liaisons entre les polyèdres. Ce sont essentiellement les alcalins, les alcalino-terreux et dans une moindre mesure certains éléments de transition et les terres rares.
- Les éléments intermédiaires : les principaux éléments intermédiaires utilisés surtout dans les verres d'oxydes sont : Al, Ti, Fe, Pb. Selon la composition du verre, quelques éléments de cette classe sont soit formateurs, soit modificateurs. Tandis que d'autres éléments n'ont ni l'un ni l'autre de ces comportements mais seulement un rôle intermédiaire. La classification des oxydes formateurs, modificateurs et intermédiaires selon Zachariasen est donnée au tableau 2.

Tableau 2 : Classification des oxydes formateurs, intermédiaires et modificateurs selon Zachariasen

Formateurs	Modificateurs	Intermédiaires
SiO ₂	Li ₂ O	Al ₂ O ₃
GeO ₂	Na ₂ O	PbO
B ₂ O ₃	K ₂ O	ZnO
P ₂ O ₅	Ca ₂ O	CdO
As ₂ O ₃	BaO	Ti ₂ O
As ₂ O ₅		
V ₂ O ₅		

Stanworth a obtenu la même classification en se basant sur des critères d'électronégativité (tableau 3), remarquant que les cations formateurs présentaient une plus forte électronégativité par rapport aux cations modificateurs.

On remarquera que le lanthane, le cérium et l'yttrium présentent des électronégativités supérieures aux autres modificateurs, les plaçant à mi-chemin entre les modificateurs et les Intermédiaires. Dans cette même logique, le critère de Sun établit une corrélation entre les forces de liaison dans l'oxyde cristallin et son aptitude à vitrifier. La grandeur caractéristique est le rapport Ed/Z (kcal/mole), Ed étant l'énergie de dissociation de l'oxyde et Z la valence du cation dans l'oxyde cristallin (tableau 4).

On constate que la force de la liaison O-M ($M = \text{cation}$) est plus élevée pour $M = \text{formateur de réseau vitreux}$ ($> 90 \text{ Kcal/mole}$), que pour $M = \text{modificateur}$ ($< 60 \text{ Kcal/mole}$). A noter également, les valeurs très élevées de Ed/Z pour les oxydes de terre rare (La : 58 kcal/mol) et d'yttrium (50 kcal/mol).

Tableau 3 : Classification des oxydes formateurs, intermédiaires et modificateurs selon Stanworth

Eléments : Formateurs (F) Modificateurs (M) ou Intermédiaires (I)	Electronégativité (Echelle de Pauling)
Si (F)	1.90
Ge (F)	1.80
B (F)	2.00
P (F)	2.10
As (F)	2.00
V (F)	1.60
La (M)	1.10
Y (M)	1.20
Ce (M)	1.12
Li (M)	1.00
Na (M)	0.93
K (M)	0.80
Ca (M)	1.00
Ba (M)	0.90
Al (I)	1.61
Pb (I)	1.90
Zn (I)	1.6
Cd (I)	1.7
Ti (I)	1.5

Tableau 4 : Force de liaison de quelques oxydes formateurs, intermédiaires et modificateurs, d'après Sun

M dans MO _x	Valence	Energie Ed de dissociation pour l'unité MO _x (kcal/mol)	Nombre de coordination Z	Force de liaison BM-O = Ed/Z (kcal/mol)
<i>Formateurs</i>				
B	3	356	3	119
Si	4	424	4	106
Ge	4	431	4	108
Al	3	317-402	4	79-101
B	3	356	4	89
P	5	442	4	88-111
<i>Intermédiaires</i>				
Al	6	317-402	6	53-67
Al	5	317-402	5	63-80
<i>Modificateurs</i>				
La	3	406	7	58
Y	3	399	8	50
Ca	2	257	8	32
Na	1	120	6	20
K	1	115	9	13

7. Propriétés des verres

7.1. Propriétés mécaniques

- **Masse volumique et dilatabilité**

La masse volumique est une propriété remarquable aussi bien au plan technologique que scientifique. Facile à mesurer, elle est utile pour les contrôles de production mais aide aussi à préciser le rôle joué par les différents constituants dans les réseaux vitreux. A partir de la masse volumique ρ d'une substance, on peut calculer le volume V occupé par une mole, soit :

$$V = \frac{M}{\rho}$$

ou M est la masse molaire.

Comme l'oxygène est le constituant principal des verres d'oxydes, il est intéressant que V représente le volume de verre contenant une mole d'oxygène. Il est alors proportionnel au volume de la « maille » du réseau.

- **Élasticité**

Le comportement élastique d'un solide est le plus souvent caractérisé par le module d'élasticité E appelé aussi module de Young et par le coefficient de Poisson. Dans le cas d'une contrainte unidirectionnelle, par exemple une tension, ces grandeurs prennent un sens très simple. E est le rapport de la contrainte à l'allongement relatif $\Delta l/l$:

$$E = \frac{\sigma}{\Delta l/l}$$

- **Viscosité**

La viscosité du liquide précurseur est associée à des valeurs particulières au fur et à mesure que se développent les étapes technologiques successives, par exemple 10 Pa.s pour la fusion et l'affinage, 103 Pa.s pour le formage, 1012 Pa.s pour la recuisson. Puisqu'il est plus facile, au cours d'un processus industriel, de repérer une température que de mesurer une viscosité, on détermine au préalable, en laboratoire, pour chaque composition verrière, des **points fixes**. Il s'agit des températures prises par le liquide lorsque sa viscosité passe par des valeurs standards, typiques de chaque étape du processus.

