

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement Supérieur  
Et de la Recherche Scientifique  
Université Mohammed-Seddik Benyahia-Jijel



Faculté des Sciences et de la technologie  
Département de Génie des Procédés

## Support de cours

# Les verres industriels

Elaboré par :

Dr. Kamel ATAMNIA

### Public ciblé :

- **Master I & II:** Génie des Procédés.
  - **Option:** Génie des procédés des matériaux.

Année Universitaire  
2020/2021

# Contenu de La matière



## a. Description de la matière

### UE Fondamentale : UEF 2.1.2

Semestre: S3	Crédits	Coefficients	Volume horaire hebdomadaire			Volume Horaire Semestriel (15 semaines)	Travail Complémentaire en Consultation (15 semaines)	Mode d'évaluation	
			Cours	TD	TP			Contrôle Continu	Examen
Intitulé de la matière									
<b>Les verres industriels</b>	<b>4</b>	<b>2</b>	<b>1h30</b>	<b>1h30</b>	<b>/</b>	<b>45h00</b>	<b>55h00</b>	<b>40%</b>	<b>60%</b>

## b. Objectifs de l'enseignement

L'objectif est d'étudier l'état vitreux et les propriétés des verres industriels, ainsi que les procédés d'élaboration et de mise en forme.

## c. Connaissances préalables recommandées

Pour bien comprendre et assimiler cette unité d'enseignement fondamentale, l'étudiant doit avoir des connaissances en chimie des silicates, en diagramme des phases, thermodynamique, cristallographie et en céramique.

## d. Sommaire

### I) Aspect théorique du verre

#### Chapitre I : Le Verre et l'état vitreux-

<b>I.</b>	Introduction	2
<b>II.</b>	Définition du verre	2
<b>III.</b>	Propriétés générales des verres	2
<b>IV.</b>	Les substances vitrifiables	4

#### Chapitre II : Les constituants des verres

<b>I.</b>	Introduction	12
<b>II.</b>	Constituants essentiels	12
<b>III.</b>	Constituants secondaires	14

**Chapitre III : Les conditions de vitrification**

<b>I.</b>	Introduction	15
<b>a.</b>	Théories structurales	15
<b>b.</b>	Critère basé sur la force de liaison	16
<b>II.</b>	La viscosité du verre	16

**Chapitre IV : Les propriétés mécaniques du verre**

<b>I.</b>	Introduction	21
<b>II.</b>	Essais mécaniques	22

## II) Aspect Industriel Technologie des verres

**Chapitre V : Matières premières et préparation d'un mélange vitrifiable**

<b>I.</b>	Les matières premières destinées à la fabrication des verres	25
<b>1.</b>	Le sable	25
<b>2.</b>	Carbonate de sodium	25
<b>3.</b>	Le calcaire	25
<b>II.</b>	Les fondants	27
<b>III.</b>	Les constituants secondaires	28

**Chapitre VI : Élaboration du verre**

<b>I.</b>	Introduction	30
<b>II.</b>	Préparation du mélange vitrifiable	30
<b>III.</b>	Les étapes d'élaboration du verre	31
<b>IV.</b>	Réaction d'oxydo-réduction	33
<b>V.</b>	Les fours	33
<b>VI.</b>	Caractéristiques d'un four	37

**Chapitre VII : Les procédés de mise en forme des verres**

<b>I.</b>	Introduction	39
<b>II.</b>	Les verres plats	39
<b>III.</b>	Les verres creux	46
<b>IV.</b>	Les fibres de verres	50

<b>Chapitre VIII : Méthodes de coloration des verres</b>		
<b>I.</b>	Introduction	55
<b>II.</b>	Matières premières des verres colorés	55
<b>III.</b>	Rappel des principes techniques utiles à la fabrication des verres et des émaux colorés	57
<b>IV.</b>	Méthodes de coloration des verres	58
<b>V.</b>	Cas particuliers	61
<b>Conclusion générale</b>		62
<b>Exercices</b>		63
<b>Références bibliographiques</b>		71

# Préface

Le présent polycopié intitulé: "les verres industriels" contient des cours sur le matériau verre selon deux aspects: un aspect théorique et un aspect industriel.

Il est destiné aux étudiants de master I et II, génie des procédés des matériaux.

Il peut être également d'un grand apport pour les ingénieurs et les techniciens des industries utilisant ou fabriquant des produits verriers et céramiques.

Le contenu du présent travail est conforme avec le programme d'enseignement proposé par l'instance habilitée du ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique. Le programme proposé est présenté comme suit:

## Aspect théorique

- **Chapitre I:** le verre et l'état vitreux: introduction, définition du verre, propriétés générales des verres, les substances vitrifiables.
- **Chapitre II:** les constituants du verre: introduction, constituants essentiels, constituants secondaires.
- **Chapitre III:** conditions de vitrification: introduction, théories structurales, critère basé sur la force de liaison, critère cinétique, la viscosité du verre.
- **Chapitre IV:** les propriétés mécaniques du verre: introduction, contrainte longitudinale, contrainte tangentielle, pression isotrope, microdureté, masse volumique.

## Aspect industriel : Technologie du verre

- **Chapitre V:** matières premières et préparation d'un mélange vitrifiable: sable, carbonate de sodium, calcaire, sulfate de sodium, feldspaths, laitiers,....., fondants, constituants secondaires.
- **Chapitre VI:** élaboration du verre: introduction, préparation de mélange vitrifiable, les étapes d'élaboration du verre, réactions d'oxydo-réduction, les fours, caractéristiques d'un four.
- **Chapitre VII:** les procédés de mise en forme du verre, les verres plats, les verres creux, les fibres de verre.
- **Chapitre VIII:** méthodes de coloration des verres: introduction, matières premières des verres colorés, rappel de principes techniques, physiques ou chimiques utiles à la fabrication des verres et émaux colorés, méthodes de coloration de verre, cas particuliers, conclusion.

## Les verres industriels

### Aspect théorique et industriel

---



## Aspect théorique

---

### CHAPITRE I

#### Le verre et l'état vitreux

---



# CHAPITRE I

## Le verre et l'état vitreux

### I) Introduction

La science et la technologie du verre ont connu un développement très significatif dans les années 1960. L'application des méthodes physico-chimiques a conduit à une meilleure compréhension de la structure des verres et des relations entre la structure et les propriétés de ces matériaux.

Le verre n'est pas seulement un matériau d'importance pour le bâtiment, les transports, l'emballage et l'éclairage. Il est aussi utilisé en électronique, optique (lasers) et en conducteurs photoniques pour les télécommunications.

La technologie verrière a été largement développée par la découverte du procédé "float" qui révolutionna les techniques de production de verre.

### II) Définition du verre

Le mot "verre" peut prendre plusieurs significations. Dans le langage courant ce terme sert à désigner un matériau fragile et transparent; dans le langage scientifique sa portée est plus vaste mais aussi plus difficile à définir avec précision. Nous avons plusieurs définitions pour ce matériau.

#### II.a) Définition structurale

"Le verre est un solide non cristallin"; insuffisant car tous les solides non cristallins ne sont pas des verres (ex: gels).

#### II.b) Définition opérationnelle

"Le verre est un solide obtenu par figeage d'un liquide qui n'a pas cristallisé". Limite le terme verre aux seuls produits obtenus par refroidissement d'un liquide. D'où la définition plus générale: "Le verre est un solide non cristallin qui présente le phénomène de transition vitreuse".

### III) Propriétés générales des verres

Au cours de refroidissement d'un magma, sa viscosité augmente. Pour éviter la cristallisation, nous refroidissons rapidement le liquide fondu au dessous de sa température de fusion ( $T_f$ )

Nous sommes alors à la présence d'un liquide **surfondu**, qui est une phase liquide à une température inférieure à sa température de fusion. En abaissant la température de liquide surfondu sa viscosité augmente pour atteindre la phase solide (verre). La figure 1a permet de comprendre la formation d'un verre.

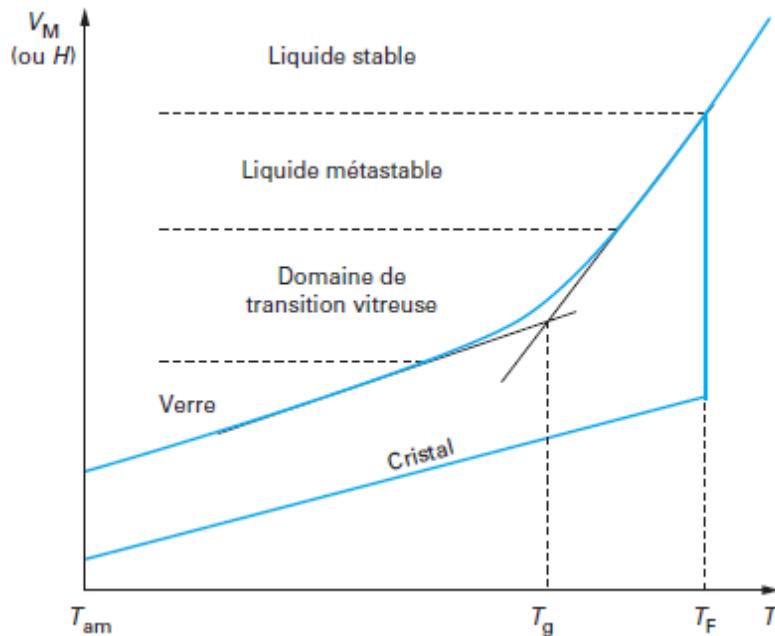


Figure 1a: évolution de  $V_M$  (ou enthalpie  $H$ ) depuis le liquide stable jusqu'au verre

Partant de la phase liquide haute température, le volume molaire  $V_M$  (ou l'enthalpie  $H$ ) décroît avec la température. À une température inférieure à la température de fusion, pour un traitement de durée infinie, le liquide sera transformé en un cristal dont le volume molaire (ou l'enthalpie) est bien plus faible que celui du liquide surfondu correspondant.

Le passage du liquide surfondu au solide est appelé domaine de transition. La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est définie comme l'intersection des courbes extrapolées à partir du liquide et du verre. Ce domaine s'étend sur un intervalle de température dépendant de la nature du verre et de la vitesse de refroidissement.

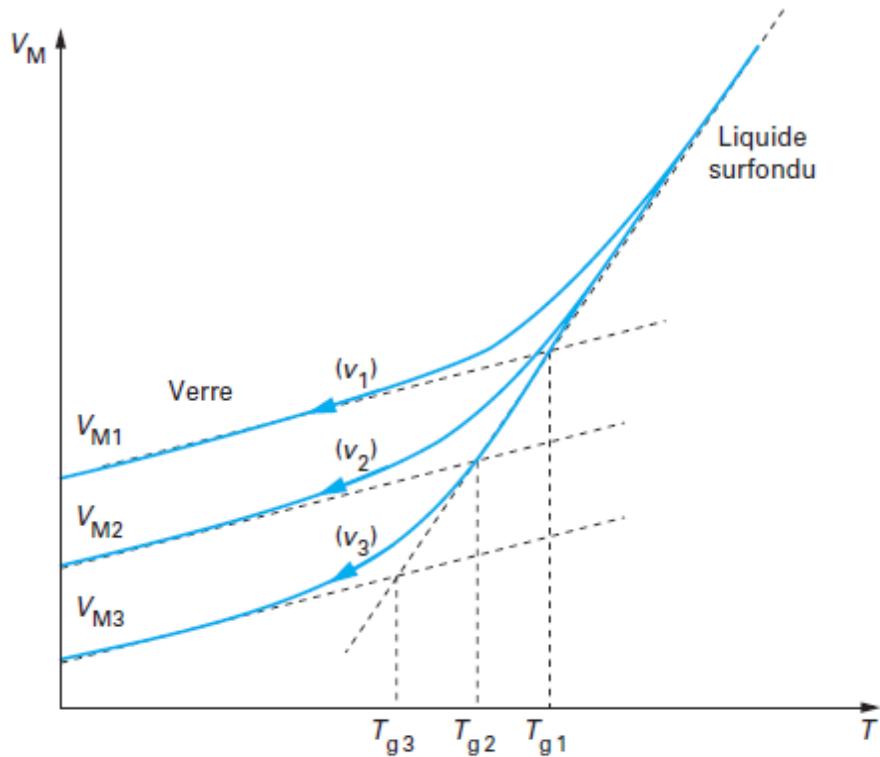


Figure 1b: influence de la vitesse de refroidissement sur le domaine de transition vitreux:  
 $V_{M1}$ ,  $V_{M2}$ ,  $V_{M3}$  indiquent les volumes molaires respectifs des verres obtenus pour les différentes vitesses de refroidissement:  $v_1 > v_2 > v_3$ .

Plus la vitesse de refroidissement est élevée et plus la transformation s'effectue à haute température. L'inverse est vrai pour un refroidissement lent (figure 1b).

#### IV) Les substances vitrifiables

La formation de verres n'est pas très fréquente mais elle survient pour des classes de substances que nous allons passer rapidement en revue:

**IV.1) Les éléments:** Ceux peuvent être vitrifiables isolément sont situés dans le groupe V (5) et VI (6) de la classification périodique. Il s'agit du phosphore (P), du soufre (S) et du sélénium (Se).

**IV.2) Les oxydes:** chacun de ces oxydes peut former des verres, soit seul ou en association avec un ou plusieurs autres oxydes:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . La vitrification de mélanges n'est en général, possible que dans certaines limites de composition.

**IV.3) Les halogénures:** les halogénures qui forment des verres isolément sont:  $\text{BeF}_2$  et  $\text{ZnCl}_2$ . On peut associer plusieurs fluorures pour former des verres tels que:  $\text{ZnF}_4\text{-BaF}_2\text{-NaF}$  ou  $\text{ZnF}_4\text{-BaF}_2\text{-ThF}_4$ .

**IV.4) Les chalcogénures:** les verres de ce groupe sont constitués par les éléments de groupe VI (6) combinés avec les éléments de groupe IV (4) ou V (5). Les verres à base de soufre (S), de sélénium (Se) ou de tellure (Te): sont en général noirs; transparents aux rayonnements

infrarouges. Ils sont utilisés pour réaliser des optiques infrarouges permettant de voir pendant la nuit.

**IV) Les verres des sels fondus:** certains systèmes binaires et ternaires comme les nitrates  $\text{KNO}_3\text{-K}(\text{NO}_3)_2$ , les sulfates, les carbonates, les phosphates et les acétates présentent des domaines de formation de verres.

**V) Les verres des solutions aqueuses (sels, acides, bases):** la formation de verre est fréquente dans les solutions aqueuses concentrées de :  $\text{LiCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{KOH}$ .

**VI) Les verres des composés organiques:** nous citons; le méthanol, l'éthanol, le glucose, le toluène, etc.

**VII) Les verres des polymères organiques:** certains polymères donnent des verres organiques comme le polyéthylène, chlorure de polyvinyle et polystyrène.

**VIII) Les verres métalliques:** élaborés en 1960 par une trempe ultra-rapide. Ils présentent des propriétés mécaniques renforcées, liées à l'absence de joints de grains.

Les verres métalliques sont des alliages amorphes obtenus par trempe depuis la phase liquide. Ils peuvent également être obtenus par d'autres techniques telles que: le broyage, le laminage, le dépôt en couche mince, ou le dépôt électrochimique. Les verres métalliques se distinguent des métaux cristallisés par l'absence de microstructures (pas de joints de grain, pas de grains), et l'absence d'ordre atomique à longue distance, l'absence de raies de diffraction sur un diffractogramme RX, enfin, le thermogramme d'un verre métallique présente un phénomène endothermique de transition vitreuse.

Les verres métalliques ne sont pas des matériaux totalement désordonnés. En effet, leurs fonctions de distribution radiale montrent qu'il existe un ordre à courte et moyenne distance, ce qui a conduit à chercher une représentation topologique de ce type de verres par le modèle appelé "Efficient Cluster Packing (ECP)". Ce modèle prévoit l'empilement compact de clusters atomiques. Un cluster est formé par un atome de soluté (élément minoritaire), entouré par une monocouche jointive d'atomes de solvant (élément majoritaire). Un verre métallique est donc un alliage d'atomes majoritairement métalliques qui forment une phase amorphe. Ils se distinguent des alliages métalliques habituels par le fait qu'ils ne présentent pas d'ordre atomique au-delà de quelques angströms. Ils possèdent néanmoins un ordre local.

Les caractéristiques structurales (absence d'ordre atomique, présence d'une température de transition vitreuse, isotropie) confèrent aux verres métalliques un ensemble de propriétés, qui diffèrent des alliages et métaux cristallisés.

Parmi celles-ci nous pouvons citer en premier lieu les propriétés mécaniques. L'absence de grains et de joints de grains leur confère effectivement une bonne dureté ( $H$ ), une ténacité élevée ( $K_C$ ), une limite élastique ( $\sigma_E$ ) et une déformation élastique ( $\epsilon_E$ ) deux fois supérieure en comparaison avec celles des alliages cristallisés. Ils ne possèdent cependant quasiment pas de ductilité, ou alors que très faiblement. Par contre, leur rigidité, ou le module de Young ( $E$ ), reste équivalente à celle de leur homologue cristallisé. Ainsi, les verres métalliques présentent un comportement super-élastique.

Une autre propriété intéressante des verres métalliques est qu'ils possèdent une température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Pour des températures proches de  $T_g$ , le liquide surfondé se comporte comme un liquide visqueux, et il est alors possible de l'injecter dans des moules pour lui conférer des formes complexes. Cette méthode porte le nom de déformation à chaud. De plus, si le moule est parfaitement lisse, l'aspect final de l'objet sera brillant comme un miroir, ce qui est également très attractif d'un point de vue esthétique.

Les propriétés magnétiques (champs coercitifs faibles, perméabilités fortes, pas d'anisotropie magnétique), ou les propriétés chimiques (bonne résistance à la corrosion en milieu acide de certains alliages), font des verres métalliques des matériaux très attractifs.

Les verres métalliques sont aujourd'hui utilisés dans de nombreux domaines; il se trouve cependant qu'ils sont "nés" au départ sans application. En réalité, les applications pour lesquelles ces matériaux sont aujourd'hui utilisés sont apparues a posteriori, au fur et à mesure que des propriétés nouvelles ont été mises en évidence. Ces matériaux sont à vrai dire toujours dans une période d'incubation, puisque toutes leurs propriétés n'ont pas encore été complètement explorées. Certains verres métalliques sont néanmoins, aujourd'hui déjà commercialement exploités.

Un matériau est considéré comme performant si son rapport  $\sigma_E^2/E$  est grand. Dans le cas des verres métalliques, ce rapport est plus grand que pour les autres matériaux existants. Les verres métalliques se présentent le plus souvent sous formes de rubans ou tiges, leur aspect brillant et leur bonne dureté en font d'excellents matériaux pour la fabrication de miroirs de projecteur, ou d'"objets-bijoux" qui nécessitent une bonne qualité de surface et un poli parfait. Nous citerons par exemple leur utilisation dans la fabrication des cadans de montres, des bijoux, des boîtiers de téléphones portables, ou de clés USB. Ils sont aussi exploités pour la fabrication de transformateurs d'aimants doux, de têtes de lecture pour disques magnétiques, ou d'antivols, car ils présentent des champs coercitifs faibles, des perméabilités fortes et globalement de faibles pertes énergétiques durant le cycle aimantation/désaimantation.

Deux limitations majeures font cependant que les verres métalliques ne sont pas utilisés dans un plus grand nombre d'applications industrielles: leur taille critique, et le faible nombre de systèmes vitrifiables.

Historiquement, la découverte des verres métalliques date de 1960. Ce sont W. Klement et ses collaborateurs qui ont découvert le premier alliage amorphe artificiel: Au-Si. Ces "verres" ne dépassaient pas des tailles supérieures à quelques microns en raison des cinétiques de trempe élevées ( $10^6$  °C/s) nécessaires à leur fabrication. En effet, ces matériaux étaient réalisés par hypertrempe, ce qui impliquait qu'ils se présentaient sous forme de rubans. Ces premiers alliages ne restaient par contre amorphes, que quelques heures, voire quelques jours au mieux. Des efforts importants ont alors été menés afin de comprendre et de maîtriser les mécanismes de formation de ces verres. Dans les années 1970 des verres métalliques pouvant être préparés avec des vitesses de trempe plus modérées ( $1-10^3$  °C/s), et obtenus par coulée en moule, nous pouvons citer en exemples: **Ni<sub>40</sub>Pd<sub>40</sub>P<sub>20</sub>**, et **Pd<sub>77.5</sub>Cu<sub>6</sub>Si<sub>16.5</sub>**. Ces verres contenaient malheureusement un pourcentage de métaux nobles trop important pour être économiquement rentable. Les années 1980-1990 marquent un tournant dans la fabrication de ces verres. De grandes avancées sont réalisées notamment grâce aux travaux de A. Inoue qui propose des guides pour développer de nouvelles compositions facilement vitrifiables, c- à- d; des compositions nécessitant des vitesses critiques de trempe plus faibles. Dès lors, de nombreux alliages apparaissent, notamment (**Ln-Al-MT**), où **Ln** est un élément de la série des lanthanides, et **MT** un métal de transition tel le nickel, le cuivre, le fer ou le cobalt. Certaines familles d'alliages voient leur taille critique nettement améliorée, c'est le cas de

(**Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub>**) qui est fabriqué avec un diamètre de 72 mm. En 1993, W.L. Johnson et A. Peker élaborent et commercialisent le "Vitreloy" (**Zr<sub>41.2</sub>Ti<sub>13.8</sub>Cu<sub>12.5</sub>Ni<sub>10</sub>Be<sub>22.5</sub>**). D'autres verres métalliques aujourd'hui commercialisés apparaissent également dans cette période: les alliages base nickel (Metglas: **Ni-Fe-P-Al-B**), ou encore base fer (**Fe-Ni ou Fe-B**) et base cobalt (**Co-Fe-Mo-B-Si**).

Au départ, la méthode de synthèse des alliages amorphes était principalement basée sur une méthode d'essais et d'erreurs. C'est dans les années 1980 que les premiers "guides" sont proposés par A. Inoue pour réussir à synthétiser des verres métalliques de manière plus prédictive. Ces guides sont appelés règles empiriques de A. Inoue et se fondent sur trois points:

- (1) L'alliage doit être composé d'au moins trois éléments ( $n \geq 3$ ).
- (2) Le rapport des rayons des atomes des différents éléments doit être supérieur à 12% .
- (3) Les enthalpies de mélange des éléments doivent être négatives ( $\Delta H_{\text{mélange}} < 0$ ) dans la phase liquide.

Les deux premières règles vont dans le sens des observations faites a posteriori sur les verres métalliques. Le fait de choisir un "grand" nombre de constituants ( $n \geq 3$ ) et de tailles différentes de surcroît ( $r_i/r_j > 12 \%$ ), favorise la compacité du liquide ce qui augmente la viscosité.

Il a effectivement été observé que la différence de densité, entre l'état amorphe et cristallin, est seulement de 0.3 à 0.5% pour un verre métallique massif, mais de l'ordre de 2% pour un verre oxyde ordinaire. Ceci indique que les premiers ont une configuration atomique relativement compacte. La formation d'une phase liquide compacte, localement ordonnée, avec des attractions fortes entre éléments induisant la formation de clusters a pour effet: d'une part, d'augmenter l'énergie interfaciale solide/liquide, ce qui conduit à un accroissement de l'énergie d'activation et donc à une diminution de la vitesse de germination; d'autre part, d'augmenter la viscosité, ce qui contribue à diminuer la diffusivité, et donc à ralentir la germination et la croissance des phases cristallines. Ces deux points sont en accord avec les critères topologiques, qui prévoient la "structure" des verres comme un empilement compact de clusters.

La troisième règle ( $\Delta H_{\text{mélange}} < 0$ ) indique que pour former un verre métallique, il faut que la phase liquide soit stable. Ce point peut s'expliquer par le fait que pour former une phase amorphe, le liquide doit être figé à l'état solide sans qu'il y ait cristallisation. En pratique, le système doit être trempé, sans cristalliser, depuis une température supérieure au liquidus ( $T_l$ ), jusqu'à une température inférieure à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Une observation empirique montre que les verres métalliques qui possèdent la meilleure aptitude à la vitrification sont ceux qui possèdent un rapport  $T_g/T_m > 0.6$  ( $T_m$  représente la température de fusion). La formation d'un verre est en fait une compétition entre les cinétiques de trempe et les cinétiques de cristallisation qui dépendent en partie des forces motrices de cristallisation.

Il est donc possible à partir du calcul des forces motrices de cristallisation d'établir des diagrammes de potentiels de germination qui permettent de prédire les cinétiques de cristallisation et donc l'aptitude à la vitrification.

## IX) Verres élaborés par voie sol-gel

Le procédé sol-gel est une technique de synthèse qui permet d'élaborer des verres à basses températures (~ 1000°C) sans passer par le point de fusion élevé des verres classiques. Des différentes mises en forme sont accessibles: des poudres, des monolithes ou des films

minces. Les verres obtenus par voie sol-gel et par fusion-trempe ont des propriétés et une structure globale très proches: les différences ne sont pas significatives.

La voie sol-gel consiste en un mélange de précurseurs moléculaires qui vont subir des réactions de polymérisation dans un solvant. On distingue trois grandes voies de synthèse pour l'obtention du gel:

La première consiste à gélifier une solution de poudre colloïdale; on parlera du sol-gels *colloïdaux*.

La seconde comprend l'hydrolyse et la condensation d'un précurseur, suivie d'un séchage hypercritique. On obtient alors un *aérogel*.

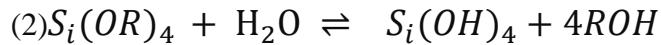
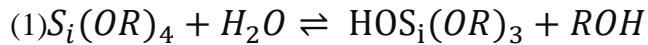
La dernière reprend les étapes d'hydrolyse et de condensation, mais les étapes de séchage et de vieillissement sont menées à pression atmosphérique. Le gel obtenu est appelé *xerogel*.

Ces deux dernières techniques peuvent être regroupées sous le terme générique de sol-gel *polymérique*.

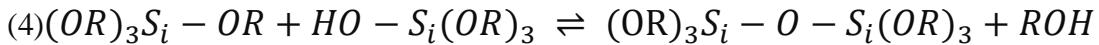
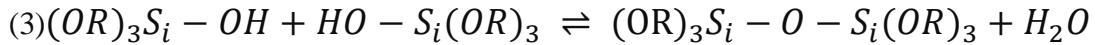
La plus part des matériaux élaborés par voie sol-gel sont synthétisés, à partir des gels polymériques par des précurseurs en solution.

Les précurseurs utilisés se subdivisent en deux grandes familles: les sels de nitrate métalliques et les alkoxydes. Ces derniers représentent la majorité des précurseurs actuellement utilisés dans le procédé sol-gel. Les alkoxydes métalliques appartiennent à la famille des composés *métallorganiques*; Ils possèdent un ligand organique autour d'un métal ou d'un métalloïde et sont caractérisés par une ou plusieurs liaisons métal-oxygène-carbone.

Les alkoxydes de silicium sont le siège de deux réactions successives: l'hydrolyse et la polymérisation. Selon la quantité d'eau et de catalyseur, l'hydrolyse sera partielle ou totale. Elle peut s'écrire, dans le cas général:



Deux molécules -au moins partiellement- hydrolysées peuvent établir un pont siloxane par une réaction de condensation avec libération d'eau (3) ou d'alcool (4).



Les réactions de condensation successives conduisent à la polymérisation du précurseur hydrolysé. Des amas oligomériques contenant plusieurs atomes de silicium sont ainsi constitués. Ces derniers sont dispersés dans le liquide et forment ainsi le "sol". L'agglomération de ces amas par condensation conduit ensuite à la formation d'un réseau solide "gel".

## 1) Préparation du mélange initial

Les alkoxydes sont immiscibles dans l'eau, un solvant additionnel est nécessaire pour l'obtention d'un mélange homogène. Pour cette raison, il est usuel de représenter le domaine d'existence du sol dans un diagramme ternaire eau-solvant-précureur. D'autres facteurs doivent également être soigneusement ajustés, comme le choix du catalyseur, du solvant et l'ajout éventuel d'un agent chimique de séchage (D. C. C. A).

### 1.1) Choix du précurseur

Parmi les précurseurs possibles des gels de silice, les tétraalkoxysilanes sont très utilisés, en particulier le tétraméthoxysilane et le tétraéthoxysilane, respectivement abrégés par les dénominations TMOS et TEOS. Ces molécules sont classiquement obtenues par réaction du tétrachlorosilane avec de l'alcool anhydre. Le TEOS est obtenu par la réaction:



Le TMOS présente l'avantage, grâce à sa courte chaîne alkyle, de réagir à des vitesses d'hydrolyse élevées au regard de celles observées pour le TEOS. Néanmoins, sa toxicité et son prix élevé incitent les chercheurs de préférer le TEOS.

### 1.2) Le rapport d'hydrolyse W = [H<sub>2</sub>O]/[TEOS]

Le rapport théorique donné par Brinker et Scherrer pour une (hydrolyse/condensation) complète du précurseur de silicium est de 2, étant donné que l'eau est un sous-produit de la réaction. Cependant, même avec un excès d'eau (W>>2), la réaction demeure incomplète. Un rapport de 4 ou plus permet de réaliser une hydrocondensation plus avancée. Néanmoins, ce rapport va affecter la microstructure des gels.

### 1.3) Utilisation d'un catalyseur

L'utilisation d'un catalyseur est indispensable dans la mesure où la gélification peut être très longue: 1000 heures pour un sol de TEOS sans catalyseur, alors que l'ajout d'acide fluorhydrique en faible quantité réduit ce temps à 12 heures seulement. Plusieurs composés peuvent catalyser les réactions impliquées dans la gélification: la plupart des acides minéraux, l'ammoniaque, mais aussi l'acide acétique, la potasse, les amines, certains oxydes et les alkoxydes de titane ou de vanadium.

Le pH joue un rôle important dans la formation des oxydes stables en solution. Des expériences de gélification de sols d'alcoolates de silicium menées en milieu tamponné ont montré que la réaction d'hydrolyse peut être catalysée soit par un acide, soit par une base.

### 1.4) Utilisation d'un adjuvant de séchage

Une des étapes sensibles de la synthèse d'un matériau par voie sol-gel est le séchage; car il peut induire des fissurations lors de l'évacuation du liquide hors des pores. L'utilisation d'un agent chimique de séchage (D. C. C. A) peut alors s'avérer indispensable. L'ajout de formamide (HCONH<sub>2</sub>) apparaît assez tôt dans la littérature et reste encore largement utilisé. Ces composés présentent une tension superficielle faible sur la silice, réduisant les contraintes capillaires lors de l'évaporation du solvant hors des pores. Leur température d'ébullition est généralement élevée; de ce fait l'agent de séchage demeure souvent le dernier produit à évacuer du matériau. Les agents de séchage qui entrent dans la composition du solvant sont susceptibles d'engager des liaisons hydrogène plus ou moins fortes avec les silanols et de ce fait, peuvent avoir un effet sur la condensation.

Le gel synthétisé avec un (D. C. C. A) est plus dense et plus enchevêtré qu'un gel de référence. Ces propriétés améliorent en outre la tenue mécanique des gels.

### 1.5) La température et le temps de gel

Plus la température de synthèse sera élevée, plus la masse moléculaire ( $M_w$ ) du gel sera grande. Après un traitement de calcination, les résidus carbonés sont moins nombreux lorsque la température d'hydrocondensation est plus élevée et que les temps de gélification sont plus importants. Il faut également prendre en compte le fait qu'augmenter la température peut permettre de dissoudre les sels métalliques ajoutés.

#### 1.2.1) L'hydrolyse

L'hydrolyse a lieu par attaque nucléophile par l'oxygène de la molécule d'eau sur le silicium et aboutit à un échange de groupements hydroxyle ou à la substitution d'un ligand alkoxyde par une fonction hydroxyle. La réaction d'hydrolyse est accélérée par l'ajout de catalyseur. Ce dernier est généralement un acide minéral ou une base type ammoniaque. Dans la suite, on parlera du gel "acide" ou "basique", pour désigner un matériau obtenu respectivement avec l'aide d'un acide ou d'une base.

#### 1.2.2) Condensation

La condensation des silanols implique, tant en catalyse acide que basique, la formation rapide d'un intermédiaire chargé, lequel résulte d'une réaction avec un proton (milieu acide) ou un ion hydroxyde (milieu basique). L'acidité des silanols résiduels est augmentée par la substitution d'un groupement O-H par un groupement O-Si. Cela explique la tendance des gros groupements substitués -agrégats résultant de condensations successives à réagir avec des espèces plus petites et moins branchées.

Il apparaît ainsi que la vitesse de condensation inter-agrégats, qui est fonction du degré de substitution, sera intimement liée à la cinétique d'hydrolyse.

#### 1.2.3) Gélification et croissance du gel

Lors de la condensation des silanols, les oligomères produites vont s'agrérer pour former des chaînes plus longues et plus ramifiées, qui vont elles-mêmes se réticuler pour produire un réseau tridimensionnel. À la fin de ce processus, on obtient un amas unique expansé dans la totalité du milieu réactionnel. La gélification ne correspond à aucun événement thermodynamique particulier dans l'histoire du gel.

Du point de vue macroscopique, le sol, au départ parfaitement liquide, devient de plus en plus visqueux jusqu'à l'approche du point de gel, où la viscosité diverge rapidement. La formation du réseau solide provoque une discontinuité mécanique dans l'évolution du gel, et le gel solide se caractérise alors par son module de cisaillement.

#### 1.2.4) Stabilisation et densification du gel

Les gels "secs" sont fragiles et très sensibles à l'humidité ambiante. Il est nécessaire de les stabiliser, aussi bien chimiquement que thermiquement. Cela suppose la poursuite de sa déshydratation et l'évacuation irréversible d'une masse critique de groupements hydroxyle. La stabilisation consiste à chauffer les gels à une température variable selon la porosité, généralement proche de 850°C. On obtient alors un gel poreux stable, appelé "xerogel".

#### 1.2.5) Transitions sol-gel et gel-verre

La densification consiste à vitrifier le gel, c'est-à-dire lui conférer les propriétés structurales, mécaniques, optiques et chimiques d'un verre. Cette étape s'effectue à des

températures généralement proches de 1000°C pour le gel de silice. L'atmosphère de recuit joue ici une grande importance. Il existe différentes méthodes afin d'obtenir un verre:

#### **1.2.5.1) Elaboration d'un verre "monolith".**

À partir du gel sec en faisant subir au gel divers traitements thermiques successifs. Il faut évaluer les changements microstructuraux au niveau des pores du gel ainsi que la stabilité du gel face aux phénomènes de fissures et de dégazage qui risquent d'endommager la structure du verre final. Cette méthode nécessite d'utiliser divers traitements thermiques progressifs visant à prendre en compte l'élimination du solvant (eau et alcool), une relaxation structurale (notamment au niveau des forces capillaires) durant le frittage et une décomposition des groupes alcoxy résiduels. Cette méthode d'élaboration est longue et assez complexe étant donné qu'il faut prendre en compte de nombreux paramètres et que le dégazage est délicat, ce qui va créer des contraintes au sein du matériau.

#### **1.2.5.2) Elaboration de verres à partir de plusieurs poudres d'oxydes issues des gels**

Plusieurs sols, contenant chacun un précurseur différent, sont préparés. La transition sol-gel est réalisée à basse température puis les gels obtenus sont séchés. Les résidus secs sont broyés sous forme de poudre puis calcinés pour éliminer les solvants et les résidus carbonés. Des poudres nanométriques composées d'oxydes purs sont obtenues. Ces poudres sont ensuite mélangées et la conception du verre est réalisée en atteignant le point de fusion du mélange. L'avantage de cette méthode est que les poudres élaborées ayant un haut degré d'homogénéité chimique permettent d'obtenir des temps et des températures de fusion moins élevés qu'avec des poudres commerciales moins pures et utilisées en réaction solide-solide pour l'obtention des verres classiques.

#### **1.2.5.3) Elaboration de verre à partir d'une poudre d'oxydes unique issue d'un gel**

Un sol mixte constitué de différents précurseurs (alcoxydes seuls ou avec des sels métalliques) est préparé. La transition sol-gel et le séchage sont réalisés à basse température. Le verre est ensuite mis en forme à partir d'un mélange poudre (issue du gel) - liant organique fritté ou pressé à chaud. L'étape du frittage va consister à éliminer les groupes organiques résiduels et à fermer les pores sans provoquer une cristallisation précoce. Cette dernière méthode permet de réaliser un mélange très intime (au niveau atomique) de tous les précurseurs. Par conséquent, les verres élaborés à de plus basses températures seront parfaitement homogènes.

## CHAPITRE II

### Les constituants des verres

---



# CHAPITRE II

## Les constituants des verres

### I) Introduction

La composition de verres réalisables est peu variée, nous ne parlerons ici qu'aux verres techniques. Ceux qui nous désignons couramment comme "verre", sont essentiellement constitués d'oxydes. Ces oxydes peuvent être rangés en trois catégories : vitrifiants, fondants et stabilisants que nous les nommons constituants essentiels. La plus part des verres contiennent les trois types d'oxydes; et souvent aussi certaines substances accessoires.

Nous incorporons ces substances pour: affiner, colorer et opacifier les verres. Nous passons en revue des composants du verre et leurs proportions essentielles.

### II) Constituants essentiels

#### II.a) Les vitrifiants

Ils sont des oxydes qui peuvent être obtenus à l'état vitreux sans addition d'aucune autre substance; ils sont:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{GeO}_2$ .

Les atomes "O" forment la base d'un réseau très compacte, les atomes  $\text{Si}^{+4}$ ,  $\text{B}^{+3}$  et  $\text{P}^{+4}$  ou  $+5$  qui les unissent s'appellent **formateurs de réseau**.

##### II.a.1) la silice ( $\text{SiO}_2$ )

Introduit sous forme de sable. Le quartz moulu n'est employé que très exceptionnellement quand une pureté théorique est nécessaire.

##### II.a.2) l'anhydride borique ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )

Il est assez exceptionnelle qu'il soit employer comme vitrifiant unique. Ce cas se rencontre dans quelques verres spéciaux d'optique qui doivent subir une protection spéciale. Par contre, il est très employé dans les verres de silicates ( $\approx 15\%$  de  $\text{B}_2\text{O}_3$ ). Les sources de  $\text{B}_2\text{O}_3$  sont: l'acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) et le borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ).

##### II.a.3) l'anhydride phosphorique ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )

Il est peu employé à cause de sa faible tenue à l'eau, il n'est utilisé que s'il est associé à d'autres oxydes. Les poudres d'os calcinées sont leur principale source, elles contiennent entre 60 et 80% de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

##### II.a.4) l'oxyde de germanium ( $\text{GeO}_2$ )

Il donne des verres très denses (3,6377), verre normal (2,4-2,5), verre cristal (3); très réfringent, indice de réfraction  $n=1,6069$ , verre normal (1,5), verre cristal (1,55), largement transparents dans l'infrarouge. Ils sont utilisés comme guides d'ondes pour la transmission des signaux. Lorsqu'il est dopé avec des terres rares, cet oxyde est utilisé comme matrice laser ou comme amplificateur optique. Il est peu transparent au rayonnement ultra violet.

#### II.b) les fondants

La silice est un vitrifiant très réfractaire ( $T_f$  cristobalite =  $1723^\circ\text{C}$ ), il est nécessaire de lui ajouter un fondant pour la fondre. Ce corps abaisse la température de fusion de mélange et

favorise son passage à l'état liquide. L'industrie verrière emploi généralement les carbonates de sodium ( $\text{NaCO}_3$ ) et les sulfates de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

### II.c) les stabilisants (alcalino-terreux)

Un verre qui contient uniquement des vitrifiants et des fondants est très altérable vis-à-vis les agents atmosphériques. Il peut se dissoudre complètement dans l'eau. Il est nécessaire de lui ajouter des substances qui empêchent son altération par les produits chimiques et les agents atmosphériques.

De point de vu structurale, les stabilisants sont des modificateurs de réseau. Les stabilisants couramment utilisés dans la verrerie sont :  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{PbO}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le choix d'un stabilisant dépend de son influence sur les propriétés du verre (fusibilité, aptitude au travail et prix de revient).

#### II.c.1) la chaux ( $\text{CaO}$ )

Donne de propriétés moyennes qui conviennent à la majorité des verres. La chaux est très employée à cause de son prix peu élevé. Le verre à la chaux se fige assez rapidement. Ce stabilisant est introduit dans la composition du verre sous forme de carbonate calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) qui existe dans la nature en quantités inépuisables sous forme de craie et calcaire.

#### II.c.2) la magnésie ( $\text{MgO}$ )

Introduite en pourcentages assez faibles, elle améliore les propriétés mécaniques et la résistance à l'altération des verres calciques. Elle réduit la dilatation thermique et la tendance à la dévitrification, ainsi que l'élargissement de palier du travail.

Le  $\text{MgO}$  vient de deux sources essentielles: la **Giobertite** ( $\text{MgCO}_3$ ), mais elle est très couteuse pour un usage courant. La **Dolomie** ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) elle est généralement ferrugineuse, donc une grande prudence doit être faite surtout dans la fabrication du verre transparent.

#### II.c.3) l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ )

Il est employé dans les verres d'optique et ceux qui doivent résister aux agents chimiques, ainsi que dans certains verres colorés.

#### II.c.4) l'oxyde de barium ( $\text{BaO}$ )

Communique au verre une densité et une réfringence élevée et un bel éclat qui conduit à l'incorporer dans la composition de demi-cristal. En outre, il ralentie la tendance à la dévitrification du verre à la chaux sans augmenter la difficulté à la fusion. Une proportion importante rend le verre altérable et sujet à la dévitrification. Le  $\text{BaO}$  est introduit sous forme de barytine ( $\text{BaSO}_4$ ).

#### II.c.5) l'oxyde de plomb ( $\text{PbO}$ )

C'est le produit fondamental dans le verre dit "cristal" auquel il donne son éclat, sa densité, sa sonorité. Il donne des verres très fusibles et très altérables si on dépasse certaines proportions. Il est introduit sous forme de massicot ( $\text{PbO}$ ) ou de minium ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ).

#### II.c.6) l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

C'est le plus efficace des stabilisants, la quantité qui doit être ajouté est limitée; même en faibles quantités, il rend le verre peu fusible et difficile à affiner. En outre, il augmente la résistance à l'altération, la résistance mécanique, réduit la dilatation thermique, contrarie la dévitrification et élargit le palier de travail. Il est introduit sous forme d'oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou de feldspath.

### III) Constituants secondaires

Théoriquement, les trois (03) types de constituants précédents suffisent pour donner de bons verres. Toutefois, pour que l'affinage s'effectue assez rapidement, il est nécessaire d'ajouter un affinant. Dans certains cas, nous désirons colorer le verre ou le rendre diffusant de la lumière. Nous devons alors ajouter un colorant et un opacifiant dans la composition de verre.

#### III.1) les affinants

Ceux sont des substances qui se décomposent par chauffage en dégageant un grand volume de gaz qui brasse et homogénéise le verre en fusion.

Les affinants les plus usuels sont:  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

#### III.2) les colorants

Les matières capables de colorer le verre sont nombreux et variables: métaux, métalloïdes, oxydes, sulfures ....etc.

#### III.3) les opacifiants (opalisants)

Ils colorent le verre en blanc non transparent. Les opalisants les plus usuels sont: les fluorures ( $\text{CaF}_2$ ), la cryolithe ( $3\text{Na.F.AlF}_3$ ).

## CHAPITRE III

### Conditions de vitrification des verres

---



# CHAPITRE III

## Conditions de vitrification des verres

### I) Introduction

De nombreuses études ont été faites pour expliquer l'aptitude à la vitrification. On peut les classer en deux catégories: les unes fondées sur des concepts structuraux, d'autres critères basés sur des considérations cinétiques et constituent la deuxième classe.

#### a) Théories structurales

Vu la grande diversité des substances vitrifiables, il est difficile de trouver des critères généraux qui peuvent s'appliquer à tous les cas, mais chacune des règles a ses propres limites.

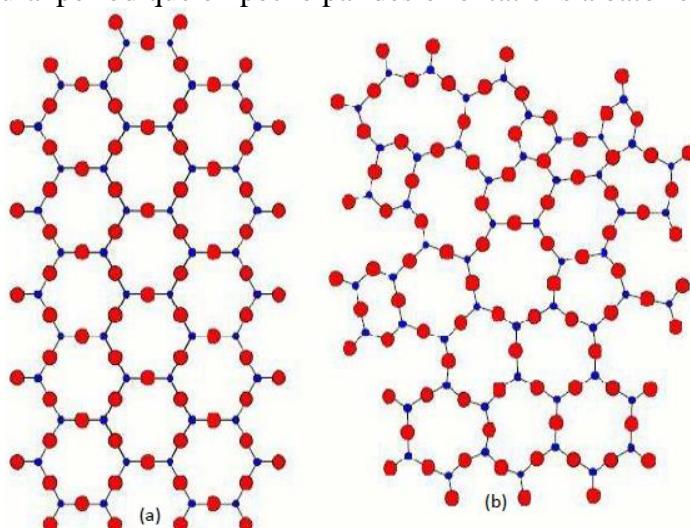
##### a.1) Critère de Goldschmidt (1926)

Il a étudié la structure des verres d'oxydes inorganiques. Il a développé une théorie sur la formation de verre pour un oxyde simple de type  $M_mO_n$  ( $M$  est le cation). Il a également considéré que la formation de verre est possible si le rapport des rayons atomiques  $r_a/r_c$  est compris entre 0.2 et 0.4 où  $r_a$  et  $r_c$  sont respectivement les rayons ioniques de l'anion et de cation. Cette condition est satisfaite pour les oxydes  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$  et  $GeO_2$ ; et par suite pour  $BeF_2$ . En cristallochimie le rapport  $0.2 < r_a/r_c < 0.4$  implique une structure tétraédrique.

Par conséquent Goldschmidt a affirmé que cet arrangement est nécessaire pour la formation de verre. Mais cette condition n'est plus applicable pour certains cas, par exemple l'oxyde  $BeO$  impossible de le vitrifier.

##### a.2) Règles de Zachariasen (1932)

Il a formé le concept d'une structure aléatoire continue de réseau pour un verre, avec l'arrangement structural périodique empêché par des orientations aléatoires.



*Figure 1 : Représentation bidimensionnelle de la structure: (a) la silice cristalline et (b) la silice amorphe selon Zachariasen.*

Zachariasen a également proposé un ensemble de règles pour tenir compte de cette structure:

- 1- Le nombre d'atomes d'oxygène entourant n'importe quel cation donné doit être petit.
- 2- Aucun atome d'oxygène ne doit être lié à plus de deux cations.
- 3- Les polyèdres formés par les oxygènes doivent avoir en commun uniquement leurs sommets et non leurs arêtes ou leurs faces.
- 4- Au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autre polyèdre.

Ces conditions sont remplies par des oxyde de types  $M_2O_3$ ,  $MO_2$  et  $M_2O_5$ ; et pratiquement a été confirmé par l'existence des verres de  $B_2O_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ et  $P_2O_5$ .

### b) Critère basé sur la force de liaison

#### b.1) Critère de Sun et Rawson

Pour qu'un oxyde en fusion puisse conduire à un verre par trempe, il faut que dans le liquide les atomes soient déjà arrangés en entités polymérisées avec des liaisons suffisamment solides pour empêcher tous réarrangements atomiques vers une structure cristalline. SUN a estimé la rigidité de la liaison M-O par la force  $F$  donné par:  $F = \frac{E_d}{N_c}$ . Où  $E_d$  l'énergie de dissociation de l'oxyde  $M_mO_n$  cristallin en ses éléments à l'état vapeur et  $N_c$  la coordination de M dans  $M_mO_n$  cristallisé.

Selon la valeur de  $F$ , les oxydes sont classés en tant que formateurs si ( $F \geq 80$  kcal/mol), modificateurs ( $F \geq 60$  kcal/mol) et intermédiaires ( $60 \leq F \leq 80$  kcal/mol).

Ce critère indique que la présence de liaisons mixtes est nécessaire pour obtenir un désordre.

### c) Critère cinétique

A la température de fusion  $T_f$  la vitesse de croissance ( $U$ ) est nulle. Au contraire, si les courbes sont nettement séparées (Figure 2) au refroidissement, le liquide surfondu passe tout d'abord dans un domaine de température où la croissance de germes serait possible mais ces germes ( $I$ ) n'ont pu se former. À plus basse température, les germes apparaissent, mais leur croissance est interdite puisque la vitesse de croissance est nulle. Aucun cristal ne sera formé.

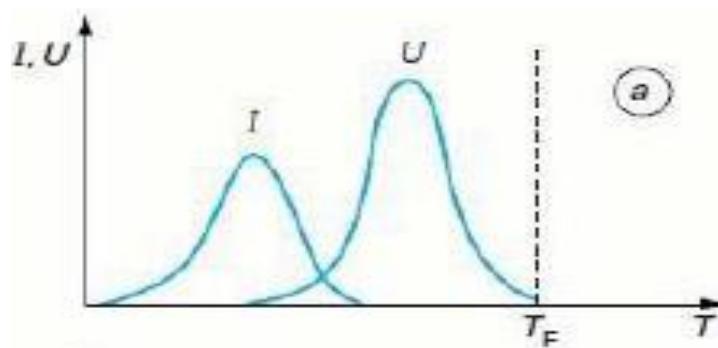


Figure 2: Evolution de la vitesse de nucléation ( $I$ ) et de croissance ( $U$ ) en fonction de la température.

## II) La viscosité du verre

La propriété la plus importante pour la fusion et le travail du verre est la viscosité, car nombreux processus en dépendent.

La viscosité  $\eta$  caractérise la force nécessaire pour déplacer deux surfaces parallèles à une distance déterminée l'une de l'autre avec une vitesse déterminée. Si les deux surfaces ont chacune une section de  $1 \text{ cm}^2$ , si elles sont distantes de  $1 \text{ cm}$  et pour les vitesses de  $1 \text{ cm/s}$ , la force nécessaire est 1 dyne. La viscosité est exactement  $1 \text{ dyne.s.cm}^{-2}$  c'est-à-dire  $1 \text{ poise}$ ,  $\eta$  ( $\text{N.s.m}^{-2}$ ).