- **Densité**

Différentes méthodes de mesure des densités peuvent être utilisées au cours de la synthèse des verres. Parmi ces méthodes, la méthode d'Archimède (par la balance hydrostatique) et la méthode géométrique.

7.2. Propriétés optiques

Lorsqu'un vitrage est exposé à un rayonnement, une partie de celui-ci est réfléchi, une autre est absorbée et une troisième est transmise.

Les facteurs de transmission, de réflexion et d'absorption sont les rapports des flux transmis, réfléchis ou absorbés au flux incident.

Les facteurs de transmission et de réflexion sont déterminés expérimentalement pour chaque longueur d'onde. Le facteur d'absorption est calculé à partir de la relation :

$$\text{Absorption} + \text{Réflexion} + \text{Transmission} = 1$$

Pour une incidence donnée, ces rapports dépendent de la couleur du vitrage, de son épaisseur, et de la nature de la couche éventuelle.

Quand on retourne le vitrage vis à vis du rayonnement incident la transmission est inchangée. La réflexion et l'absorption peuvent être différentes notamment dans le cas de vitrage revêtu d'une couche.

7.3. Propriétés thermique du verre

- **Comportement thermique Dilatation linéaire:**

La dilatation linéaire est exprimée par un coefficient mesurant l'allongement par unité de longueur pour une variation de 1°C. Ce coefficient est généralement donné pour un domaine de température de 20 à 300°C. Le coefficient de dilatation linéaire du verre est 9.10^{-6}

- **Contraintes thermiques :**

Le réchauffement ou un refroidissement partiel d'un vitrage, à cause de sa faible conductivité thermique, entraîne dans celui-ci des contraintes pouvant provoquer des casses dites thermiques. Dans le verre recuit, selon le type de façonnage, des écarts de température supérieurs à 30/40 °C peuvent provoquer une telle casse. La trempe permet alors de supporter des différences de températures pouvant atteindre 200 °C.

7.4. Propriétés chimiques

Le verre flotté offre une résistance élevée contre presque toutes les substances chimiques. L'acide fluorhydrique (HF), qui sert à la gravure sur verre, est une exception. De plus, le verre n'est pas absolument stable vis-à-vis de nombreuses solutions aqueuses. Les solutions acides et, surtout, les solutions basiques peuvent en attaquer la surface.

a) Effet de l'acide :

Il s'agit d'un échange d'ions au cours duquel, par exemple, des ions Na^+ et Ca^{2+} sont remplacés par des ions H^+ , sans que la structure SiO_2 ne soit altérée.

Ce processus ne laisse ainsi pas de traces visibles. Il est même utilisé pour renforcer les vitrages, lors du processus de précontrainte chimique.

b) Effet des solutions alcalines :

Lors de ce processus, la solution alcaline réagit avec la structure SiO_2 . De l'acide silique est produit et la structure du verre est endommagée. Cela laisse des traces visibles de matage à l'acide un peu comme lorsque du lait de ciment entre en contact avec un vitrage. La surface est attaquée très rapidement et les dommages causés sont irréparables.

c) Corrosion du verre dans la zone limite entre l'eau et l'air :

Les vitrages qui restent dans l'eau pendant une période prolongée peuvent être endommagés par un processus chimique qui se produit au niveau de la zone limite entre l'eau et l'air. La dissolution d'oxyde de soude (Na_2O) peut, au contact de l'eau (H_2O), produire de la soude caustique (NaOH). Lorsqu'une quantité d'eau importante est présente (sous l'eau), cette soude est immédiatement fortement diluée et donc sans danger. Au niveau de la zone limite entre l'eau et l'air, la quantité d'eau disponible est plus faible. De la soude caustique fortement concentrée peut alors se former et endommager la surface du verre.

8. Influence des éléments sur la vitrification et propriétés des verres

8.1. Oxydes formateurs de réseau

SiO_2 diminue le coefficient de dilatation thermique et donc améliore la tenue au choc thermique. Il élève la température d'élaboration et améliore la tenue mécanique.

B_2O_3 (en proportion inférieure à 15 %) diminue le coefficient de dilatation thermique. Il diminue la viscosité \square aux températures élevées et le fait augmenter aux basses températures: le verre devient plus «court». Il améliore la résistance mécanique à l'abrasion.

P_2O_5 augmente la transparence dans l'ultraviolet et l'abaisse dans l'infrarouge. Il diminue la résistance chimique du verre.

8.2. Oxydes modificateurs de réseau

La propriété générale des oxydes modificateurs qui dépolymérisent le réseau des oxydes formateurs permet de les employer comme flux qui abaisse la température d'élaboration élevée de la silice pure (~ 1800°C).