La viscosité pourra être définie par un coefficient qui caractérise le frottement interne dans une substance déterminée. Si deux couches d'un fluide se déplacent parallèlement l'un par rapport à l'autre avec des vitesses différentes; il s'exerce entre elles une action qui tend à égualiser leurs vitesses. Si le gradient de vitesse de deux couches est  $\frac{dv}{dx}$ , la force qui agit sur la surface de contact  $S$  s'appelle frottement interne a pour valeur  $f = \eta \cdot S \cdot \frac{dv}{dx}$ ;  $\frac{f}{S} = \eta \cdot \frac{dv}{dx}$ ;  $\sigma = \eta \cdot \frac{dv}{dx}$ ;  $\sigma = \eta \cdot \varepsilon'$ ; avec  $\varepsilon$  déformation et  $\varepsilon'$  vitesse de déformation.

$$\sigma = \frac{f}{S}; \text{ Contrainte, } \eta = \frac{\sigma}{\varepsilon'} [\text{N.s.m}^{-2}] = \text{poise}, \text{ d'autre part } \sigma = E \varepsilon'; E \text{ module de Young.}$$

## II.1) Evolution de la viscosité en fonction de la température

L'écoulement visqueux d'un liquide est un processus cinétique thermiquement activé. Le processus cinétique de la viscosité ( $\eta$ ) est décrit par l'hypothèse de Boltzmann (la loi d'Arrhenius)  $\eta = \eta_0 e^{\frac{E_n}{KT}}$ ; où K est la constante de Boltzmann,  $\eta_0$  est constante,  $E_n$  est l'énergie d'activation, T est la température.

Pour un état hors équilibre ce modèle ne convient plus. Un autre modèle a été développé par Vogel-Fulcher-Tamman (V.F.T)  $\eta = \eta_0 e^{\frac{E_n}{(T-T_0)}}$ .

A la température ambiante  $\eta$  est très élevée  $\approx 10^{19}$  poises, c'est-à-dire qu'elle représente un corps fragile (voir figure 3).

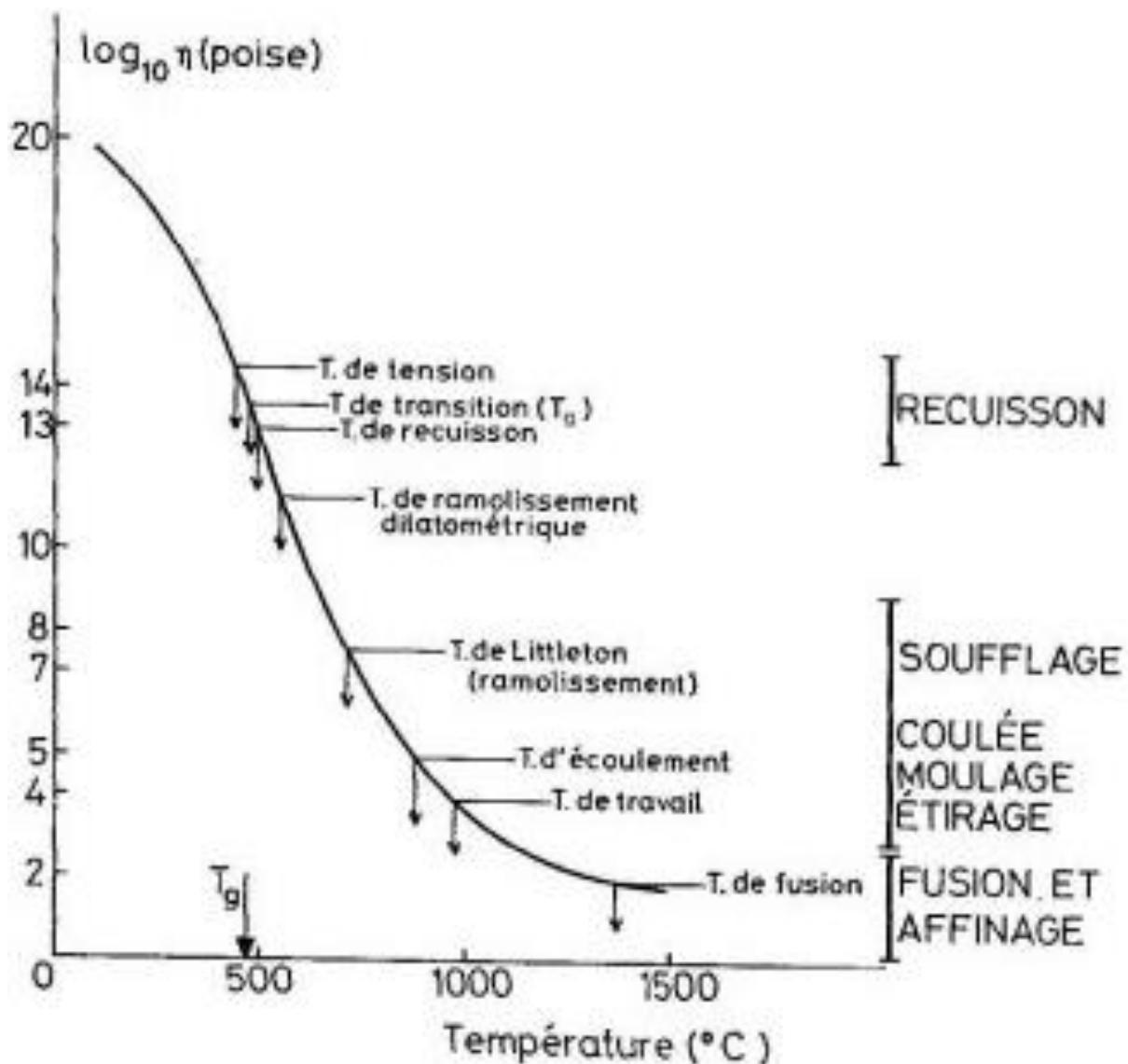


Figure 3: Evolution de la viscosité en fonction de la température

Lorsque la température augmente  $\eta$  diminue tous d'abord peu, puis rapidement et enfin lentement pour atteindre la température habituelle de fusion (1400-1800°C), une valeur encore relativement élevée d'environ  $10^2$  poise. A titre de comparaison la viscosité de l'eau à 20°C est  $10^{-2}$  poises.

## II.2) Importance de la viscosité

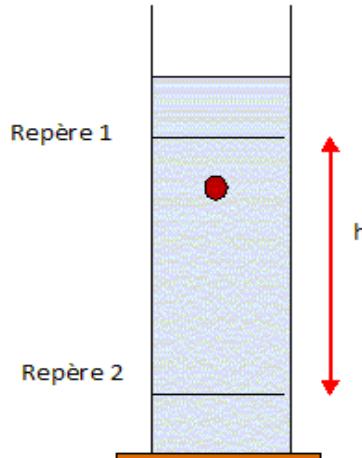
Quelque soit la nature de verre à obtenir ou la méthode de fabrication et de mise en forme, la viscosité joue un rôle essentiel: à la fusion elle ralentie les réactions; à l'affinage elle freine l'élimination des bulles qui se dégagent à partir de la masse fondue. Lors du façonnage elle s'oppose aux déformations que nous les gravons au verre et conserve cette forme. Au recuit, elle contrarie les relâchements des tensions internes qui ont pris naissance par refroidissement brusque ou irrégulier au cours du travail et qu'il importe de faire disparaître pour assurer aux pièces leurs solidité.

### II.3) Méthodes de mesure de la viscosité

Etant donné l'intervalle étendu de viscosité à mesurée on est conduit à utiliser des méthodes appropriées pour chaque domaine. En allant dans le sens croissant on distingue les méthodes suivantes:

#### II.3.a) Viscosimètre à chute de bille

Pour des viscosités comprises entre  $10^2$ - $10^7$  poises on utilise des méthodes basées sur la loi des stokes  $f=6\pi r\eta v$ . Qui donne la force s'exerçante sur une sphère de rayon  $r$  se déplaçant avec une vitesse  $v$  dans un fluide de viscosité ( $\eta$ ).



*Figure 4: Principe de viscosimètre à chute de bille*

#### II.3.b) Viscosimètre à rotation

On mesure le couple s'exerçant sur un cylindre plongeant dans un fluide contenu dans un creuset animé d'un mouvement de rotation ou bien le couple s'exerçant sur le creuset, le cylindre étant mis en rotation (figure)  $\eta = \frac{CM}{W}$ ;  $M$  est le couple de torsion mesuré;  $W$  est la vitesse angulaire;  $C$  est une constante dépendant de la géométrie de l'appareil.

Pour un cylindre de rayon  $r$  plongeant sur une longueur  $L$  dans un creuset de rayon  $R$ :

$$\eta = \frac{1}{4\pi L} \left( \frac{1}{r^2} - \frac{1}{R^2} \right) \frac{M}{W}; \text{ Où } C = \frac{1}{4\pi L} \left( \frac{1}{r^2} - \frac{1}{R^2} \right).$$

- $L$ : profondeur d'immersion du cylindre intérieur.
- $R$ : rayon du creuset cylindrique extérieur.
- $r$ : rayon du cylindre intérieur
- $W$ : vitesse angulaire
- $M$ : couple de mouvement de rotation ( $10^{-10} - 10^4$ )

#### II.3.c) Viscosité à allongement de fibre (fil de verre, étirage)

Pour évaluer des viscosités plus élevées ( $10^7$ - $10^{15}$ ). On mesure la viscosité d'allongement d'un solide allongé (fibre) sous l'action d'une contrainte d'extraction.

Si  $F$  est la force agissant sur une fibre de diamètre  $d$  et de longueur  $L$ , la viscosité s'obtient à partir de la relation:  $\frac{4F}{\pi d^2} = 3\eta \frac{1}{L} \frac{dL}{dx}$ ;  $\eta = \frac{Lgl}{3\pi r^2 v}$ ;

L: longueur de fil de verre, l : la charge accrochée au fil, r : rayon de la fibre.  
Cette méthode sert à déterminer trois points plus importants: température de ramollissement, de recuit et de tension.

## CHAPITRE IV

### Propriétés mécaniques des verres

---



## CHAPITRE IV

# Propriétés mécaniques des verres

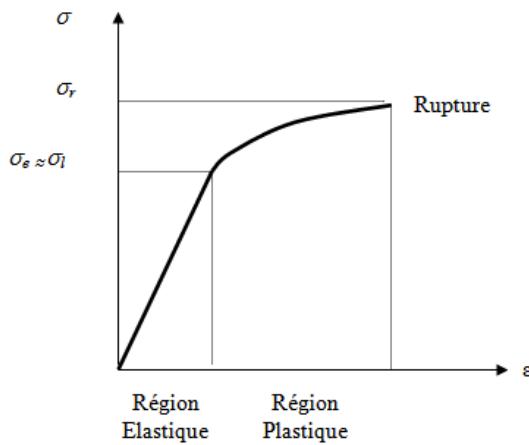
### I) Introduction

Les propriétés mécaniques du verre présentent une importance technologique particulière, aussi bien pour ce qui concerne les pièces à usage mécanique qui doivent satisfaire à des exigences particulières; que pour des pièces dont la vocation première n'est pas d'avoir un emploi en mécanique.

Ainsi, par exemple les réfractaires doivent présenter des caractéristiques données sur le plan thermique: la température de fusion ou de décomposition élevées, la réaction chimique faible vis-à-vis des agressions externes,...etc. Mais la résistance aux chocs thermiques et la résistance au fluage s'avèrent par fois les caractéristiques qui limitent l'utilisation de tel matériau.

Les fibres optiques doivent satisfaire à des conditions rigoureuses quand à la transparence, l'indice de réfraction, ...etc. Outre, une charge à la rupture élevée et un degré de fiabilité mécanique sont indispensables.

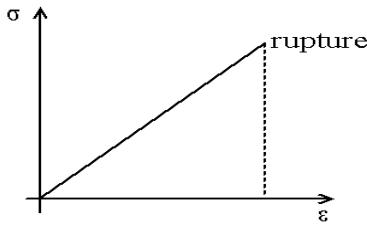
Il apparaît donc nécessaire pour un technologue de connaître les propriétés mécaniques des matériaux qui les emploie et de chercher continuellement à les améliorer.



*Figure 1: Essai de traction d'un matériau ductile*

La figure 1 présente un essai de traction d'une éprouvette métallique, subit d'abord une déformation  $\varepsilon$  (réversible) proportionnelle à la contrainte  $\sigma$  (loi de Hooke). Puis, une déformation plastique (irréversible) au-delà de la limite d'élasticité  $\sigma_e$ , jusqu'à la fracture qui survienne pour une contrainte de rupture  $\sigma_r$ . Ce type de comportement caractérise un matériau ductile.

Le verre possède un comportement différent (figure 2), sous l'action d'une contrainte de traction il se déforme élastiquement jusqu'à la rupture sans déformation permanente (plastique). Ce mécanisme de rupture brutale qui n'est pas précédé d'aucune phase de plasticité caractérise les matériaux fragiles dont le verre est un exemple typique.



**Figure 2:** essai de traction d'un matériau fragile

## II) Essais mécaniques

### 1) définition de déformation

La déformation d'un solide sous l'action d'une force est dite élastique si elle est complètement réversible; c-à-d le solide retrouve sa forme initiale lorsque l'action de la force externe disparaît. Dans le cas contraire on dit qu'il y a une déformation plastique ou fluage, qui laisse une déformation permanente. Analytiquement, la déformation est définie comme variation de dimensions qui dépend de la force appliquée par unité de surface ou contrainte.

### 2) Solide élastique idéal

Tant que la déformation reste faible on admet la proportionnalité de déformation-contrainte, ceci constitue la loi de Hooke. Ce rapport est dit module élastique. Selon le type de déformation, il ya différents modules:

#### 2.a) Contrainte longitudinale

Un solide prismatique de longueur  $l_0$  soumis à une contrainte axiale  $\sigma_a = \frac{F}{S}$  subit une déformation  $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$ , le module de Young est défini par la relation  $E = \frac{\sigma_a}{\varepsilon}$ ;  $\sigma = E \cdot \varepsilon$ . ce module définit la résistance du matériau avant la rupture.

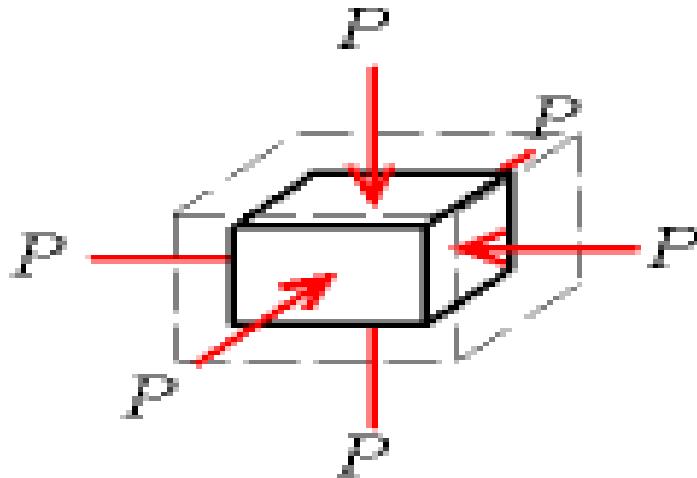
Lors de la dilatation, il se produit dans la direction perpendiculaire à l'allongement une contraction transversale. Si on prend l'allongement relatif  $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$  et la contraction transversale relative  $\frac{\Delta d}{d_0}$ , le rapport  $\frac{(\Delta d/d_0)}{(\Delta l/l_0)}$  est appelé le nombre de poisson ( $\nu$ ).

#### 2.b) Contrainte tangentielle

Sous l'action d'une contrainte tangentielle (glissement ou torsion)  $\sigma_t = \frac{F}{S}$  le solide subit une déformation angulaire  $\text{tg} \delta \approx \delta$  proportionnelle à  $\sigma_t$ , le module de cisaillement est donné par  $G = \frac{\sigma_t}{\delta}$ .

#### 2.c) Pression isotrope

Sous l'action d'une pression perpendiculaire le solide subit une variation relative de volume  $\frac{-\Delta v}{v}$



**Figure 3:** Principe de la pression isotrope

Le module de compression  $K$  est défini par la relation:  $K = -P/(\Delta\nu/\nu)$ , l'inverse de  $K$  est la compressibilité  $\beta = \frac{1}{K}$ ;

$$D = \frac{1}{E} \text{ Complaisance;}$$

$$J = \frac{1}{G} \text{ Complaisance de cisaillement.}$$

$E$ ,  $G$ ,  $K$  et  $\nu$  sont liés par les relations suivantes:

$$E = 2(1 + \nu)G ; E = 3(1 - 2\nu)K .$$

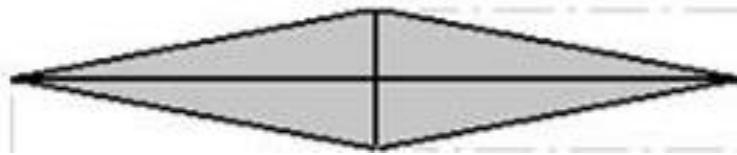
Deux de ces paramètres suffisent pour caractériser le comportement d'un solide isotrope.

### 3) La microdureté

La dureté caractérise la résistance d'un matériau à la pénétration [1]. Si on applique au verre une forte charge avec une pointe fixe, il se produit d'abord une déformation jusqu'à ce qu'il apparaisse des faibles fissures pour des charges élevées.

Le microduromètre est équipé par des têtes de diamant.

$$\text{Tête losangique} \rightarrow \text{dureté Knoop } H_c = 1,45 \frac{P}{d^2} .$$

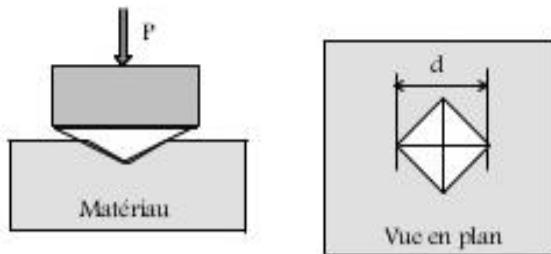


**Figure 4:** l'empreinte Knoop

$$\text{Tête sous forme de pyramide} \rightarrow \text{dureté Vickers } H_v = \frac{F}{S} = \frac{2F \cdot \sin(\frac{\alpha}{2})}{d^2} = 1,854 \frac{F}{d^2} .$$

- $F$ : charge appliquée (N)
- $S$  : surface de l'empreinte ( $\text{mm}^2$ )
- $d$ : valeur moyenne de la diagonale
- $\alpha$  : angle au sommet du pénétration ( $136^\circ$ )

Pour un même échantillon, les valeurs de dureté présentent toujours une certaine dispersion. Il est donc indispensable de faire plusieurs mesures et d'en prendre la moyenne.



*Figure 5 : l'empreinte Vickers*

#### 4) Masse volumique

Bien que la masse volumique du verre n'ait pas une grande importance pratique pour les applications. On a besoin de cette valeur pour déterminer d'autres propriétés et l'on peut, à partir de mesures de la masse volumique, contrôler de façon simple la constance de la composition d'un verre. Par définition la masse volumique  $\rho$  est la masse par unité de volume. L'unité de base officielle SI est le  $\text{Kg/m}^3$ , néanmoins, la plupart des valeurs sont exprimées dans une unité dérivée, le  $\text{g/cm}^3$ .

De nombreuses méthodes sont utilisées pour la mesure de la masse volumique. La méthode du pycnomètre est la plus utilisée actuellement.

# Aspect industriel

## Technologie de fabrication du verre

---

### CHAPITRE V

#### Matières premières et préparation d'un mélange vitrifiable

---



## CHAPITRE V

# Matières premières et préparation d'un mélange vitrifiable

I) Les matières premières destinées à la fabrication du verre sont généralement:

- 1) **Le sable** de carrière est introduit dans "la composition" de verre. Il représente la source essentielle de  $\text{SiO}_2$ . Le quartz moulu n'est employé que très exceptionnellement quand une pureté théorique est nécessaire. En général, les gros grains ne réagissent pas avec les autres composants de "la masse vitrifiable". Les sables doivent posséder des grains assez fins pour procurer l'économie d'un broyage. Peu d'entre eux sont susceptibles de servir en verrerie pour des raisons de pureté chimique et de granulométrie. Parmi les impuretés que les sables peuvent contenir; le fer est la plus préjudiciable, la teneur en oxyde de fer que l'on peut admettre dépend de la qualité de verre à obtenir. On a parfois préconisé la déferrisation de sable en transformant le fer qui le contient en chlorure de fer  $\text{FeCl}_3$  qui se volatilise à  $316^\circ\text{C}$ . Il est prudent de ne pas dépasser les quantités suivantes en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Type de verre	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (% massique)
Verre d'optique et cristal	0,015
Gobeletterie courante	0,025
Verre à glaces	0,04
Verre à vitres	0,15

*Tableau 1: Pourcentage de l'oxyde de fer toléré dans chaque type de verre*

Des sables plus purs (sable de Fontainebleau) contenant de faibles teneurs d'impuretés ( $< 0,02\%$  d'oxyde de fer) sont réservés pour élaborer les verres d'optique et la cristallerie. Les sables extraits du gisement doivent donc souvent tamisés et également soumis en un lavage afin d'éliminer les substances argileuses et organiques. De ce fait, le sable chargé contient 10 à 15% d'eau dont il conserve 2 à 3% sur les wagonnets. Il est important de tenir compte de l'humidité lors de la préparation de la "composition".

- 2) **Le carbonate de sodium** ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) fabriqué par le procédé Solvay (réaction chimique entre le chlorure de sodium et un carbonate de calcium), est l'apport de  $\text{Na}_2\text{O}$ .
- 3) **Le calcaire** ( $\text{CaCO}_3$ ), **la dolomie** ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ).

4) **Le sulfate de sodium** ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), est la source de  $\text{SO}_3$ , donc l'agent oxydant.

5) **Les feldspaths**

$6\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$  (orthose)  
 $6\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$  (albite),

Les silicates alcalins d'alumine naturels (les feldspaths) sont introduits comme source d'alumine.

6) **Les laitiers:** silicates de fer et de calcium, produits par les hauts fourneaux, apportent le caractère réducteur, tous comme le **charbon** utilisé de préférence dans les verres de qualité.

7) **Le kaolin** ( $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) est utilisé dans le cas d'un verre exempt des alcalins.

8) **La chromite( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ )**, oxyde naturel de chrome et de fer est un des colorants très utilisés pour les verres verts.

9) **Le calcin** (groisil): des déchets de verre provenant de la production, est ajouté après son concassage.

Il faut savoir que l'on peut refaire du verre de bonne qualité avec du verre recyclé (calcin) sans restriction, mais à condition de respecter un cahier de charges spécifique vis-à-vis de contaminants nuisibles pour la fusion comme:

- un taux d'infusibles (graviers, porcelaine...) < 50 g/tonne
- un taux de réducteurs libres (papiers, plastiques...) < 500 g/tonne
- un taux de métaux libres < 5 g/tonne
- un taux de vitrocéramiques (verre culinaire) = 0
- un taux d'humidité < 3%
- une granulométrie  $3,15 < \phi < 50$  mm.

À ces matières premières, il est demandé des qualités particulières de pureté et de stabilité. Il s'agit essentiellement des niveaux d'humidité et de seuil des impuretés.

La granulométrie ne doit pas être trop fine; pour éviter la formation de poussières, ni trop élevée; afin de ne pas ralentir la vitesse de fusion.

L'absence de minéraux lourds infusibles.

Une teneur en humidité limitée sur certains produits sensibles à la prise en masse.

Le tableau suivant donne quelques caractéristiques importantes pour obtenir un bon comportement pendant l'opération de fusion, en particulier:

Matière première	Granulométrie	Humidité	Autres
Sable	0,10< $\phi$ < à 0,63 mm	*	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 0,025 % si verre blanc, et pas de minéraux lourds.
Carbonate de sodium	$\phi$ < 2 mm	H <sub>2</sub> O < 0,3%	NaCl < 0,20%
Carbonate de calcium	$\phi$ < 2 mm	*	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 0,025 % si verre blanc
Dolomie (phonolite), feldspath (néphéline) 2SiO <sub>2</sub> .Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .(Na, K) <sub>2</sub> O	0,10< $\phi$ < à 0,63 mm	*	Pas de minéraux lourds.
Chromite de fer	$\phi$ < 0,10 mm	H <sub>2</sub> O < 0,3%	
Charbon (coke)	$\phi$ < 0,9 mm		Soufre: S< 1%
Sulfate de sodium	0,10< $\phi$ < 0,63 mm	*	

**Tableau 2:** Quelques caractéristiques des matières premières pour obtenir une bonne fusion.

\* Quand cette case est vide, c-à-d , la matière première n'est pas sensible à la prise en masse.

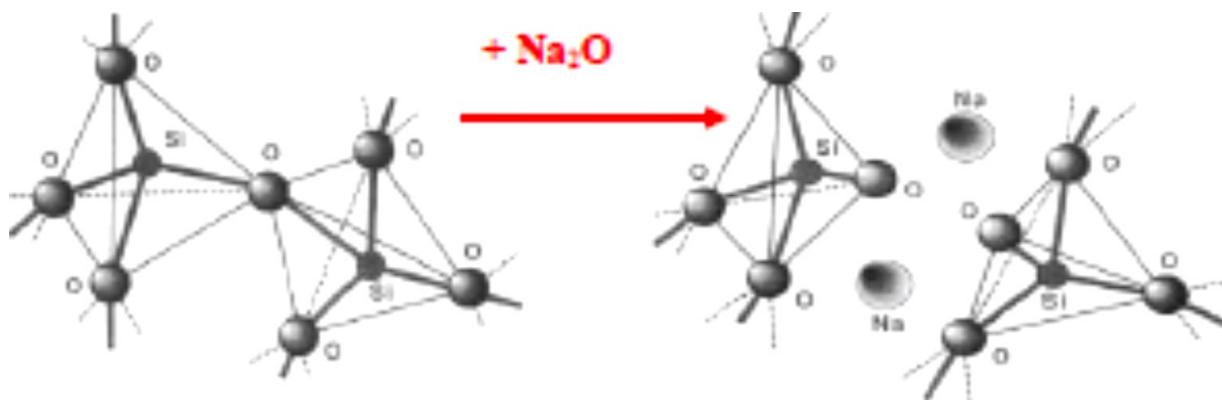
Les matières premières sont des produits naturels ou synthétiques, soigneusement sélectionnées. Elles ont un impact sur le coût du verre (jusqu'à 30% du prix de revient) ainsi que sur sa qualité et son rendement.

Les coûts des matières premières varient dans de grands rapports. Le moins cher est le sable, les matières les plus chères sont le carbonate de sodium et les porteurs de bore: le borax (Na<sub>2</sub>O.2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.10H<sub>2</sub>O), l'acide borique (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) et la colémanite (Ca<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>.5H<sub>2</sub>O).

C'est pourquoi les verriers s'efforcent de ramener la teneur en alcalins dans le verre au niveau le plus bas possible et d'utiliser le bore seulement quand ils ne peuvent pas faire autrement.

## II) Les fondants

Ils abaissent de quelques centaines de degrés la température de fusion de mélange vitrifiable et favorisent son passage à l'état vitreux. Dans les verres de silice pure, tous les ions O<sup>2-</sup> liés à deux cations Si<sup>4+</sup>, s'appellent oxygènes pontant. L'insertion de l'oxyde Na<sub>2</sub>O coupe la liaison Si-O-Si et les ions O<sup>2-</sup> qui ne partageant plus qu'une seule liaison avec Si<sup>4+</sup> s'appellent oxygène non pontant. Figure1.



**Figure 1:** Rupture de la liaison Si-O-Si par l'oxyde de sodium

Dans l'industrie verrière, on utilise généralement les alcalis  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$ . Ils sont introduits sous forme de carbonate  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , de sulfate  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et parfois apportés par les feldspaths dans les verres courants, quand à  $\text{K}_2\text{O}$  fondant plus cher, il est utilisé dans le verre dit "cristal" et certains verres colorés.

À ces matières s'ajoutent d'autres constituants mineurs (petits produits) ont un rôle particulier. Il s'agit des constituants secondaires.

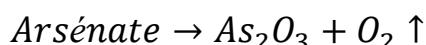
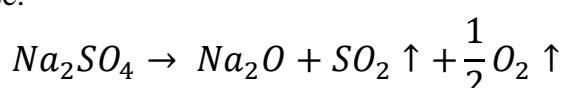
### III) Les constituants secondaires

Ils sont introduits à un taux qui ne dépasse pas 1% en masse.

#### 3.a) Les affinants

Ceux sont des composés qu'on ajoute pour accélérer l'élimination des bulles gazeuses que contient le verre en fusion.

L'affinage chimique est une opération compliquée; elle consiste à ajouter le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et/ou  $\text{As}_2\text{O}_3$  qui libèrent en fin de processus de fusion des quantités importantes des gaz qui prennent naissance sur les fines bulles déjà formées en augmentant leur volume, les entraînent rapidement vers la surface:



#### 3.b) Les colorants

Pour la production de verre coloré, on utilise des substances appropriées dans le mélange vitrifiable. L'intensité de la coloration dépend de la quantité de colorant introduit dans "la composition", de la présence de substances oxydantes ou réductrices dans l'atmosphère du four, de la conduction thermique de la fusion et de type de coloration.

Le tableau suivant liste les principaux colorants et leurs effets en fonction des conditions opérationnelles oxydantes ou réductrices.

Colorants	Conditions oxydantes	Conditions réductrices
<b>Oxyde de cobalt</b>	Bleu	<b>Bleu</b>
<b>Oxyde de cuivre</b>	Aigue-marine	<b>Vert</b>
<b>Manganèse</b>	Violé	/
<b>Cobalt-manganèse</b>	Améthyste, noir	<b>Améthyste, noir</b>
<b>Fer</b>	Jaune	<b>Vert bleu</b>
<b>Soufre-fer</b>	/	<b>Jauneambre</b>
<b>Soufre-cadmium</b>	/	<b>Jaune</b>
<b>Soufre-cadmium-</b>	/	<b>rouge</b>
<b>Or</b>	/	<b>Rouge rubis</b>
<b>Argent</b>	/	<b>Jaune</b>

*Tableau 3: les principaux colorants de verre.*

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

Après analyses chimiques des matières premières; leurs quantités dans le mélange vitrifiable sont calculées par l'usine.

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 est placé au-dessus du convoyeur à bande qui transporte les matières premières pour mesurer en continu l'humidité de celles-ci dans les usines modernes de fabrication de verre.

## CHAPITRE VI

### Elaboration du verre

---



# CHAPITRE VI

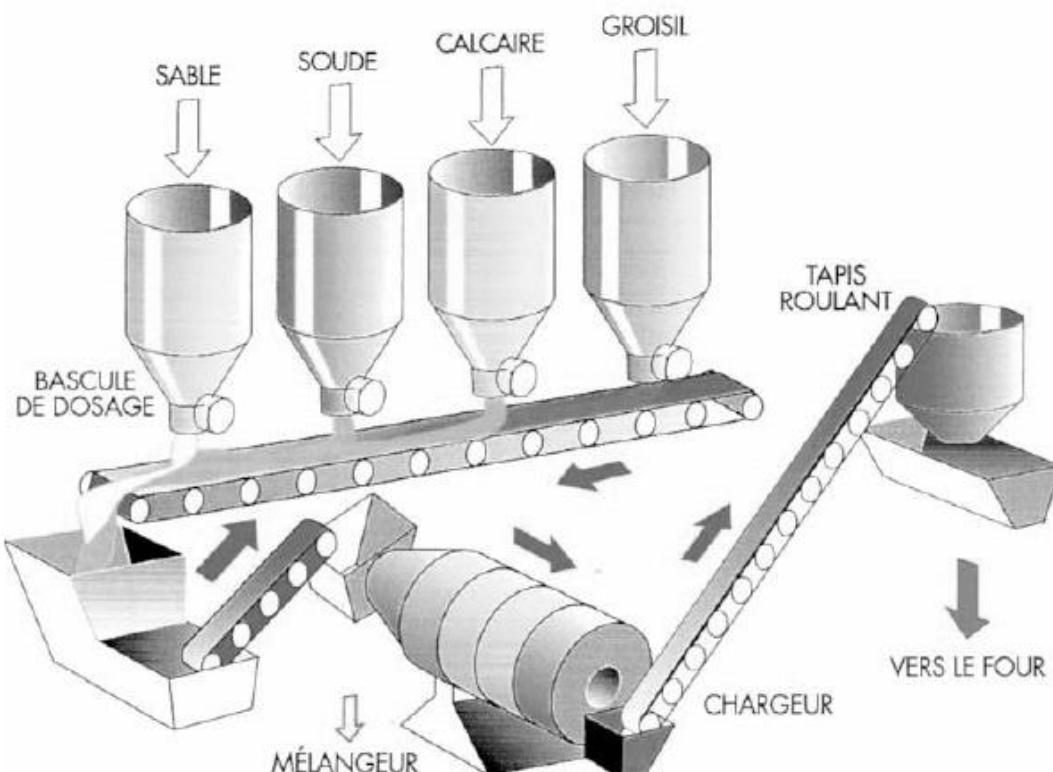
## Elaboration du verre

### I) Introduction

Le verre s'obtient par la fusion dans un four à température élevée d'un mélange vitrifiable. Les matières premières, qui sont mélangées à une quantité adéquate de déchets de verre. Tous les composants sont en poudre et les dimensions des grains ont une importance fondamentale pour la réussite de la fusion. L'homogénéité du mélange est donc nécessaire: en outre; la granulométrie, la bonne qualité de mélange et l'ajout de petites quantités d'eau permettant d'empêcher la séparation entre les phases.

### II) Préparation de mélange vitrifiable

Les différents composants sont tout d'abord pesés individuellement, puis humidifiés (environ 1,2 % H<sub>2</sub>O) et mélangés mécaniquement avant d'être dirigés vers un silo d'alimentation des fours de fusion. Ce mélange vitrifiable est ensuite déposé sur le bain du verre déjà existant, à la demande et en fonction de la tirée de four, puis porté à environ 1500°C.



*Figure 1: Préparation du mélange vitrifiable*

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

### III) Les étapes d'élaboration du verre

On distingue trois (03) étapes dans le processus d'élaboration du verre: la fusion, l'homogénéisation et l'affinage et le conditionnement thermique "braise".

#### III.1) La fusion

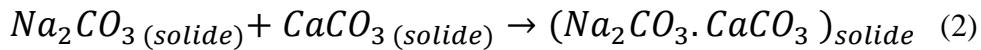
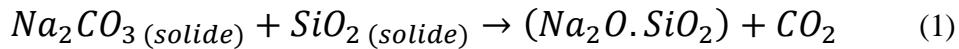
Suivant la nature de la "composition", la température est progressivement élevée jusqu'à 1300-1400°C pour les verres courants. Au cours de cette montée en température, la "composition" enfournée subit des transformations complexes:

\* **Déshydratation;**

\* **Décomposition des matières premières:**

##### Dès 400 °C

Le carbonate de sodium ( $Na_2CO_3$ ) peut réagir avec la silice et également avec le carbonate de calcium.



##### - À partir de 785°C,

Les carbonates alcalins et alcalino-terreux fondent puis réagir chimiquement avec les grains de sable selon des réactions des types suivants:



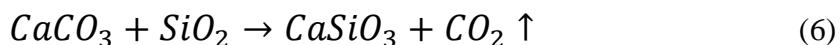
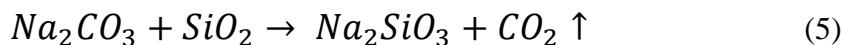
Il s'agit d'une réaction exothermique.

##### A partir de 800 °C

Le carbonate de calcium se décompose naturellement pour former de la chaux(CaO).



##### - Vers 1000°C



Les silicates ainsi formés vont passer dans la phase liquide du bain et participer à la formation de verre.

- Chaque grain de sable dégage des bulles de  $CO_2$  dans un liquide qui devient de plus en plus visqueux à mesure que le carbonate réagit avec la silice et se transforme en silicate.

- 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.

De manière générale, au cours de la fusion le mélange vitrifiable se transforme en une masse liquide dans laquelle se dissolvent même les particules les moins fusibles (riches en SiO<sub>2</sub>).

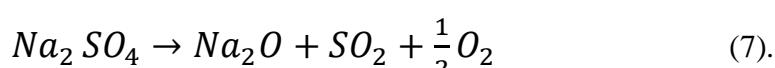
### III.2) L'homogénéisation et l'affinage

Le verre fondu n'est pas homogène, il contient de nombreuses bulles de gaz, issues de la dissociation des composants, de l'atmosphère du four et de la réaction avec les réfractaires. Elles se trouvent piégées dans le milieu à forte viscosité. Le calcul montre que dans un verre sodo-calcique à 1450°C la vitesse d'ascension des bulles est très faible. Une bulle de rayon 0,1mm prendrait 35 heures pour s'élever de 1m. La vitesse ascensionnelle  $v$  d'une bulle de gaz de rayon  $r$  dans un liquide de viscosité  $\eta$  vaut:  $v = \frac{r^2 \rho g}{3\eta}$ , où  $g$  est l'accélération de la pesanteur;  $\rho$  est la masse volumique de liquide.

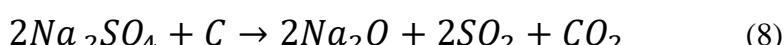
Pour éliminer ces bulles, on procède à l'affinage, qui est l'étape au cours de laquelle disparaissent les bulles de gaz contenues dans la fonte.

Il est aussi possible d'avoir recours à un bouillonnage mécanique (insufflation d'air ou de vapeur d'eau par en dessous), grâce à des tubes (appelés bouilleurs) placés au fond des fours.

L'affinage chimique (ajout des agents affinants) est très complexe, il consiste à libérer en fin de processus de fusion des quantités importantes de gaz qui prennent naissance sur les fines bulles déjà formées en augmentant leur volume, les entraînent plus rapidement vers la surface. Vers 1400°C, une réaction tardive de sulfate de sodium ou calcium se produit:



Ou plus tôt en présence de réducteurs comme le charbon:



avec formation de bulles de SO<sub>2</sub>, pour produire des bulles assez grosses qui vont par coalescence, entraîner les bulles résiduelles de CO<sub>2</sub>.

Pour obtenir un verre de bonne qualité; il est nécessaire d'avoir une phase d'agitation mécanique (guinandage) du bain fondu. Cette opération ne peut se faire que par des courants de convection naturels, générés par l'existence de gradients thermiques à l'intérieur du four et en particulier par les écarts de température entre le fond du four, plus froid et la surface, plus chaude. Cette opération de brassage est indispensable pour homogénéiser le verre en cours d'élaboration, et terminer les opérations de dissolutions des matières premières encore existantes.

### III.3) Le conditionnement thermique "braise"

Le verre en fin d'affinage possède une viscosité trop faible pour pouvoir être mis en forme. On augmente sa viscosité en le refroidissant à (1000-1200°C pour les verres courants).

Cette dernière phase d'élaboration est dénommée "braise". L'expression date de l'époque où les fours étaient chauffés au bois; on se contentait alors de maintenir des braises sur le foyer.

#### IV) Réactions d'oxydo-réduction

Les matières premières pendant leur réaction chimique au sein du bain auront:

- Soit un pouvoir plutôt oxydant, c'est-à-dire capables de générer de l'oxygène actif;
- Soit un pouvoir plutôt réducteur, c'est-à-dire capable de consommer de l'oxygène.

Toutes les matières premières peuvent être affectées d'un coefficient oxydo-réducteur (redox) afin de permettre au verrier de calculer, et donc de gérer, cette propriété lors de la préparation d'un lit de fusion: voici quelques valeurs pour les matières les plus sensibles:

Matières oxydantes	Coefficient redox	Matières réductrices	Coefficient redox
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	+1,9	Carbone pur	<b>-19</b>
<b>CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O</b>	+1,6	Coke	<b>-16</b>
<b>Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	+2,2	Laitier	<b>-0,3</b>
<b>CeO<sub>2</sub></b>	+2,4	Pyrite (FeS)	<b>-3,4</b>
<b>As<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	+2,7	Sulfure de baryum	<b>-1,1</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>+0,7</b>		

*Tableau 1: valeurs de coefficient redox de quelques matières premières.*

En fin d'élaboration le verre aura ainsi un pouvoir oxydoréducteur global, mesurable:

- Soit directement par une sonde électrochimique: on parlera d'un potentiel oxygène P(O<sub>2</sub>)
- Soit indirectement par le calcul du rapport  $\frac{Fe^{+2}}{Fe^{+3}}$ , ou  $\frac{Fe^{+2}}{Fe}$  total.

Ce paramètre redox va jouer un rôle important sur la couleur du verre:

- le verre blanc sera généralement oxydé (nombre redox = +5): le soufre résiduel sera alors sous la forme sulfate (SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> avec un rapport  $\frac{Fe^{+2}}{Fe}$  total égal à environ 10%.
- le verre ambre sera toujours très réduit (nombre redox = - 23): le soufre résiduel, sera alors sous la forme sulfure S<sup>2-</sup> avec un rapport  $\frac{Fe^{+2}}{Fe^{+3}}$  égal à environ 80 %.

#### V) Les fours

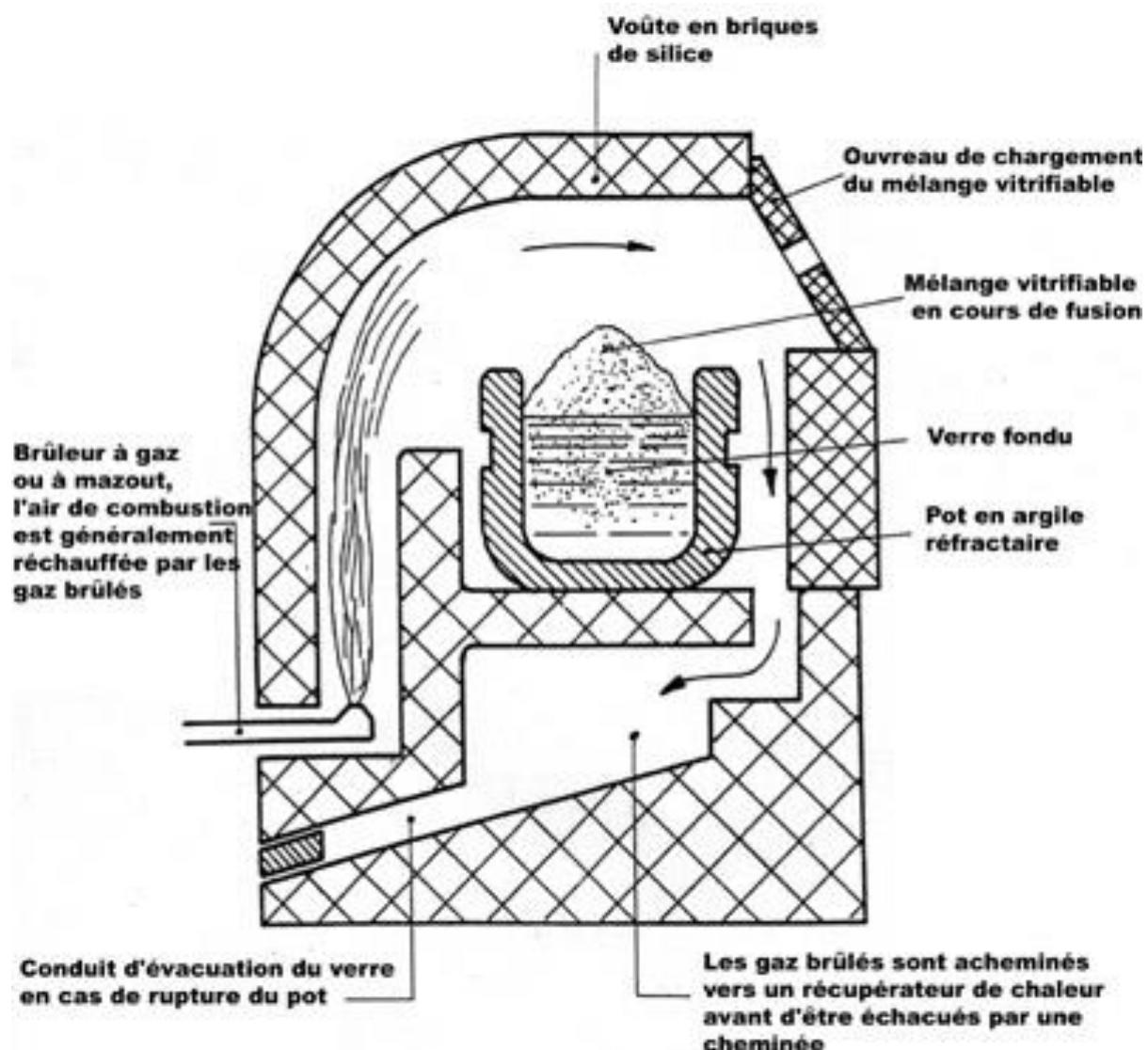
Le four est une enceinte chauffée où s'opère la transformation de mélange vitrifiable en verre. Nous présentons ici les différents types utilisés en verrerie:

##### V.1) Les fours à fabrication discontinue

Ce procédé de fabrication sert à produire des verres en petites quantités. Deux types de fours peuvent être différenciés:

###### V.1.a) Les fours à pots

Ceux sont les premiers types de four utilisés. Cependant depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle et l'apparition de nouveaux fours, cette technique est surtout utilisée pour la fabrication des produits en faibles quantités (verres d'optique spéciaux ou verres destinés au travail à la main).



*Figure 2: Four à pot: four à fabrication discontinue*

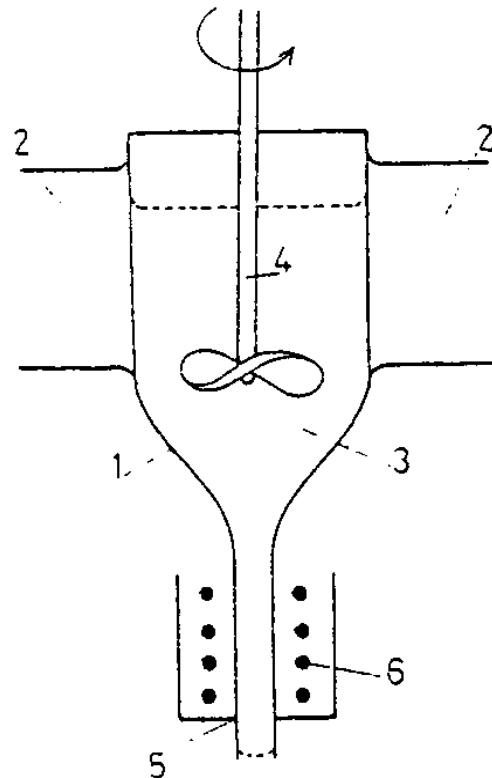
L'organe principal dans ce type de four est le pot. C'est un creuset individuel en argile réfractaire, dont la contenance peut atteindre environ 1000 litres. Chaque four contient une dizaine de pots tous soumis au même cycle d'élaboration.

La durée de vie des pots est d'environ une vingtaine de coulées. Sous peine de fissuration, la température des pots ne doit jamais descendre au dessous de 850°C. Le cycle de fabrication est d'environ 24 heures divisées en quatre (04) phases:

Les pots sont d'abord réchauffés lentement vers 900°C, précuits dans un four spécial, puis extraits et placés sans refroidissement dans le four de verrerie définitif où a lieu la cuisson finale vers 1450°C.

### V.1.b) Les fours à creuset de platine

Ce type de four est une variante de type précédent. En effet, si l'on veut obtenir un verre de très haute qualité, comme le verre optique; il faut remplacer l'argile par un autre matériau pour diminuer les risques de dépôt d'impuretés. C'est pourquoi on utilise le plus souvent un creuset de platine chauffé par effet joule. On homogénéise le verre fondu à l'aide d'un agitateur lui-même en platine.



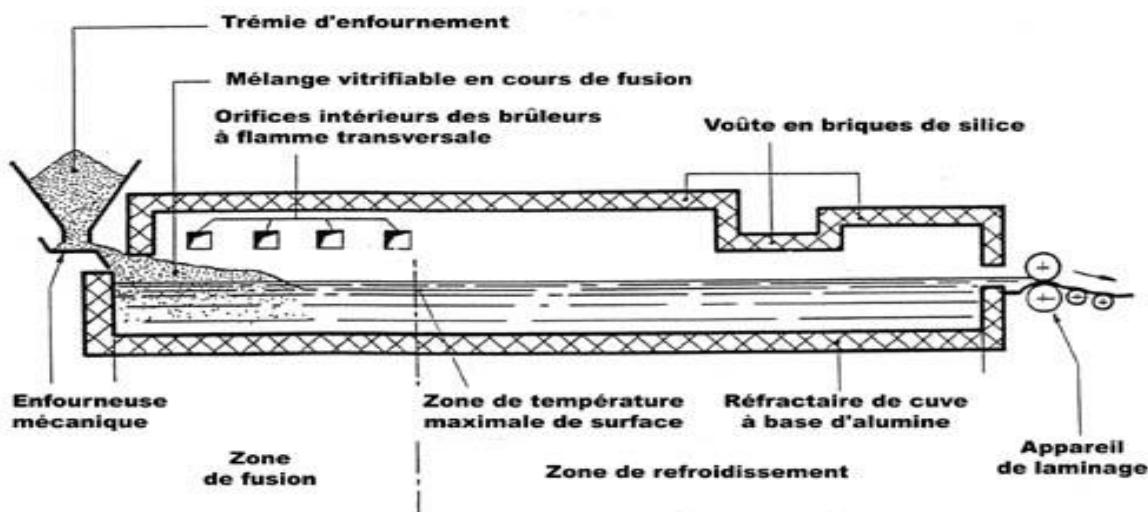
**Figure 3:** Four à creuset en platine.

1) creuset, 2) amenées de courant, 3) verre, 4) agitateur, 5) conduit de coulée, 6) réchauffeur.

La production massive de verre industriel a lieu dans les fours continus, dits fours à bassin, alimentés en permanence en mélange vitrifiable. De ce fait, la quantité de verre en fusion est quasi constante dans le four. La durée de vie de ces équipements est estimée à 10 ans. Il existe deux types de fours à bassin: le four pour verre plat et le four pour verre creux.

## V.2) Les fours à fabrication continue pour le verre plat

Les fours dits à bassin, permettent de remplacer les pots. Ils permettent également l'utilisation de machines de haut rendement pour la mise en forme.