Na_2O est l'oxyde le plus employé, son introduction abaisse la viscosité, augmente le coefficient de dilatation et la conductivité électrique. Il diminue la résistance chimique: les verres SiO_2 - Na_2O sont solubles dans l'eau.

- **La viscosité** : Le nombre de coupures du réseau augmentant avec la teneur en Na_2O , on assiste à une diminution de la viscosité pour une température donnée.
- **Le coefficient de dilatation** : L'introduction d'oxydes alcalins augmente la dilatation thermique par suite de l'augmentation de l'asymétrie des oscillations des tétraèdres. Le coefficient de dilatation croît avec l'augmentation de la teneur en alcalins, et pour une teneur constante en alcalins, il croît dans le sens Li-Na-K.
- **Masse volumique** : La masse volumique d'un verre de silicate alcalin est plus élevée que celle d'un verre de silice pur. En effet, le verre de silice pur contient beaucoup d'espaces vides. Ceux-ci sont partiellement comblés par les cations alcalins dans le verre de silicate alcalin. Le réseau de silice subit soit une contraction (Li), soit une expansion (Na et surtout K). Pour de faibles teneurs en alcalins, la masse volumique croît dans le sens Li-Na-K.
- **L'indice de réfraction** : Dans les verres de silicate alcalin, il existe des oxygènes non pontants qui ont une polarisabilité plus grande, il faut aussi tenir compte de la variation du volume molaire. Ces deux effets ont pour conséquence une élévation de l'indice de réfraction lorsque la teneur en oxyde alcalin augmente.

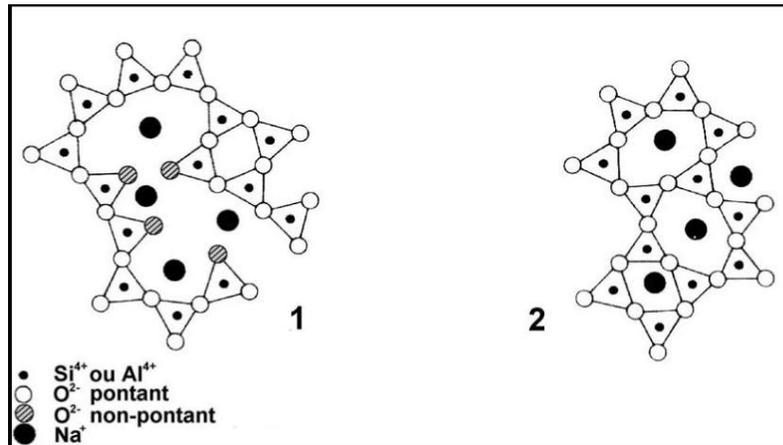


Figure 17. Représentation schématique d'un verre de silicate alcalin (1) et d'un verre d'aluminosilicate alcalin (2)

Li₂O est le « flux » le plus actif; il augmente l'aptitude à la dévitrification en diminuant la viscosité □.

K₂O est le «flux» qui agit sur h en allongeant les verres.

CaO est un ingrédient essentiel des verres industriels, il améliore la résistance chimique des verres ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$) en diminuant fortement leur solubilité.

MgO (<4%) améliore les caractéristiques de viscosité des verres vers 800°C: le verre devient plus «long».

BaO agit de manière semblable à CaO, en outre il élève l'indice de réfraction du verre, d'où son application dans les verres d'optique (crown au baryum).

8.3. Oxydes intermédiaires

Al₂O₃ « allonge » le verre, c'est à dire augmente l'intervalle de travail, améliore la résistance mécanique et chimique, augmente le coefficient de diffusion des ions alcalins (d'où son emploi dans les verres pour trempe chimique) et diminue la tendance à la démixtion.

ZnO augmente la dureté des verres de silicates.

PbO augmente l'indice de réfraction (utilisation dans le verre dit «cristal») et la résistivité électrique. A forte teneur (40-80) % il sert dans les verres protecteurs contre les rayons X. Il diminue T_g, et favorise la séparation des phases: d'où son emploi comme opacifiant dans certains émaux.

CdO à forte teneur (30-60) % entre dans la composition des verres protecteurs contre les neutrons thermiques.

TiO₂ augmente l'indice de réfraction, favorise la séparation de phases (utilisation dans les vitrocéramiques) et améliore la résistance aux acides.

ZrO₂ agit comme TiO₂, il favorise la dévitrification et la séparation de phases.

Les oxydes de métaux de transition et de terres rares sont utilisés dans les verres de couleur (verres d'art et verres d'optique spéciaux).

Références

MAZIERES C., *Les solides non cristallins*, Presses Universitaires de France (1978).

ZARZYCKI J., *Les verres et l'état vitreux*, Masson (1982).

SIMMONS C.J., EL BAYOUMI O.H., Eds. *Experimental Techniques of Glass Science*, Am. Ceram. Soc. (1993).

GASCA L., Fibres optiques de specialite : une reponse aux limites des fibres optiques de transmission, *Verre* 8 (2), 40–48 (2002).