**Figure 4:** Four à bassin à coulée continue.

L'organe essentiel est la cuve à fusion édifiée en blocs réfractaires de très grande résistance à l'usure par le verre en fusion à 1550°C: ce sont le plus souvent des mélanges

d'oxydes (silice, zircone et alumine) obtenus par électro-fusion ou par frittage à haute pression, ils sont posés à sec, sans liant. L'étanchéité est assurée par le verre lui même qui se fige dans les joints successifs.

La profondeur de la cuve est variable: 1 à 1,5m pour les verres blancs; 0,6 à 0,8m pour les verres teintés (transmettent moins la chaleur). La cuve est alimentée à l'entrée avec "la composition" par la trémie d'enfournement. Cette extrémité de la cuve constitue la zone de fusion. Elle est chauffée par des brûleurs alimentés au gaz naturel ou au mazout lourd. La chaleur est récupérée au moyen d'empilements de matériaux réfractaires qui sont chauffés par les gaz de combustion: les récupérateurs.

Les fours comportent deux séries de brûleurs et de récupérateurs disposés symétriquement par rapport à l'axe longitudinal, et qui fonctionnent alternativement: l'un s'échauffe au contact des gaz brûlés; l'autre cède sa chaleur à l'air de combustion. Toutes les vingt minutes environ on procède à l'inversion.

L'homogénéité de verre est améliorée éventuellement par un appoint de chauffage électrique: le verre chaud est suffisamment conducteur pour laisser passer le courant et suffisamment résistant pour s'échauffer. On emploi également des "bouillonneurs" qui injectent des gaz chauds dans le verre fondu.

Le cycle d'élaboration s'effectue en continu, aux différentes zones de la cuve correspond à chaque fois une étape d'élaboration. L'atmosphère du four dans la zone de fusion et d'affinage est partiellement isolée de celle de refroidissement par une voûte surbaissée de façon à permettre la "braise" du verre dans la partie aval. L'écoulement longitudinal, lent et continu du verre provoqué par la tirée des machines est accompagné d'un système complexe de courant de convection thermique. L'existence d'une zone de température maximale (dans le premier tiers du four) et l'effet de source chaude qui en résulte génère des courants de convection thermique qui divisent en deux zones la masse de verre: en amont de la source chaude, une zone de fusion et d'affinage; en aval de la source, une zone de "braise".

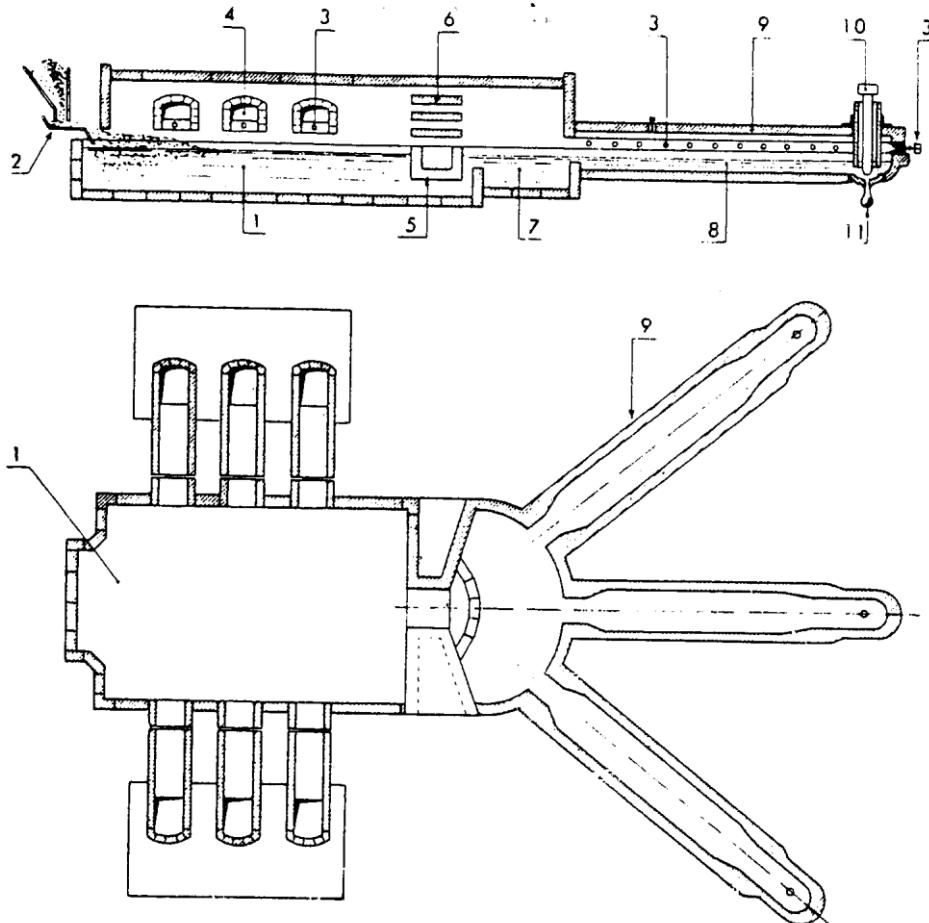
Ce sont ces courants cycliques qui permettent l'élimination quasi-totale des bulles, exigée pour les verres plats et transparents. La cuve à deux compartiments est la plus couramment utilisée pour toutes les autres fabrications.

Au cours de son élaboration, le cheminement d'un verre dure plusieurs jours. La fusion en bassin permet d'abaisser le prix de revient en diminuant les dépenses en combustible. La tendance actuelle va vers des unités de capacité de plus en plus grosse. Les bassins de gros fours de verre plat contiennent environ 1000 tonnes de verre pour une surface de bassin de 300 m<sup>2</sup>. La production de ces unités se situe autour de deux (02) tonnes/m<sup>2</sup>/jour, pour une durée de vie de 6 à 8 ans. La dépense en mazout est de l'ordre de 0,2 kg par 1 kg de verre produit.

### V.3) Les fours pour les verres creux

Les fours du type précédent produisent du verre de bonne qualité, mais aux prix de certain gaspillage d'énergie. Pour les fabrications pouvant se satisfaire d'une qualité moindre, ce qui est le cas des produits dits "verre creux" (exemple: bouteillerie), on sépare le compartiment de braise du reste de la cuve par une "gorge" faisant siphon, le verre refroidi dans ce compartiment de travail étant amené vers les machines de formage par une série de

canaux de distribution, ce qui permet de contrôler la viscosité du verre et de multiplier les postes de travail.



**Figure 5:** Four à verre creux.

1) compartiment de fusion et d'affinage, 2) enfourneuse, 3) brûleurs, 4) conduit de récupérateur, 5) gorge, 6) empilage de briques de silice non jointives, 7) compartiment de braise, 8) canal de distribution, 9) avant-corps, 10) distributeur automatique de verre, 11) paraison en formation.

**NB:** Certains fours à bassin peuvent comporter un chauffage électrique d'appoint par effet joule; les électrodes d'amenée de courant sont en molybdène ou en graphite.

## VI) Caractéristiques d'un four

Le four est caractérisé par sa "tirée journalière", qui est le tonnage journalier maximal qu'un four peut le fournir aux machines de formage  
Il est aussi caractérisé par sa "tirée Spécifique"», définie par:

$$T = \frac{P}{S}$$

- P (t/j) est la production journalière,
- S ( $m^2$ ) est la surface de fusion (surface du bassin avant la gorge ou surface couverte par les flammes dans le cas des fours float).

La tirée spécifique dépend de certains paramètres, comme:

- Le type de verre élaboré;

- La qualité de verre recherchée (dans certain four, une augmentation de celle-ci entraîne une dégradation de la qualité) ;
- Les dimensions du four, ( $T$  est proportionnelle);
- La température de flamme: dépend du mode de chauffage.

## CHAPITRE VII

### Les procédés de mise en forme du verre

---



## CHAPITRE VII

# Les procédés de mise en forme du verre

### I) Introduction

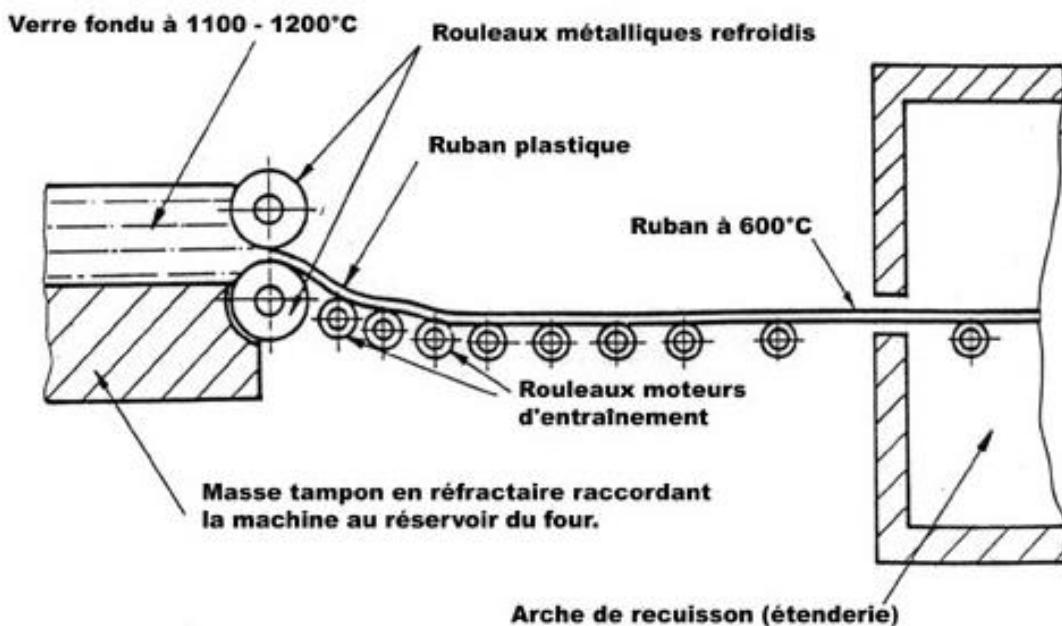
Depuis la première élaboration du verre, l'histoire de sa mise en forme se présente comme une succession de procédés par lesquels on s'accorde de la grande variation de la viscosité avec la température.

### II) les verres plats

#### 1) Laminage

Il consiste à laisser couler la pâte de verre pour la mettre en forme. Le verre fondu (à 1200°C) s'écoule du four sur un déversoir en matériau réfractaire, il passe entre deux rouleaux lamineurs refroidis intérieurement par un circuit d'eau, écartés selon l'épaisseur désirée.

On obtient un ruban continu de verre entraîné par des rouleaux à la vitesse de quelques mètres à la minute. Durant ce parcours, le verre se refroidit en moyenne de 400 à 500°C, la température de rouleaux étant maintenue entre 350 et 450°C, pour que le verre ne se fige pas brutalement à leur contact.



*Figure 1: Principe de laminage d'un verre plat.*

À 600°C, le verre est suffisamment rigide pour subir à nouveau une cuisson dans un four tunnel (recuissage) afin de relâcher les tensions internes qui empêcheraient son

découpage. Sortant de ce tunnel à 100-200°C, il est à nouveau refroidi sur un convoyeur à rouleaux, puis il est découpé automatiquement aux dimensions choisies.

La feuille brute n'est ni parfaitement plane, ni transparente. Elle doit obligatoirement subir après refroidissement des opérations de doucissage et de polissage.

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

Le laminage du verre a un coût de revient relativement élevé dû aux opérations de doucissage et de polissage. C'est pourquoi, il est fortement concurrencé par les procédés d'étirage.

## 2) Etirage

**Le principe :** Il consiste à tirer la pâte de verre. La formation initiale de la feuille est obtenue en immergeant dans le verre fondu, d'une viscosité assez élevée, un peigne métallique de grande largeur dont les dents entraînent une lame de verre quand on l'élève verticalement.

Les procédés d'étirage permettent d'obtenir directement, en grande largeur et en continue des feuilles de verre transparent. Les épaisseurs les plus courantes sont comprises entre 1,5 et 3,5 mm.

La rentabilité de l'étirage du verre plat en milieu industriel a lui aussi très vite trouvé ses limites. Il a été remplacé par le procédé de flottage qui est beaucoup plus adapté à la production du verre plat en très grande quantité et à moindre coût.

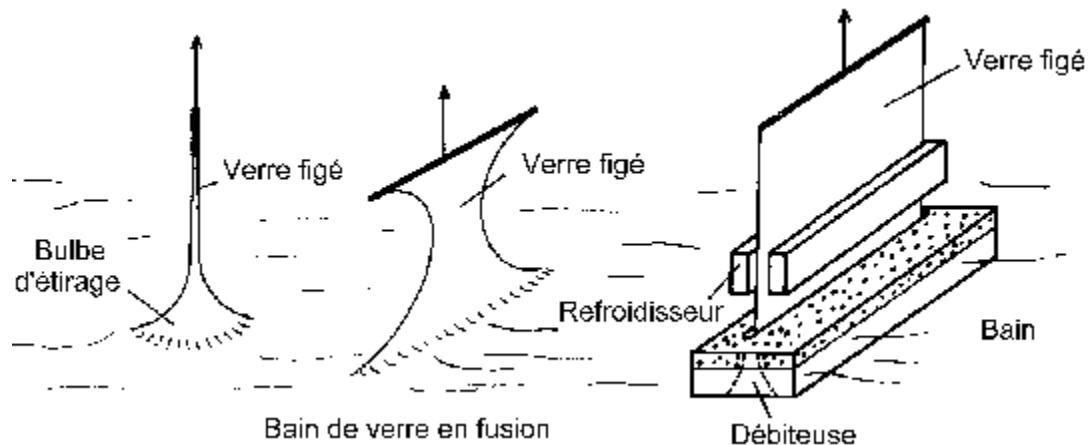


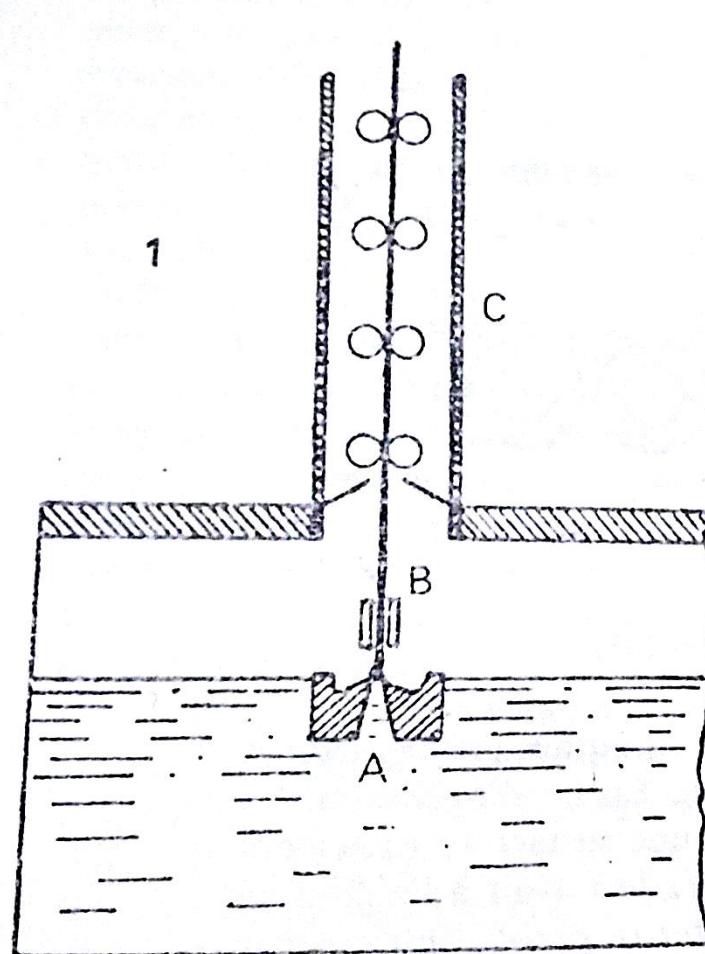
Figure 2: Principe d'étirage du verre plat.

Plusieurs variantes de ce procédé ont été imaginées:

### 2.a) Procédé de Fourcault (1904)

C'est le procédé le plus ancien. On enfonce à la surface du bain de verre un bloc en réfractaire portant une fente longitudinale appelée débiteuse. Le verre passant à travers cette fente forme le bulbe (dôme); on amorce l'étirage en mettant une barre métallique en contact avec la fente. La feuille sortante est tirée verticalement et soutenue par des rouleaux. Des refroidisseurs agissant par rayonnement figent en continu les bords. La feuille traverse un puit vertical de recuisson puis, elle est refroidie avant d'être découpée.

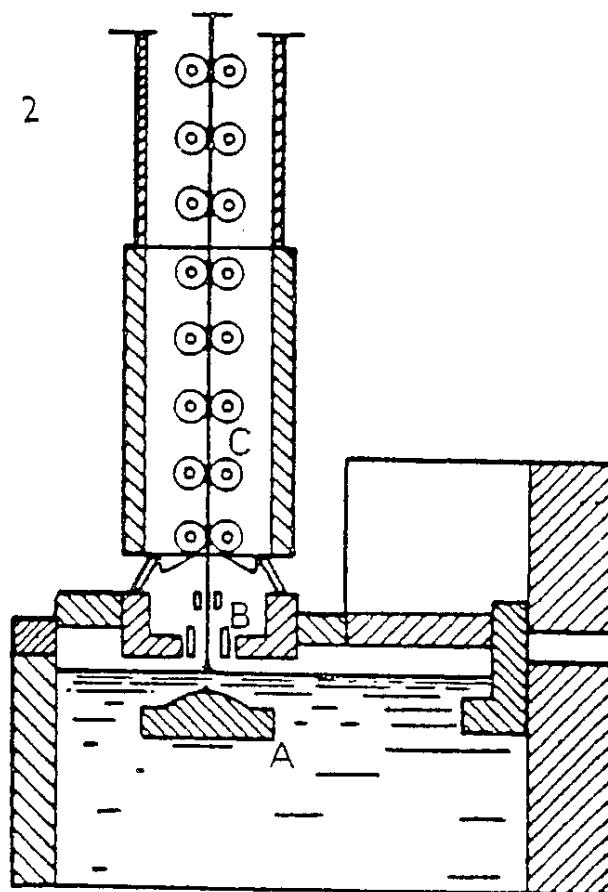
L'épaisseur du verre étiré dépend de la largeur de la fente de débiteuse (5-8cm) qui détermine le bulbe et surtout la vitesse d'étirage. Celle-ci est de l'ordre de 70m/h pour le verre dit "simple" (1,9mm) et s'abaisse à 25m/h pour le verre "épais" (6mm). La largeur peut atteindre 2,70m. Un four à bassin peut alimenter simultanément plusieurs machines. Cependant, le procédé FOURCAULT disparaît petit à petit: la qualité de verre est légèrement dégradée par son passage dans la débiteuse mais surtout, la capacité de production est faible.



*Figure 3: Etirage du verre plat, procédé de Fourcault.*

## 2.b Procédé PITTSBURGH (1925)

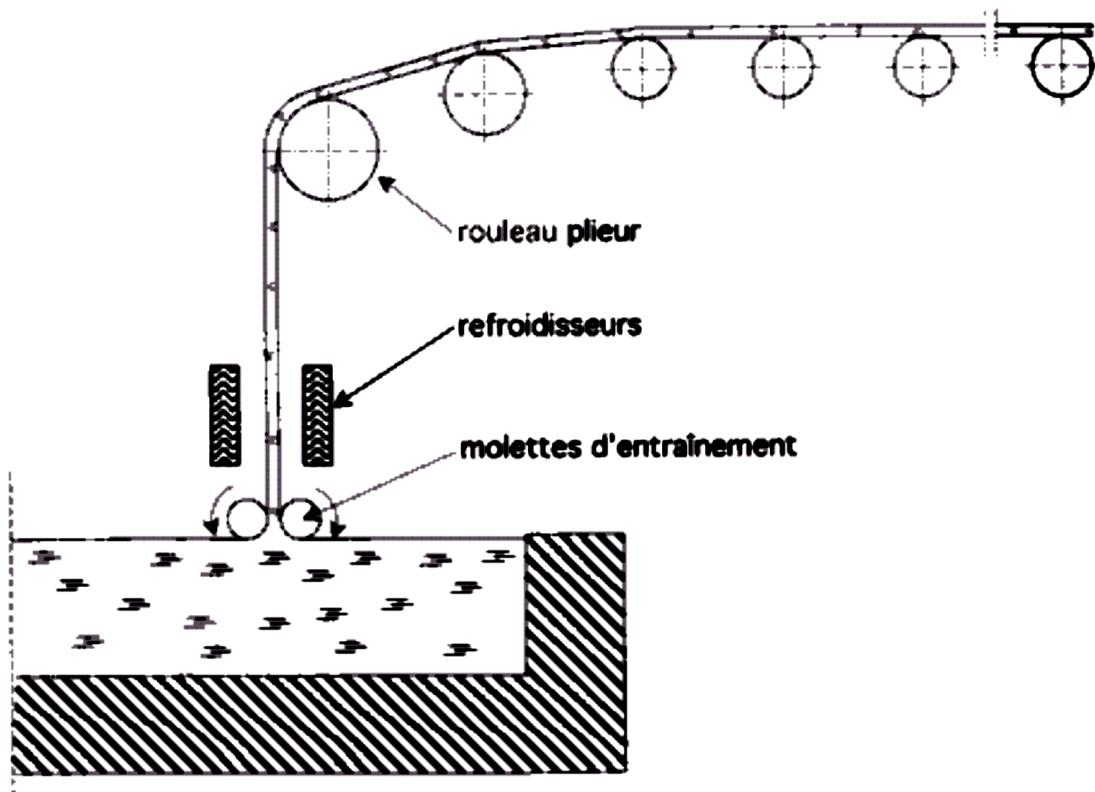
La stabilisation de verre fondu est assurée par une pièce réfractaire (A) complètement immergée qui abaisse la température de verre au-dessous du "bulbe" et remplace la débiteuse. L'absence de celle-ci permet d'augmenter la vitesse d'étirage (100 m/h pour le verre simple) et supprime le défaut de la débiteuse. Cependant, il nécessite un meilleur contrôle de la température et de l'homogénéité du verre.



*Figure 4: Etirage du verre plat, procédé PITTSBURGH.*

### 2.c) Procédé LIBBEY-OWENS (1917)

Dans ce procédé, également sans débiteuse, la feuille de verre étirée et pliée à un angle droit, à 1 m environ au-dessus de la surface du bain, sur un rouleau en alliage chrome-nickel. Ceci permet d'éviter le développement excessif en hauteur des installations des deux procédés précédents. Le procédé nécessite une profondeur de bassin très faible: on ne peut généralement installer que deux machines sur un four. La vitesse d'étirage du verre simple est de 140m/h jusqu'à 3,60m de largeur.



*Figure 5: Etirage du verre plat, procédé LIBBEY-OWENS.*

Ces modes d'étirage ont été remplacés par le procédé *float* qui permet d'obtenir un verre de meilleure qualité à un coût inférieur.

## 3) Fabrication de verre par flottage

### 3.a) Présentation générale du procédé

Le verre "float" est un type de verre industriel plat à composition quasiment ternaire  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ . Ces trois oxydes constituent plus de 93% de la "composition" totale. D'autres composés mineurs peuvent entrer dans cette composition. Parmi les plus utilisés on trouve  $\text{MgO}$  (~ 4%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1%) puis  $\text{K}_2\text{O}$  et de très faibles quantités de  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{TiO}_2$ , etc. L'ajout des divers oxydes favorise l'amélioration des caractéristiques du verre.

La caractéristique principale d'un *float* est liée au procédé de fabrication: pendant sa production la face inférieure de verre fondu est constamment en contact avec un bain d'étain fondu (figure 6). L'équilibre entre la force gravitationnelle et la tension superficielle permet d'obtenir des verres parfaitement plats d'épaisseur uniforme. Afin d'éviter toute oxydation du bain, la production du verre se fait sous atmosphère contrôlée: neutre ou légèrement réductrice.

### 3.a.1) Histoire du procédé *float*

L'idée de produire un verre plat sur un substrat métallique remonte au 19<sup>ème</sup> siècle. Le premier travail est du à M. Henry Bessemer qui obtint un brevet pour un procédé de production du verre sur un lit de métal fondu. Il évoque la nécessité de travailler en atmosphère réduite afin de prévenir l'oxydation de l'étain.

Un prototype plus intéressant, attribuable à la "Pittisburg Plate Glass Company", date des années 1920. Le système expérimental prévoyait l'ajout d'un petit bain de métal (étain ou plomb) au four de fusion du verre [19]. Le verre devait être refroidi immergé dans le bain métallique et retiré du bain au moyen d'une série de rouleaux. Bien que construit ce système n'a jamais été productif.

Le système de production actuelle se base sur le dispositif breveté par A. Pilkington en 1959. Ce procédé prévoit la production d'un ruban de verre par laminage. Puis ce ruban est déposé sur un bain d'étain fondu. La face en contact avec le métal épouse la planéité de la surface du bain. La face supérieure devient plate par l'action de la tension superficielle qui tend à étaler le ruban. Des critères comme: le coût, la toxicité, la pression de vapeur et l'indifférence chimique avec le verre, ont été fondamentales pour le choix de ce métal.

Actuellement le procédé "float" est le plus utilisé pour produire du verre plat de haute qualité au niveau mondial.

### 3.b) La production du verre *float*

Les matières premières et les différentes étapes du procédé de fabrication sont décrites dans ce qui suit:

#### 3.b.1) Matières premières

Les matières premières sont pesées à 1/1000 près, on utilise principalement des produits naturels, tels que du sable finement broyé et des roches calcaires. En revanche les oxydes de sodium et de potassium sont introduits dans le mélange sous forme de sels (carbonates, sulfates et nitrates) fournis par l'industrie chimique. Les matières premières sont mélangées et humidifiées. Elles composent alors la charge vitrifiable.

#### 3.b.2) Four de fusion

Le mélange vitrifiable est fondu dans un four approprié à 1550°C environ. Les matières premières solides introduites se transforment en un liquide homogène appelé *verre fondu ou fonte*.

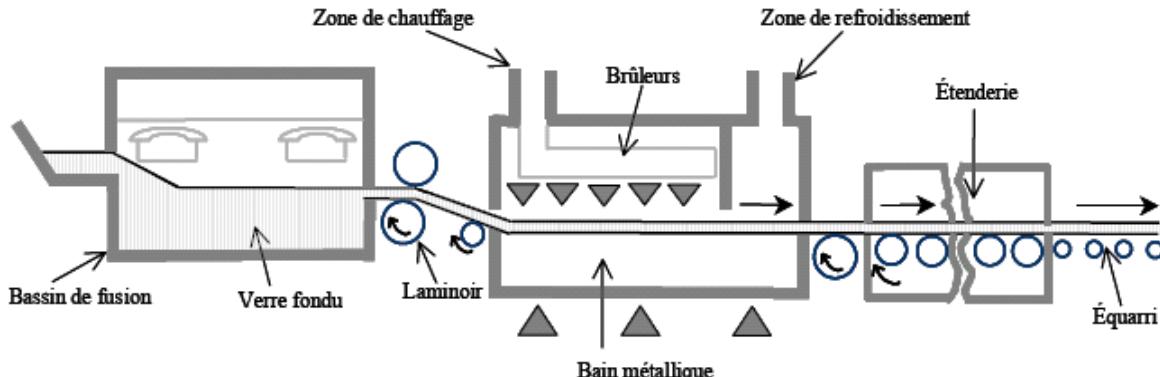
#### 3.b.3) Bain d'étain

A la sortie du four, le verre fondu est coulé sur un bain d'étain en fusion. Le verre flottant sur une surface liquide plane, est étiré en un ruban à faces parallèles. Sur les bords du ruban, des roues dentées étirent ou repoussent le verre latéralement, afin d'obtenir l'épaisseur désirée.

Un bain d'étain standard possède trois (03) zones distinctes. À chaque zone correspond une température. La zone de refroidissement est tout particulièrement importante. En effet, à la sortie du bain d'étain, le verre doit être suffisamment dur pour être manipulé par les roulements. C'est pourquoi le bain d'étain doit être d'une longueur suffisante pour que, d'une extrémité à l'autre, la température du ruban puisse décroître de 1050 à 600°C environ.

Il est très important que le bain d'étain soit parfaitement lisse, car sinon le ruban du verre formé n'a pas ses faces bien parallèles. Il se forme alors des imperfections dans le verre qui nuisent à sa qualité et peuvent le fragiliser. Pour remédier à ce problème, l'atmosphère à

l'intérieur du bain est strictement contrôlée. Elle est maintenue neutre ou faiblement réductrice pour préserver l'étain de l'oxydation. Il s'agit également de maintenir constante la tension superficielle car l'épaisseur de la feuille dépend. Actuellement les épaisseurs possibles vont de 1,1 mm à 19 mm.



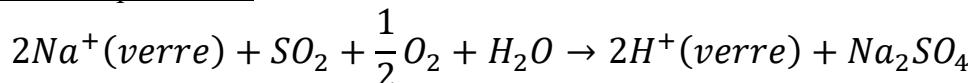
*Figure 6: Schéma de principe du procédé float.*

#### 3.b.4) Etenderie (refroidissement)

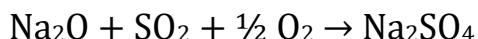
Afin d'éviter la formation de défauts mécaniques dus aux tensions subies par le verre pendant le refroidissement, le ruban de verre est soumis au processus de recuisson. Il s'agit d'un traitement thermique effectué à l'intérieur d'un tunnel long d'environ 100 m. Le verre est introduit à 600°C; ainsi, il se refroidit sous contrôle jusqu'à la température ambiante.

Pendant le temps de résidence dans l'étenderie on injecte du SO<sub>2</sub> gazeux, afin d'améliorer les caractéristiques du verre. Ce procédé provoque un échange ionique en surface et conduit à la formation de sulfates de sodium, selon les réactions suivantes:

En présence de vapeur d'eau



En atmosphère sèche



Ce traitement sert à augmenter la durabilité chimique du verre en milieu acide ou neutre. Ceci crée à la surface du verre une couche appauvrie en sodium et relativement enrichie en silice et donc plus résistante.

#### 3.b.5) Equarri (découpage)

Le ruban de verre quitte l'étenderie à 200°C environ et continue à se refroidir à l'air libre, puis, il est contrôlé, coupé en plateaux de superficie standard 6mx3m et « débordé » automatiquement (enlèvement des bords).

#### 3.b.6) Lavage

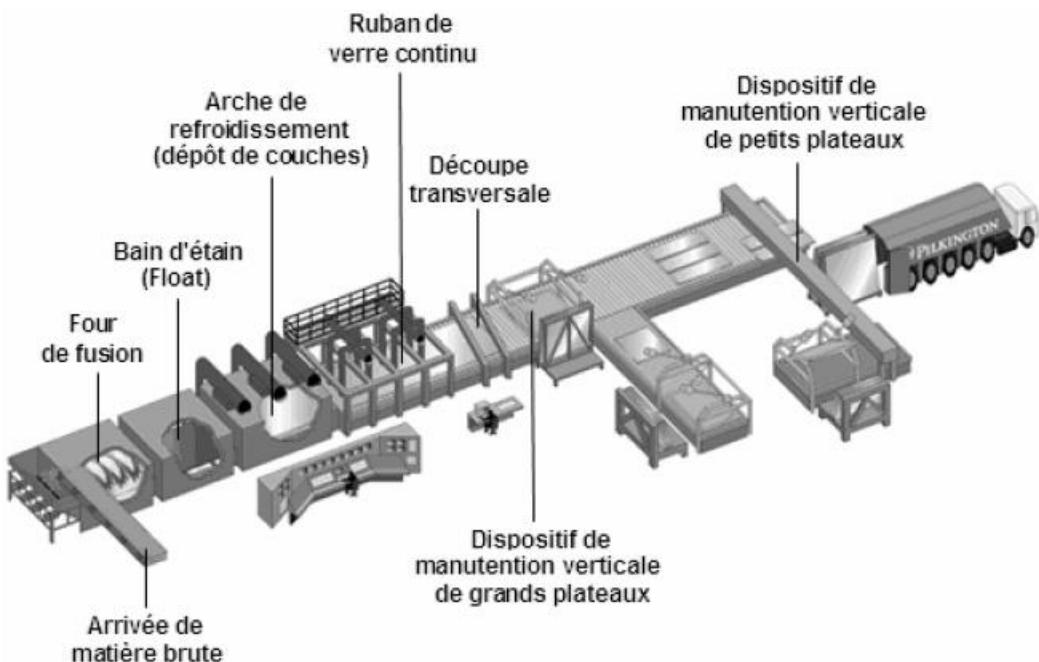
Après la découpe, les plaques de verre sont généralement lavées afin d'éliminer les impuretés organiques et inorganiques qui sont éventuellement présentes à la surface. Les produits inorganiques sont principalement constitués par les sulfates de sodium. Les substances organiques se déposent sur le verre par contact avec les différentes parties de la chaîne de production.

### 3.b.7) Stockage

La phase de stockage est la plus délicate de la chaîne de production. Les différentes plaques de verre sont séparées à l'aide de poudres intercalaires (ex. leucite "4SiO<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>K<sub>2</sub>O") puis emballées et laissées en attente avant la commercialisation. Dans la majorité des cas les magasins ne sont pas pourvus d'un système de contrôle de la température et de l'humidité relative. Ainsi, les verres sont soumis à des cycles de condensation-évaporation qui provoquent une détérioration des deux plaques adjacentes. La formation de carbonates alcalins et alcalino-terreux provenant de l'action du CO<sub>2</sub> atmosphérique sur les hydroxydes formés à partir de Na<sup>+</sup> et Ca<sup>2+</sup> extraits du verre. Parfois l'altération est très importante car le rapport surface de verre/solution altérante est élevé: des piqûres se forment.

### 3.b.8) Lavage

Afin d'éliminer les carbonates de calcium et/ou de sodium qui peuvent se former pendant la période de stockage, le verre est à nouveau lavé avant sa commercialisation. La figure 7 présente une vue générale du processus avec des détails très utiles:



*Figure 7: Schéma détaillé du procédé de flottage.*

## 4) Les avantages du procédé

La technique de flottage permet d'obtenir des feuilles parfaitement planes et transparentes tout en évitant le doucissage et le polissage, nécessaires dans les autres procédés. Il s'agit ici d'un gain financier important car ces opérations sont coûteuses en matériels, en matières premières et en énergie. Cela constitue également une accélération du processus de fabrication, puisque la vitesse de sortie est entre 5 à 10 fois plus élevée que dans le cas de l'étirage.

## III) Les verres creux

On appelle "verres creux" l'ensemble des objets en verre fabriqués à partir du bain fondu. Il s'agit d'articles de forme plus ou moins évasée utilisés comme récipients ou enveloppes.

Les techniques de mise en forme sont différentes de celles utilisées dans le verre plat.

Le verre creux utilise des moules, dans lesquels tombe une paraison (quantité déterminée de verre fondu). Cette paraison correspond à une quantité de verre à la viscosité optimale et dont le poids correspond à celui de l'objet à fabriquer.

Les techniques sont variables: le pressage, le soufflage, ou une combinaison de ces deux techniques.

### 1) Le pressage

La paraison est introduite et appliquée contre les parois du moule (en acier spécial dont la surface est chromée) par l'action du poinçon vers 400-450°C. Les assiettes, les bocaux, les lentilles,... sont produits de cette manière.

### 2) Le soufflage

Cette technique consiste à insuffler de l'air dans une goutte de verre en fusion pour lui donner forme. Elle permet d'obtenir des corps creux: bouteilles, récipients, ampoules électriques,...etc. Un ruban de verre chaud est modelé par une série de creux, puis une bouche de soufflage est insérée dans ce creux, un moule se referme alors sur l'objet en cours de soufflage pour lui donner sa forme définitive.

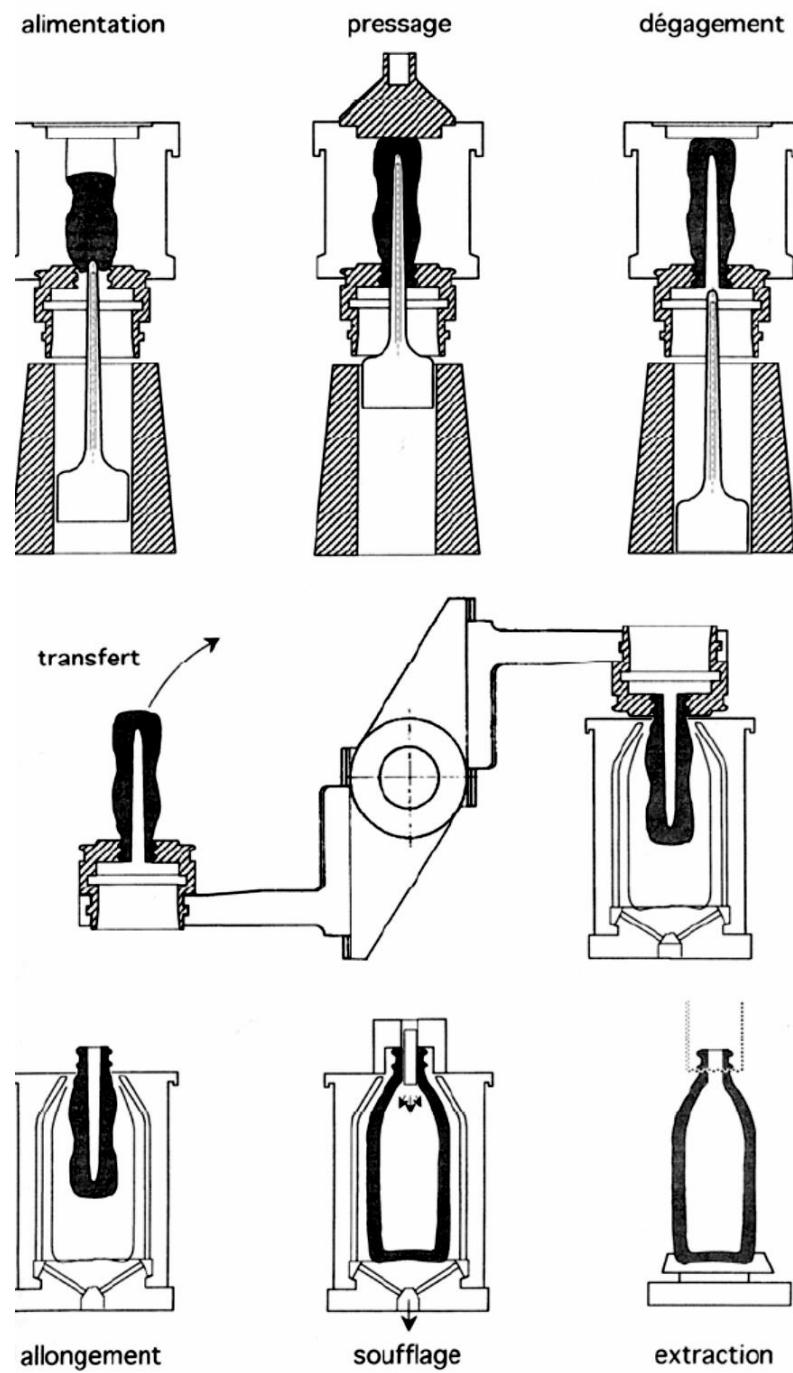
Le procédé primitif de soufflage à la bouche, est encore pratiqué dans la verrerie d'art ou scientifique.

### 3) Les techniques combinées

Les techniques du pressage et du soufflage sont combinées pour la fabrication des verres. Ces techniques combinées sont:

#### 3.a) Le pressage-soufflage

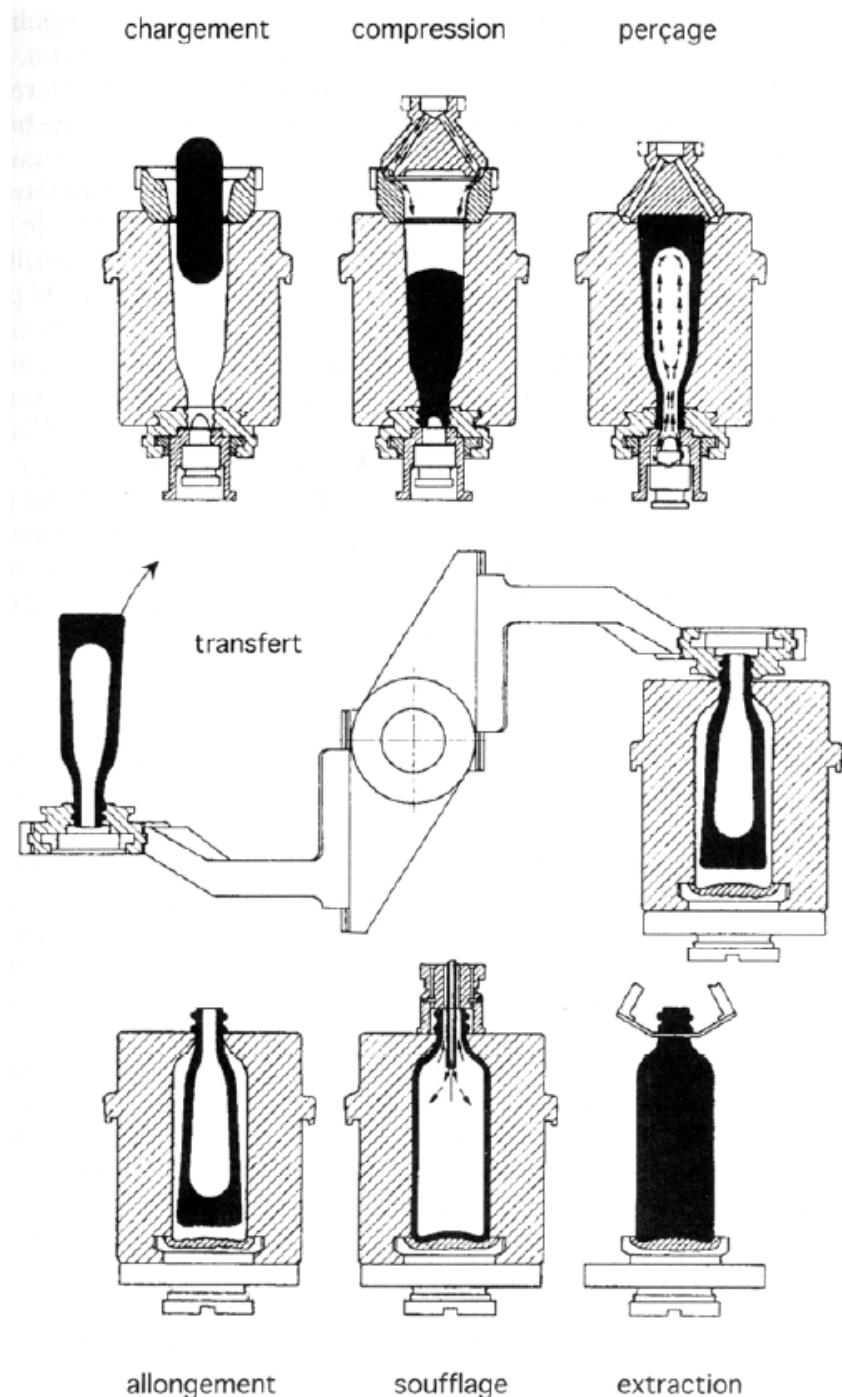
Dans ce procédé de fabrication, une quantité définie de verre en fusion (la paraison) tombe du feeder dans un moule préparatoire. Puis cette goutte de verre est pressée pour former une ébauche du produit. La préforme obtenue est démoulée et transférée vers le moule final, puis elle est réchauffée pour être terminée par soufflage. Cette technique, permet de former des pots et bocaux.



*Figure 1 a): Procédé pressé-soufflé.*

### 3.b) Le soufflage-soufflage

C'est la technique la plus utilisée; le verre est soufflé deux fois pour être mis en forme. Dans ce mode de mise en forme, une goutte de verre en fusion, en quantité définie, est chargée dans un moule préparatoire. Dans ce moule, la goutte est d'abord compressée, pour ensuite ensuite percée et soufflée afin d'obtenir une préforme. Cette préforme est transférée dans un moule final où elle est réchauffée. Le soufflage définitif permet de donner forme au produit fini. Le procédé de soufflage-soufflage est principalement utilisé pour la fabrication des verres d'emballage comme les bouteilles.



**Figure 1 b): Procédé soufflé-soufflé**

**Figure 1: Mise en forme d'une bouteille**

Plusieurs procédés sont utilisés dans l'industrie du verre creux, ils possèdent des caractéristiques communes:

- Un dispositif qui délivre la cadence voulue une paraison homogène de température et masse constante.
- Après l'opération de formage l'objet doit pouvoir conserver sa forme malgré les manipulations. Cela signifie que le verre doit abandonner 500°C entre le moment où la paraison quitte le bain et l'instant où l'objet est extrait du moule: c'est pourquoi les moules sont en matière conductrice (acier, bronze d'aluminium...)
- La surface des moules doit être soigneusement polie et lubrifiée pour éviter le collage (emploi de noir de carbone).

#### IV) Les fibres de verre

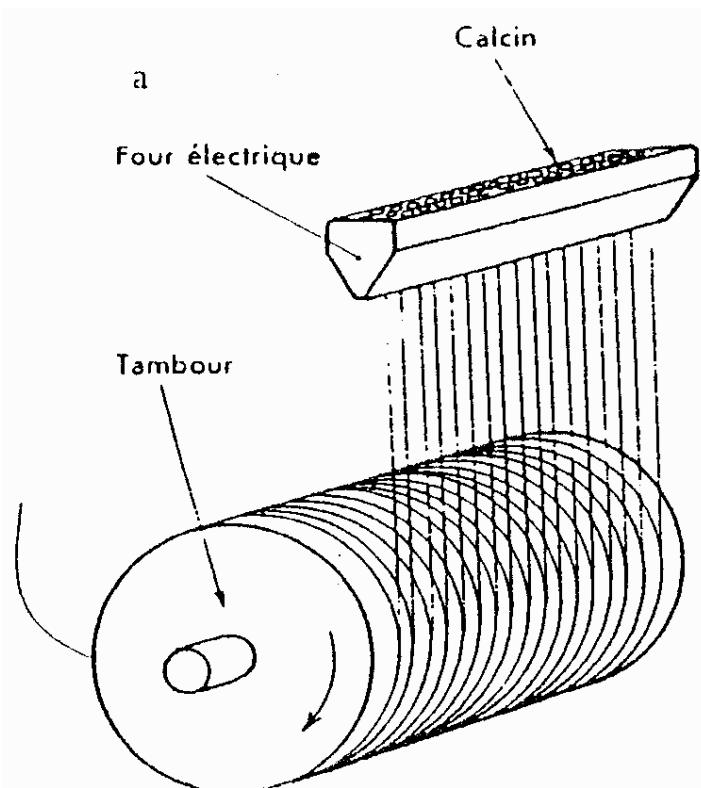
Connues depuis l'antiquité et employées principalement dans la décoration des tissus, les fibres de verre sont devenues des produits industriels au 20<sup>ème</sup> siècle seulement. On distingue deux (02) catégories de fibres de verre: les fibres textiles et les fibres pour isolation. Il existe trois (03) types de mise en forme.

##### 1) étirage mécanique

###### a. 1) Procédé GOSLER (1920)

Il est constitué d'un four électrique dont le fond est percé de petits orifices d'où sort le verre étiré en fibres qui s'enroulent sur un tambour mis en rotation.

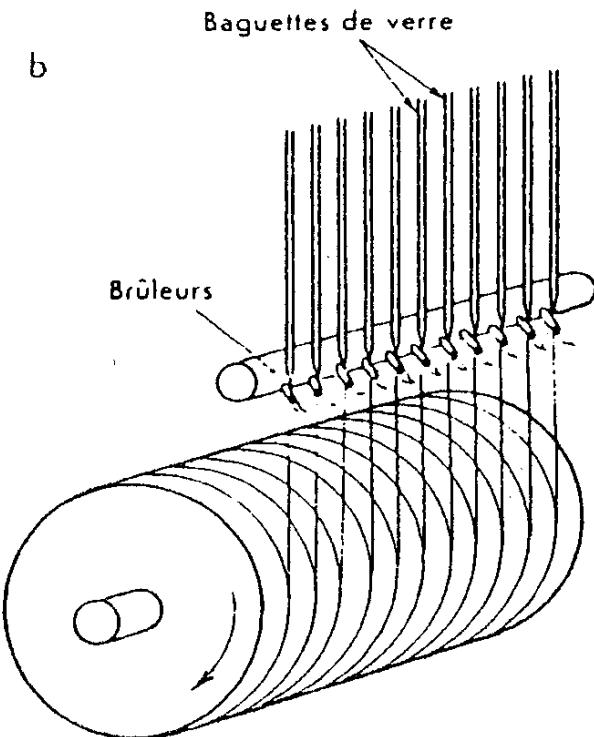
Les fibres élémentaires sont ensimées par adjonction de produit plastique. Les fibres ont une qualité requise pour les textiles utilisables sous forme de voiles ou matelas pour isolation thermique et phonique.



*Figure 2: étirage des fibres de verre par le procédé GOSLER.*

**a. 2) Procédé SCHULLER (1938)**

Dans ce procédé, l'étirage s'effectue en partant d'une rangée de baguettes de verre chauffées à une extrémité par une série de brûleurs.



*Figure 3: étirage des fibres de verre par le procédé SCHULLER.*

## 2) L'étirage centrifuge

### 2.a) Le procédé HAGER (1931)

Un filet de verre fondu tombe sur un disque en réfractaire tournant à grande vitesse, chauffé à sa périphérie par des flammes. La force centrifuge provoque l'étirage sous forme de fibre. Pour contrôler la stabilité des débits, on utilise des corps métalliques creux portant à leur périphérie de nombreux trous, une couronne de brûleurs entourant la périphérie de centrifugeuse. Ces dispositifs sont basés sur le même principe que les appareils servant dans la fabrication de la "barbe à papa" en sucre.

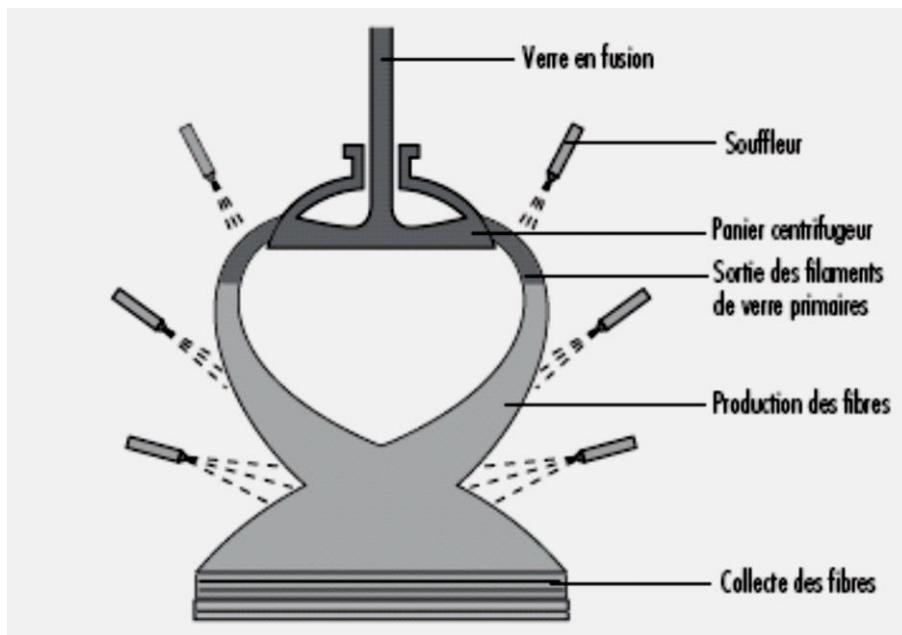


Figure 4: procédé Hager

### 3) L'étirage par fluide

#### 3.a) Le procédé OWENS-CORNING

Les fibres primaires de gros diamètre sortant des orifices sont attaquées par des jets de gaz très chauds et des flammes provenant d'un brûleur. Le produit final obtenu est dit "fibres superfines".

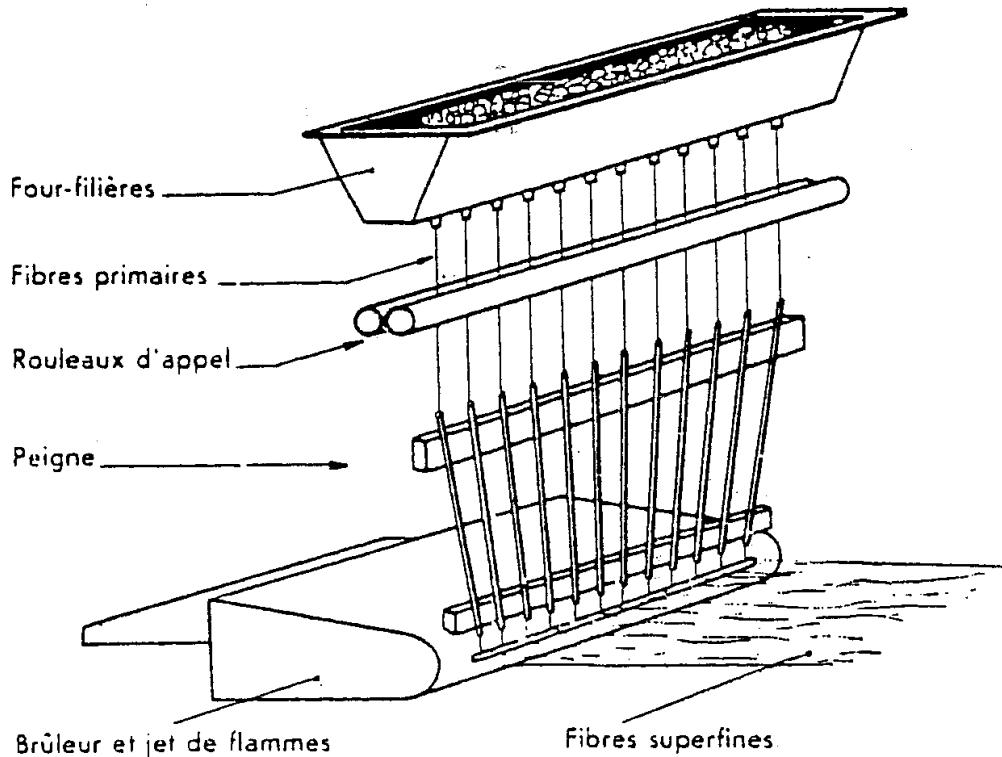
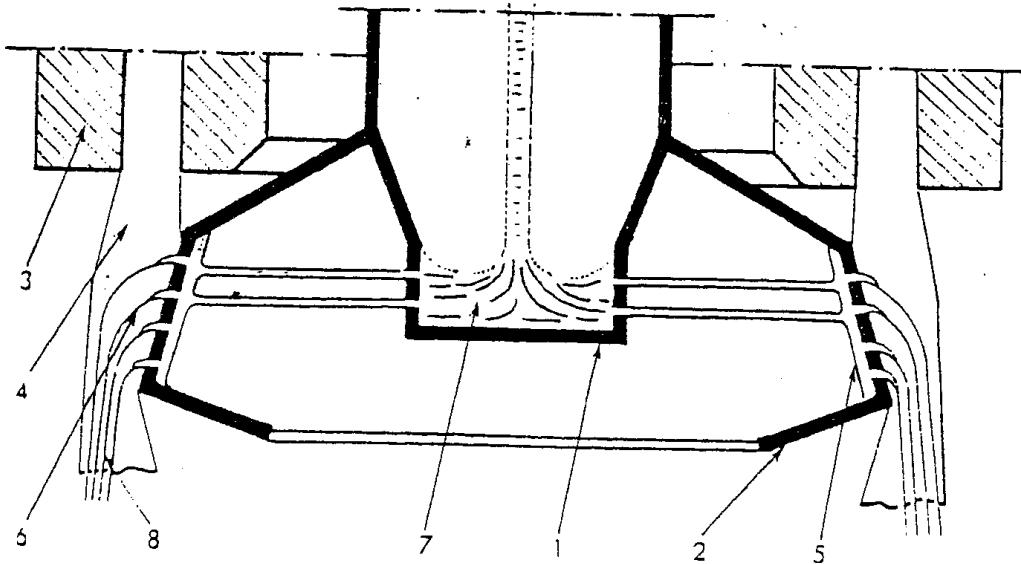


Figure 5: procédé OWENS-CORNING.

### 3.b) Le procédé mixte (procédé TEL)

Ce procédé a été mis au point en 1954, on a combiné le principe de la centrifugation avec celui d'étirage par fluide.

Les gaz chauds issus des brûleurs retirent les fibres éjectées par les trous. Ce procédé permet de produire des fibres en vrac pour l'isolation thermique et phonique.



**Figure 6:** procédé TEL (SAINT-GOBAIN).

1) organe de distribution du verre sur la bande perforée, 2) organe de formation des filets primaires, 3) brûleur spécial, 4) lame de gaz brûlé issus de 3, 5) couche d'alimentation de la bande perforée, 6) zone d'étirage, 7) verre, 8) fibres.

## CHAPITRE VIII

### Méthodes de coloration des verres

---



# CHAPITRE VIII

## Méthodes de coloration des verres

### I) Introduction

À côté des matières premières entrant dans les "compositions" des verres blancs, d'autres éléments interviennent en verrerie pour la fabrication des verres colorés, décolorés (enlever ou masquer une couleur gênante). Ce qui les distingue des constituants fondamentaux, c'est qu'ils sont ajoutés à petite quantité, pour ne pas modifier les propriétés du verre qui leur sert de support.

Il s'ensuit que leur emploi est commandé surtout par des considérations artistiques et par des recettes et combinaisons d'oxydes tendant à réaliser les couleurs les plus variées. Il s'ensuit encore que la technique des verres de couleur est restée plutôt empirique, les tableaux de constantes et de coefficients des colorants n'ont qu'une importance secondaire, tandis que certaines recettes comme celles données par BONTEMPS ou celles que gardent les fabricants d'émaux et de verres de couleur sont la clé de cette industrie spéciale.

### II) Matières premières des verres colorés

#### II.a) Propriétés principales des colorants

Les colorants métalliques sont généralement introduits sous forme d'oxydes. Les propriétés principales des colorants sont résumées dans le tableau ci-dessous:

Colorants	Matières premières	Poids moléculaire	Coefficient d'emploi
<b>Ag=108</b>	Oxyde d'argent Nitrate d'argent Chlorure d'argent	Ag <sub>2</sub> O=232 AgNO <sub>3</sub> =170 AgCl=143	<b>0,931</b> <b>0,635</b> <b>0,753</b>
<b>CdS=144</b>	Sulfure de cadmium Sulfite de cadmium	CdS=144  CdSO <sub>3</sub> =192	<b>1</b>  <b>0,759</b>
<b>C=12</b>	Charbon de bois pulvérisé Coke pulvérisé Noir animal		
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=152</b>	Oxyde de chrome Chromate de potasse Bichromate de potasse Chromate de soude Bichromate de soude	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =152 K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> =194  K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> =295 Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> .10H <sub>2</sub> O=342 Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .2H <sub>2</sub> O=298	<b>1</b>  <b>0,392</b>  <b>0,517</b> <b>0,222</b> <b>0,510</b>
<b>CoO=75</b>	Oxyde de cobalt Smalte	CoO=75	<b>1</b>  <b>2 à 7 p.100</b>
<b>CuO=77</b> <b>Cu<sub>2</sub>O=143</b>	Oxyde de cuivre Oxydule de cuivre	CuO=77  Cu <sub>2</sub> O=143	<b>1</b>  <b>1</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=160</b>	Oxyde noir de fer Sesquioxide fer Sulfate de fer	FeO=72  Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =160  FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O=278	<b>1,111</b>  <b>1</b>  <b>0,287</b>
<b>MnO=71</b>	Oxyde de manganèse Bioxyde de manganèse Permanganate de potasse	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =158  MnO <sub>2</sub> =87  KMnO <sub>4</sub> =158	<b>0,898</b>  <b>0,816</b>  <b>0,449</b>
<b>NiO=75</b>	Oxyde de nickel Oxyde de nickel hydraté Sesquioxide de nickel	NiO=75  Ni(OH) <sub>2</sub> =93  Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =165	<b>1</b>  <b>0,806</b>  <b>0,903</b>
<b>Au=197</b>	Chlorure d'or Pourpre de cassius	AuCl <sub>3</sub> =303  Au+SnO <sub>2</sub>	<b>0,65</b>  /
<b>Se=79</b>	Sélénium Sélénite de soude	Se=79  Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> =173	<b>1</b>  <b>0,456</b>
<b>S=32</b>	Fleur de soufre	S=32	<b>1</b>
<b>UO<sub>3</sub>=286</b>	Uranate de soude	Na <sub>2</sub> UO <sub>7</sub> .3H <sub>2</sub> O=450	<b>0,635</b>

**Tableau 1:** Nomenclature des colorants.

Les oxydes métalliques ayant des puissances de coloration variables mais parfois très intenses doivent presque toujours "être sablé", c'est-à-dire mêlés intimement à une certaine proportion de sable très pur broyé et encore arrive-t-il que malgré cette précaution le verre soit inégalement teinté et quelquefois zoné.

Cette difficulté d'incorporation des couleurs, nous a conduits à appliquer une autre méthode de diffusion des oxydes dans la masse de verre ou d'émail: la méthode de précipitation du colorant introduit sous forme de sel métallique dissous pour teinter le verre en suspension.

## II.b) Préparation des verres colorés par précipitation

Prenons un verre blanc que nous voulons colorer, réduisons-le en poudre fine et mettons-le en suspension. Ajoutons une quantité d'un sel soluble du métal colorant équivalant

à la quantité d'oxyde que nous voulons incorporer et agitons ce mélange jusqu'à couleur uniforme. Ajoutons, en continuant à agiter, un réactif capable de précipiter la totalité de l'oxyde.

Ainsi la précipitation au sein de la poudre de verre en émulsion présente de grands avantages; mais si l'on employait le sel métallique et l'addition précipitant sans discernement ni mesure, des difficultés de fabrication pourraient s'ensuivre, telles que coloration incertaine si la précipitation est incomplète, changement de la nature du verre, de sa fusibilité et de sa dilatation si le réactif précipitant apportait des impuretés non volatils notamment de la soude et de la potasse.

On sait que l'ammoniaque ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) possède la propriété de précipiter à peu près tous les oxydes métalliques, à condition qu'il n'y ait pas excès de réactif et que l'on arrive par le mélange des deux liquides à une solution neutre, dans laquelle l'oxyde reste en suspension.

### III) Rappel de principes techniques, physiques ou chimiques utiles à la fabrication des verres et émaux colorés

Les verres colorés et les émaux sont presque toujours employés en contact avec un autre matériau. Il est donc nécessaire de les faire accorder avec les matériaux mis en leur contact. Pour cela nous devons tenir compte de deux règles suivantes: la règle de substitutions moléculaires, et la règle d'additivité suivant les coefficients de dilatation de Schott et Winkelmann.

Ces coefficients sont sujets à une certaine incertitude. English et Turner ont trouvé pour ces coefficients des valeurs s'écartant parfois notamment des valeurs de Schott et Winkelmann comme le montre le tableau suivant:

Oxydes	Coefficients	
	Winkelmann et Schott	English et Turner
$\text{SiO}_2$	$0,8 \cdot 10^{-7}$	<b><math>0,15 \cdot 10^{-7}</math></b>
$\text{Na}_2\text{O}$	10	<b>12,66</b>
$\text{K}_2\text{O}$	8,5	<b>11,7</b>
$\text{CaO}$	5	<b>4,89</b>
$\text{MgO}$	0,1	<b>1,35</b>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	5	<b>0,52</b>
$\text{BaO}$	3	<b>5,2</b>
$\text{PbO}$	3	<b>3,18</b>
$\text{ZnO}$	1,8	<b>0,21</b>
$\text{ZrO}$	2,1	<b>0,69</b>
$\text{B}_2\text{O}_3$	0,1	<b>-1,98</b>

*Tableau 2: Coefficients de dilatation de différents oxydes.*

Mais ces réserves faites, le praticien aura toujours intérêt à se conformer aux conseils déduits de ces règles.

**La règle de substitutions moléculaires:** indique qu'il convient de faire des additions d'oxydes colorants par substitution de ces oxydes à un poids équivalent d'un autre oxyde métallique (de plomb ou de zinc) emprunté à la "composition" de verre à colorer.

Cependant l'application de cette règle n'est pas toujours facile parce que les oxydes ont des puissances de coloration très variables, d'où résulte que les additions des oxydes colorants peuvent correspondre à des poids moléculaires assez différents que ne corrigera pas toujours la soustraction d'une partie de l'oxyde de base; de là la nécessité de corriger par application des coefficients de Schott et introduction d'un autre oxyde non colorant le défaut de dilatation.

Nous pensons que deux éléments pourraient rendre service aux verrerie de couleur, l'oxyde de zinc élément métallique incolore pour atténuer les colorations trop fortes, la magnésie (MgO) également incolore dont le coefficient de dilatation de Schott compte parmi les plus bas et par conséquent des plus capables de corriger une dilatation défectueuse.

Telles sont les principales recommandations techniques en verrerie de couleur où la prépondérance reste encore aux recettes de métier et aux exigences artistiques bien souvent empiriques.

#### IV) Méthodes de coloration du verre

On colore le verre de deux méthodes distinctes, soit dans toute sa masse, soit superficiellement. La théorie de ces opérations repose en tout cas sur la propriété que présentent les matières vitreuses, de dissoudre différents oxydes métalliques sans perdre sensiblement leur transparence.

**IV.a) La coloration dans la masse:** s'obtient par simple addition de certains oxydes tels que CoO, NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, ou certaines matières solubles dans le verre comme le soufre et le charbon; on distingue deux méthodes:

##### IV.a.1) Coloration par les oxydes métalliques: (Colorations ioniques à partir d'éléments à valence unique)

Dans cette méthode, l'addition des colorants au mélange vitrifiable est suivie d'une fusion dans des conditions qui ne modifient pas le degré d'oxydation des métaux.

L'addition de colorant se fait toujours en sablant l'oxyde souvent à forte dose si le métal a une puissance colorante intense comme le cobalt; on brasse toujours le verre ou on lui ajoute du régule d'antimoine (Sb) ou de l'acide arsénieux (HAsO<sub>2</sub>) pour obtenir une teinte uniforme. L'addition des oxydes peut aussi se pratiquer par précipitation: dans ce cas la refonte du verre est moins nécessaire. Les colorants les plus utilisés par cette méthode sont: CoO, NiO. D'autres colorants à valence unique sont parfois utilisés, et notamment parmi les terres rares:

- Le néodyme Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Nd<sup>3+</sup>) qui donne une couleur bleu pourpre (en matrice sodocalcique). A signaler que les bandes d'absorption du néodyme Nd<sup>3+</sup> coïncident avec la raie principale d'émission jaune du sodium, d'où son emploi dans les lunettes de protection des souffleurs de verre.
- Le praséodyme Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Pr<sup>3+</sup>) donne une couleur jaune-vert, mais il peut avoir de multiples états de valence (il donne notamment des colorations orangées dans une matrice silico-sodo-calcique, après irradiation des échantillons avec des électrons de 5 à 7 MeV d'énergie).
- L'erbium Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Er<sup>3+</sup>) donne une couleur rose.
- Avec les terres rares, les colorations obtenues sont de faibles intensités car les électrons mobiles se trouvent en position 4f, donc ils sont plus profonds dans la structure, et moins sensibles à l'environnement chimique.

#### IV.a.2) Coloration par double décomposition: (Colorations ioniques par des éléments à valences variables)

Il existe des éléments colorants dont la valence dépende de l'état redox des verres. Ces colorations résultent d'une véritable réaction chimique. Elle consiste à faire passer l'oxygène d'un métal sur un autre; elles ne s'appliquent qu'aux métaux possédant plusieurs degrés d'oxydation, cuivre, or, manganèse, fer.

Par exemple, pour les deux couples: ( $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ ) et ( $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ ), si le verre contient du manganèse  $\text{Mn}^{2+}$ , on est assuré de ne pas avoir de  $\text{Cr}^{6+}$ , et à l'inverse s'il contient du  $\text{Cr}^{6+}$  il n'y aura pas de  $\text{Mn}^{2+}$ . On dit que le couple  $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$  est plus électropositif que  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ . C'est ainsi que pour obtenir la teinte pourpre du manganèse  $\text{Mn}^{3+}$ , on a tout intérêt à introduire dans la composition verrière des traces de chrome, en plus du colorant (oxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$ ).

#### IV.b) Peinture sur verre

Cette peinture en substances vitreuses s'effectue à l'aide de verre coloré en masse très fusible et réduit en poudre extrêmement fine. Le verre coloré en masse très fusible et réduit en poudre extrêmement fine, broyé avec l'essence de térébenthine; il forme alors la couleur à étendre au pinceau. Les plaques de verre ainsi peintes peuvent supporter sans se fondre la température qui fond la couleur et la fait adhérer suffisamment à la plaque de verre qu'il s'agit de peindre. On distingue trois méthodes:

##### IV.b.1) Coloration par doublage

Ce procédé consiste à répartir sur une surface de verre blanc une mince couche de verre très coloré, c'est ce qu'on appelle le procédé du doublé (à deux couches). On fait, de plus, des verres à trois et à quatre couches superposées, dans le but de produire ainsi des effets de coloration très variés.

##### IV.c) Inclusion entre deux couches de verre, d'oxydes ou d'émaux colorés

Dans cette technique, on utilise des poudres de couleur vitrifiable pour décorer le verre dans la masse ou en surface. Cette méthode consiste à les disposer sur le marbre et à y rouler la paraison afin de les amalgamer au verre chaud.

Notons que cette inclusion peut se faire de deux manières soit en poudre très fine, soit en grains d'une certaine grosseur. Dans ce dernier cas la refusion de l'émail colorant étant un peu lente et inégale, il en résulte des ondes et des effets de marbrure.

**La paraison:** Masse de verre pâteux préparée avant son façonnage.

#### IV.d) Cémentation

Ce procédé consiste à teinter en surface une pièce de verre en la recouvrant d'oxydes métalliques, appliqués au pinceau. Après cuisson au four, la surface apparaît recouverte d'une couche translucide jaune (cémentation à l'argent) ou rouge (cémentation au cuivre).

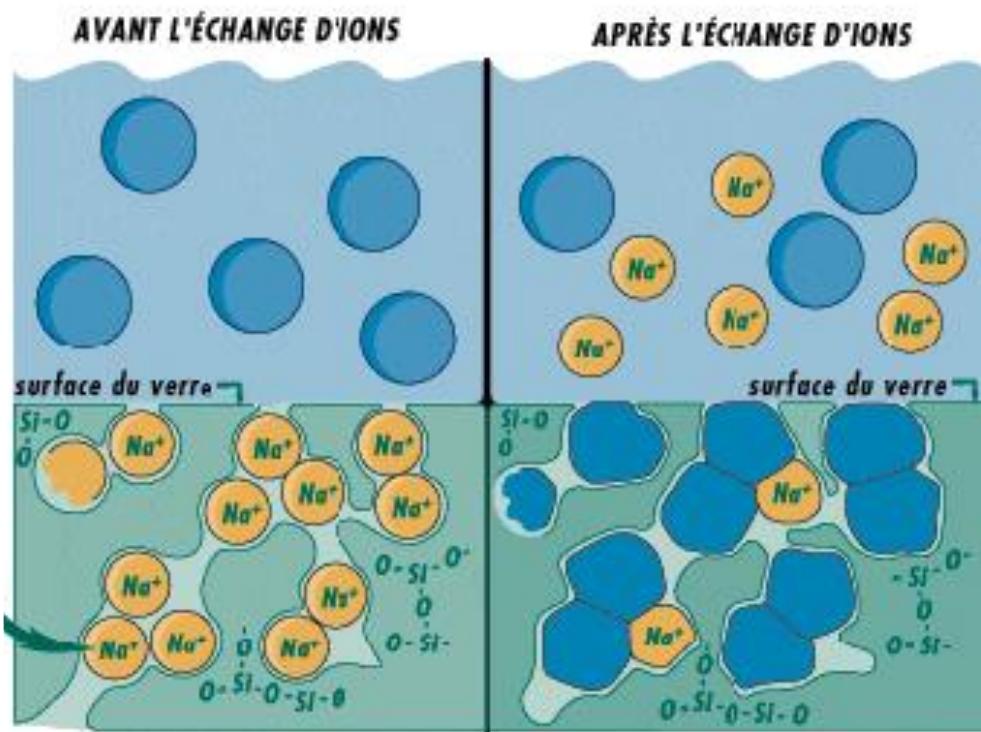


Figure 1: principe de cémentation (échange ionique à chaud).

#### IV.d.1) Cémentation au cuivre

Une plaque de verre recouverte d'un enduit de bioxyde de cuivre ( $Cu^{+2}$ ) additionnée d'une matière adhésive convenable et chauffée au rouge, absorbe le cuivre mais celui-ci reste incolore ( $Cu^{+1}$ ); si on calcine ensuite ce verre dans un milieu réducteur, il prend une coloration rouge ( $Cu_{\text{métallique}}$ ); c'est bien une cémentation suivie de réduction par un gaz.

#### IV.d.2) Cémentation à l'argent

Si on broie de  $AgCl$  avec une crème d'argile et qu'on applique cette barbotine sur une plaque de verre, et on chauffe à une température un peu inférieure à celle du ramollissement du verre; si après refroidissement lent on enlève l'enduit de barbotine, on voit apparaître une couleur jaune transparente qui a pénétré la masse de verre à une profondeur qui dépend de la durée de cuisson. Ce phénomène de cémentation est connu depuis les premières époques de la peinture sur verre. C'est un échange ionique à chaud entre le sodium du verre et l'argent de la peinture.

Une autre méthode de coloration est d'élaborer un verre blanc puis, à la sortie du four, d'ajouter des verres colorants très concentrés (appelés frites de verre) qui sont dissous dans le canal (feeder) conduisant le verre aux machines. Ces exemples de coloration par cémentation, preuve évidente de l'importance de cette technique; pratiquement la cémentation n'est employée que pour le jaune d'argent.

Enfin, nous pouvons colorer les verres par irradiation, avec des rayons X,  $\gamma$  ou des électrons d'énergie inférieure à 10 MeV (afin de ne pas provoquer de radioactivité induite). Ces irradiations induisent des défauts dans les verres. Les ionisations et les excitations électroniques intenses colorent ceux-ci de manières durables ou réversibles.

## V- Cas particuliers

### V.1) coloration des verres opales

Les verres opales fabriqués actuellement sont, presque tous, opalisés par les fluorures (cryolithe, spath fluor ou fluosilicate de sodium). L'opalisation se produit par séparation de phases vers 700 °C (en fin de travail du verre) et si la concentration en fluor dans le verre est de plus de 3 %. De même, le temps pendant lequel le verre reste dans la zone de température convenable intervient sur la concentration en particules de fluorures provoquant l'opalescence, ainsi que le refroidissement en surface (s'il est trop rapide les couches de surface ne sont pas opalisées). Les verres opalescents peuvent être colorés avec les colorants habituels en maintenant les conditions redox convenables, mais l'intensité de la teinte sera d'autant plus faible que le verre sera plus opaque, à cause de la diffusion de la lumière par les particules.

### V.2) la teinte noire

Un verre noir peut être fabriqué de différentes manières mais souvent par addition de différents oxydes : chrome, cobalt, manganèse, cuivre..., ou encore en produisant une teinte ambre très foncée.

## VI) Les facteurs influençant la coloration du verre

Toutes ces colorations sont influencées par des facteurs multiples:

### VI.1) Le degré d'oxydation des colorants

Son effet est évident puisque le même métal peut donner par des oxydes différents des colorations variées, du bleu ou vert avec le cuivre, du vert ou du jaune avec le fer, du rose ou du violet avec le manganèse, du vert ou du rose avec le chrome.

### VI.2) L'atmosphère du four

Oxydante, réductrice ou neutre.

### VI.3) la nature du verre

A cet égard, une particularité assez importante, se rapporte au rôle de certains corps tout à fait incolores intervenant cependant par leur présence pour modifier les colorations. La chaux et la potasse n'ont pas un moindre effet sur la coloration et en général les couleurs sont d'autant plus intenses que le verre est plus basique.

Le verre a la particularité, en tant que matériau de structure désordonnée, d'avoir non pas une, mais une famille de nuances autour d'une nuance type. Au lieu d'être fines comme dans les cristaux, les bandes d'absorptions sont donc larges. De plus, il faut signaler l'importance de la matrice, les teintes obtenues avec les verres silico-sodo-calciques, sont différentes de celles obtenues avec des matrices boratées ou phosphatées, car les ligands changent.

**Exemple:** L'oxyde de nickel NiO donne en verre silicosodocalcique une couleur brunâtre. La particularité du nickel est sa sensibilité extrême à la nature des ions alcalins. Avec du potassium à la place du sodium, la teinte vire au pourpre, tandis qu'un remplacement par du lithium produit une coloration jaune. Ces changements de couleurs sont liés aux changements de coordinence des ions  $\text{Ni}^{2+}$  entourés de 6 oxygènes en présence de  $\text{Li}^+$  et de 4 en présence de potassium (coordinence 4 et 6 avec le sodium). Pour avoir le même changement de coordinence dans le cas du cobalt ( $\text{Co}^{2+}$ ), il faut remplacer la matrice sodo-calcique par une boratée, sans alcalin. Le cobalt  $\text{Co}^{2+}$  est alors en coordinence 6 et la couleur est rose (on est en coordinence 4 avec le sodium ou le potassium).

## VII) Conclusion

Le verre coloré est l'un des plus anciens matériaux. Il est prometteur de nouvelles évolutions, et ceci tient à plusieurs facteurs:

- En premier lieu, la complexité possible des compositions verrières. Seules de toutes petites régions ont été explorées et aucune règle simple ne permet de prévoir les propriétés d'une composition nouvelle (sauf au voisinage immédiat de compositions connues).
- Le second facteur d'avenir vient des approches les plus récentes de la science dans l'étude des structures amorphes et des milieux désordonnés. Par exemple, après 5000 ans d'améliorations, la transparence du verre semblait avoir atteint un point de quasi-perfection.
- Avec la découverte du laser et les développements dans les fibres optiques, cette notion de transparence a été plus que décuplée (augmentée).
- Troisième élément d'avenir: la mixité des matériaux, verres (colorés ou non) avec dépôts de couches minérales ou organiques, liaison verre-matières plastiques.... Développée depuis une trentaine d'année, elle permet actuellement d'obtenir des fonctionnalités qui ouvrent de très nombreuses perspectives nouvelles.

### Conclusion générale

Le verre est un des plus anciens matériaux connus par l'être humain son industrie et sa fabrication ont évolué au fil des années pour atteindre les performances actuelles. Ce matériau est pratiquement présent partout; dans la vie de tous les jours (les ustensiles de cuisine, l'éclairage,...etc.), le bâtiment, le transport, l'automobile, les produits pharmaceutiques et cosmétiques, la verrerie pour le laboratoire et enfin dans les nouvelles technologies, à savoir, la téléphonie sur fibres optiques, le laser à base de verre et dans le stockage de l'énergie.

Ce manuscrit, apporte des éclaircissements et des enrichissements sur les différents aspects du verre, en commençant par quelques notions générales nécessaires à la compréhension et la maîtrise de cette industrie. Les matières premières, l'élaboration ainsi que les applications industrielles et technologiques de ce matériau.

En effet, les étapes de fabrication du verre, sa structure, la notion de transition vitreuse, les différentes propriétés physiques et chimiques sont abordées dans ce manuscrit. Il est à noter, également, que la nouvelle méthode de synthèse et d'élaboration du verre est présentée dans ce manuscrit, il s'agit de la méthode Sol-Gel qui apporte des solutions innovantes concernant la synthèse et la mise en forme de ce matériau.

En conclusion, ce manuscrit, pourra intéresser davantage la communauté universitaire; en premier lieu les étudiants des niveaux licence et master et en second lieu les enseignants-rechercheurs activant dans le domaine des sciences et ingénierie et enfin les industriels du domaine "la verrerie".

## EXERCICES

---



**EXERCICE 01 :**

On donne la composition chimique en pourcentage massique d'un verre silico-sodo-calcique:

73,5 SiO<sub>2</sub>. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 15 Na<sub>2</sub>O. 10,5 CaO.

Calculer la masse de chaque matière première nécessaire à la fabrication d'un kilogramme de verre.

**Nb:** les matières premières sont supposées pures et possèdent des pertes au feu nulles.

**Réponse 1**

En tenant compte de la remarque à la fin de l'exercice; on estime que ce verre est exclusivement élaboré à partir des oxydes purs:

Pour SiO<sub>2</sub>:

73,5g → dans 100g de verre

735g ← dans 1000g de verre

De la même façon on trouve:

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=10g

Na<sub>2</sub>O=150g

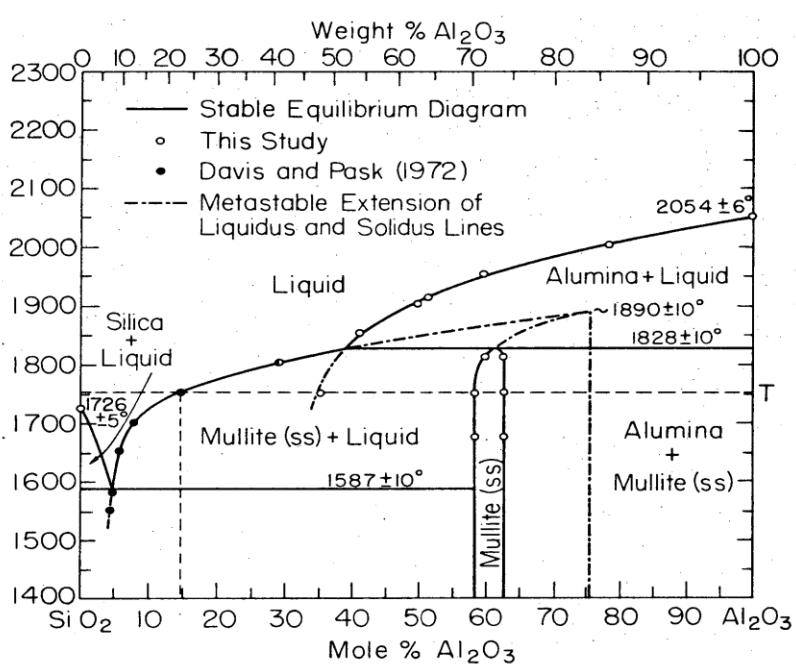
CaO=105g

**EXERCICE 02 :**

1- Que différencie le verre des autres matériaux amorphes?

2-Quelle est le rôle d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la fabrication de verre?

3-En se basant sur le diagramme de phase silice-alumine ci-dessous



- a) Expliquer pourquoi la quantité de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui doit être ajouté est limitée?  
 b) Quelle est cette quantité optimale? Pourquoi?  
 c) Qu'est ce qu'il arrive si on dépasse cette quantité optimale?  
 4- Pourquoi nous utilisons plusieurs méthodes pour mesurer la viscosité de verres?

**Réponse2**

1- la transition vitreuse est la différence principale entre le verre et les autres matériaux amorphes.

2-L'alumine est le stabilisant du verre le plus efficace.

3-En se basant sur le diagramme de phase silice-alumine ci-dessous

a) La quantité de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui doit être ajouté au mélange vitrifiable est limitée parce que la masse nécessaire à la formation de l'eutectique avec la silice est petite.

b) La quantité optimale de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est  $\approx 7,5\%$  en masse, Parce qu'elle représente le point eutectique.

c) Si on dépasse cette quantité optimale: on obtient un verre visqueux difficile à affiné et dévitrifiable.

4- Parce que la viscosité joue un rôle essentiel et elle possède un l'intervalle étendu qui s'étale de  $10^{20}$  Jusqu'à  $10^2$  poises.

**EXERCICE 03 :**

Quelles sont les quantités de matières premières nécessaires à la fabrication de 100g d'un verre de laboratoire dont la composition massique est la suivante:

$\text{SiO}_2=80$  ;  $\text{B}_2\text{O}_3=12,5$  ;  $\text{Al}_2\text{O}_3=2$ ;  $\text{Na}_2\text{O}=5,5$ .

On donne:

Elément	Si	B	Al	Na	O	H
Masse molaire (g/mol)	28	10,81	27	23	16	1

**Réponse 3**

- Nous avons besoin de 12,5 g de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , le borax est la source préférable. Une mole de borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) pèse 381,24g. Elle donne 2 moles de  $\text{B}_2\text{O}_3$  (139,24). Le nombre de mole nécessaire pour 12,5g de  $\text{B}_2\text{O}_3$  est  $\frac{12,5*2}{139,24} = 0,18\text{mol}$ ,  
 la masse de borax nécessaire est:  $0,09 * 381,24 = 34,31\text{g}$ .

- 381,24g de borax contient aussi 62g de  $\text{Na}_2\text{O}$ , la masse de  $\text{Na}_2\text{O}$  que contient la masse de borax nécessaire est  $\frac{34,31*62}{381,24} = 5,58\text{g}$ .

- Nous avons besoin de 2g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui est introduit sous forme d'oxyde.

- Nous supposons que le sable contient 100% de SiO<sub>2</sub>; donc on a besoin de 80g de sable.

### EXERCICE 04 :

Quelles sont les masses des matières premières nécessaires à la fabrication de 100g d'un verre pour les ampoules électriques dont la composition massique est la suivante:

SiO<sub>2</sub>=61, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=16, CaO=10, BaO=12?

Dites pourquoi vous choisissez les matières premières comme source de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>?  
On donne les masses molaires: (g/mol.)

Si	Al	Ca	Ba	O	S	C	H	B
28	27	40	137,33	16	32	12	1	10,81

### Réponse 4

Pour élaborer ce verre on a besoin de:

- 12g de BaO; cet oxyde est introduit sous forme de Barytine (BaSO<sub>4</sub>):

Dans une mole de BaSO<sub>4</sub> (233,33g) → on a 153,33g de BaO  
12 g de BaO → doit être contenu dans 18,26 g de BaSO<sub>4</sub>

- 10g de CaO sont introduit sous forme de CaCO<sub>3</sub>;

Dans une mole de CaCO<sub>3</sub> (100g) → 56 g de CaO;

10g de CaO → doit être contenu dans 17,86g de CaCO<sub>3</sub>

- 16g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, introduit sous forme de kaolin

Dans une mole de kaolin (258g) → 102g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

16g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → doit être contenu dans 40,47g de kaolin.

- Dans 258g de kaolin → 120g de SiO<sub>2</sub>.

40,47g de kaolin → contient 18,82g de SiO<sub>2</sub>.

- 1 g de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est introduit sous forme de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

Dans une mole de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (123,62g) → on a 69,62g de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

1g de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → doit être contenu dans 1,77g de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

- On a besoin de:

(61-18,82)g de SiO<sub>2</sub>= 42,18g, introduit sous forme de sable.

- Le kaolin est la seule source d'alumine pour les verres exempts des alcalis.

- H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> est la source de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans ce cas, parce que le borax contient des alcalis.

### EXERCICE 05 :

On considère une bille de rayon R (0,5 cm.) qui tombe sous l'action de son propre poids dans un liquide de viscosité  $\eta$ .

Sachant que la force de résistance exercée par le liquide sur la bille est de la forme  $F = 6\pi R\eta V$  (Formule de Stokes), où  $V$  est la vitesse de la bille.

1) Montrer que la viscosité du liquide est donnée par la formule:  $\eta = \frac{2}{9}(\rho_s - \rho_l)g \frac{R^2}{V}$  (1); où  $\rho_s$  et  $\rho_l$  sont respectivement les masses volumiques de la bille et du liquide;  $g$  est l'accélération de la pesanteur.

2) Les mesures de  $\eta$  réalisées à l'aide de ce dispositif et les mesures de  $\rho_l$  ont donné les résultats suivants:

T(°C)	V(cm/s)	$\rho_l$ (g/cm <sup>3</sup> )
800	$8,12 \cdot 10^{-4}$	2,43
1000	0,1045	2,37
1200	1,594	2,31
1500	17,56	2,22

En supposant  $\rho_s$  constante dans cet intervalle de température et égale à 21,5g/cm<sup>3</sup>.

Calculer  $\eta(T)$ .

Montrer en traçant un graphe que  $\eta(T)$  peut être représentée par la formule de Vogel-Fulcher-Tamman:  $\log_{10}(\eta) = A + \frac{B}{(T - T_0)}$  (2), où  $A$ ,  $B$  et  $T_0$  sont des constantes: on donne  $T_0=289,4^\circ\text{C}$ .

3) Calculer les constantes  $A$  et  $B$  pour les températures 800 et 1000°C.

En utilisant la formule (2) calculer les viscosités correspondantes aux températures du tableau.

- Qu'est ce que vous remarquer ?
- Indiquer l'intervalle où cette formule est valable
- Dites pourquoi elle n'est pas valable dans l'autre intervalle ?

Calculer la viscosité à  $T=900^\circ\text{C}$ , est ce que la formule est valable? Pourquoi?

### Réponse 5

1) à l'équilibre

$$\sum \vec{F} = \vec{0}$$

$$\vec{F} + \vec{P} + \vec{P}' = \vec{0}$$

$P$  est le poids de la bille,  $P'$  est la force de frottement exercée sur la bille.

$$F - P + P' = 0$$

$$6\pi R\eta V - mg + m'g = 0$$

On sait que  $\rho = \frac{m}{v} \Rightarrow m = \rho v$

Donc  $6\pi R\eta V - \rho_s v_s g + \rho_l v_l g = 0$

On a  $v_s = v_l = \frac{4}{3}\pi R^3$

$$\eta = \frac{(\rho_s - \rho_l) \frac{4}{3}\pi R^3 g}{6\pi RV} = \frac{2(\rho_s - \rho_l)R^2 g}{9V}$$

2) calcul de  $\eta(T)$

à  $T=800^\circ\text{C}$

$$\eta = \frac{2}{9} \frac{(21,5 - 2,43) \cdot \frac{10^{-3}}{10^{-6}} \cdot 10 \cdot (0,5 \cdot 10^{-2})^2}{8,12 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2}}$$

$$\eta = 0,13 \cdot 10^6 \text{ poise}$$

De la même manière on trouve:

à T= 1000°C

$$\eta = 10,17 \cdot 10^2 \text{ poise}$$

à T= 1200°C

$$\eta = 0,67 \cdot 10^2 \text{ poise}$$

à T= 1500°C

$$\eta = 0,06 \cdot 10^2 \text{ poise}$$

3) Calcul de A et B

à T= 800°C

$$\ln \eta = A + \frac{B}{800 - 289,4}$$

$$\ln(0,13 \cdot 10^6) = A + \frac{B}{510,6}$$

$$\Rightarrow A = 11,77 - \frac{B}{510,6} \quad 11,77 = A + \frac{B}{510,6}$$

à T= 1000°C

$$\ln(10,17 \cdot 10^2) = A + \frac{B}{710,6}$$

$$6,92 = 11,77 - \frac{B}{510,6} + \frac{B}{710,6}$$

$$B = 8798,68$$

$$\Rightarrow A = -5,46$$

$$\text{Donc: } \ln \eta = -5,46 + \frac{8798,68}{T-289,4}$$

Calcul de η

à T=800°C

$$\ln \eta = -5,46 + \frac{8798,68}{510,6}$$

$$\ln \eta = 11,77 \Rightarrow \eta = 1,29 \cdot 10^5 \approx 0,13 \cdot 10^6 \text{ poise}$$

A T=1000°C

$$\ln\eta = -5,46 + \frac{8798,68}{710,6}$$

$$\ln\eta = 6,92 \Rightarrow \eta = 10,14 \cdot 10^2 \text{ poise}$$

à T=1200°C

$$\ln\eta = -5,46 + \frac{8798,68}{910,6}$$

$$\ln\eta = 4,20 \Rightarrow \eta = 66,85 \approx 0,67 \cdot 10^2 \text{ poise}$$

à T=1500°C

$$\ln\eta = -5,46 + \frac{8798,68}{1210,6}$$

$$\ln\eta = 1,80 \Rightarrow \eta = 6,09 \approx 0,06 \cdot 10^2 \text{ poise}$$

- On remarque que les valeurs de la viscosité  $\eta$  calculées par la formule (2) sont identiques à celles calculées par la formule (1). Pour cela la formule (2) est valable sur tout l'intervalle indiqué.

- D'après tous ce qui précède la formule (2) est valable sur l'intervalle [800-1500°C].

Calcul de  $\eta$  à T=900°C

$$\ln\eta = -5,46 + \frac{8798,68}{610,6} = 8,94 \Rightarrow \eta = 0,77 \cdot 10^4 \text{ poise}$$

$$\eta_{1000^\circ C} < \eta_{900^\circ C} < \eta_{800^\circ C}$$

Donc  $\eta_{900^\circ C}$  est exact et la formule (2) est valable.

## EXERCICE 06 :

Dans un verre qui représente les points fixes suivants:

Désignation	Viscosité $\eta$ en poise (N.s.m <sup>-2</sup> )
Température de fusion	10 <sup>2</sup> .
Température d'écoulement	10 <sup>5</sup> .
Température de ramollissement	10 <sup>7,6</sup> .
Température de recuisson	10 <sup>13</sup> .
Température de transition	10 <sup>13,6</sup> .

Le temps d'enfoncement  $t$  d'une barre cylindrique est donné par la formule:  $t = \frac{a\pi r l^2 \eta}{mg}$  ; où  $a$  est une constante égale à 16,94 cm<sup>-1</sup>,  $r$  est le rayon du cylindre,  $l$  est la longueur d'enfoncement,  $\eta$  est la viscosité du verre,  $m$  est sa masse,  $g$  est l'accélération de pesanteur ( $g=10 \text{ m.s}^{-2}$ ).

1 - Quelle est la longueur finale  $L_f$  de la barre aux points fixes précédents?

On donne la longueur initiale  $L_i=20$  cm, le diamètre de la barre est 0,5 cm, le temps d'enfoncement  $t$  est 2 minutes et la masse volumique  $\rho$  est 2,2 g/cm<sup>3</sup>.

Le module de Young  $E$  vaut  $7,13 \cdot 10^{10}$  N.m<sup>-2</sup>,

2 - Calculer la contrainte  $\sigma$ (N.m<sup>-2</sup>) pour les points fixes précédents selon la formule:  $E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$  ; où  $\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_i}$  est la déformation que subit le verre sous contrainte.

3 - Décrire le comportement rhéologique de ce verre dans la gamme de températures données.

### Réponse 6

1 - Calcul de la longueur finale  $L_f$  de la barre aux points fixes m ?

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho V = \rho \pi r^2 l_i \\ m = 2,2 \cdot 3,14 \cdot (0,25)^2 \cdot 20 = 8,63 g$$

à la température de fusion

$$= 8,82 \text{ cm} l = \sqrt{\frac{tmg}{\alpha \pi r \eta}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 60 \cdot 8,63 \cdot 10 \cdot 10^2}{16,94 \cdot 3,14 \cdot 0,25 \frac{10^2 \cdot 10^3 \cdot 10^3}{10^4}}} \\ l = 8,82 \text{ cm} \\ l_f = l_i + l = 20 + 8,82 = 28,82 \text{ cm}$$

De la même manière on calcule la longueur finale:

- à la température d'écoulement

$l=0,279 \approx 0,3$  cm;  $l_f=20,3$  cm

- à la température de ramollissement

$l=0,0139 \approx 0,014$  cm;  $l_f=20,014$  cm

- à la température de recuisson

$l=0,3 \cdot 10^{-4}$  cm;  $l_f=20,00003$  cm

2- Calcul de la contrainte  $\sigma$ (N.m<sup>-2</sup>) pour les points fixes précédents

On a:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \Rightarrow \sigma = E * \varepsilon = E \frac{\Delta l}{l_i} = E \frac{(l_f - l_i)}{l_i} \\ \sigma = E \frac{(l_f - l_i)}{l_i}$$

à la température de fusion

$$\sigma = E \frac{(l_f - l_i)}{l_i} = 7,13 \cdot 10^{10} * \frac{(28,82 - 20)}{20} = 3,144 \cdot 10^{10} (\text{N.m}^{-2})$$

à la température d'écoulement

$$\sigma = 0,107 \cdot 10^{10} (\text{N.m}^{-2})$$

à la température de ramollissement

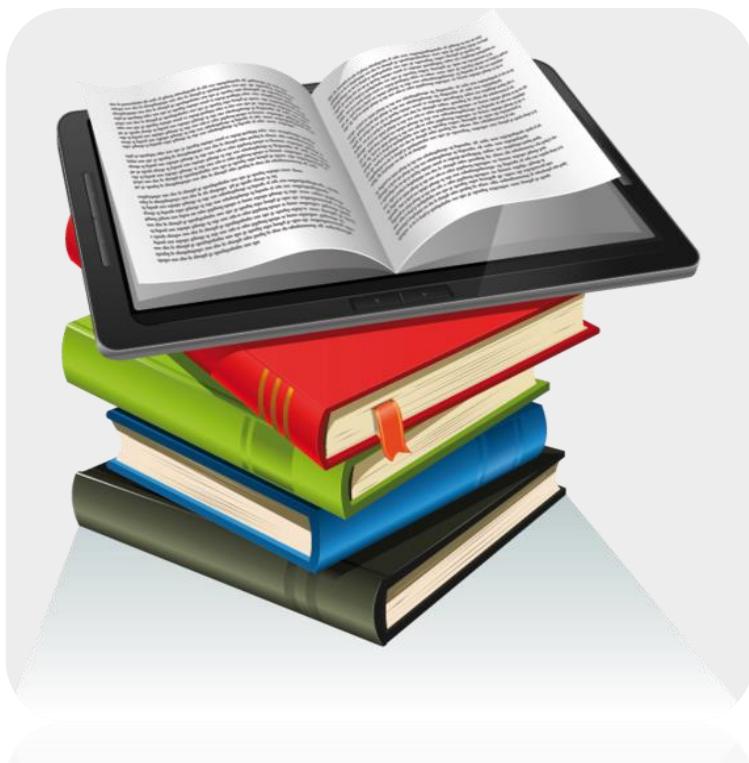
$$\sigma = 0,005 * 10^{10} (\text{N.m}^{-2})$$

à la température de recuisson

$$\sigma = 1,075 * 10^5 \text{ (N.m}^{-2}\text{)}$$

## Références Bibliographiques

---



## Références Bibliographiques



- [1] H. Scholze, "Le verre - Nature, structure et propriétés", Institut du verre, Paris, (1980).
- [2] J. Livage, La recherche: mensuel n°379 octobre 2004 (titre de l'article: "le verre")
- [3] J. Zarzycki, "Les Verres et L'Etat Vitreux". Masson ed. Paris, 1982, 391 pages.
- [4] L. Wen, C. Jijiau, "New phosphate glass for precision molding" Am. Ceram. Soc. Bull. 2001, vol. 80, n°3, pp. 62-64.
- [5] H. Aomi, B. Dubois, J. J. Videau, J. Portier, "Sur de nouveaux verres oxyfluores a base d'antimoine", Journal of Fluorine Chemistry, volume 31, Issue 4, May 1986, Pages 395-403.
- [6] V. M. Goldschmidt, "Skrifter Norske Videnskaps-Akad". I. Math-Naturwiss. K1. No. 2, 1926, 156.
- [7] W. H. Zachariasen, "The atomic arrangement in glass", Journal of the American Chemical Society 1932, 54, (10), 3841-3851.
- [8] K. H. Sun, "Fundamental condition of glass formation", J. Am. Ceram. Soc. 1947, 30, (9), 277-281.
- [9] H. Rawson, "The relationships between liquidus temperature, bond strength and glass Formation", IV Congrès International du Verre, 1956; 1956.
- [10] G. Pajean, " L'élaboration du verre", revue verre, vol. 13, N°5 (2007) page 14-17.
- [11] W. Vogel, Glass Chemistry. 2nd ed. New York : Springer-Verlag, (1994).
- [12] J. T. Howarth and W. E. S. Turner. "The reaction between sodium carbonate and silica measured by the decomposition pressure", Journal of the Society of Glass Technology, 1930.
- [13] J. W. Smith, D. R. Johnson, and W. A. Robb, "Thermal synthesis of sodium calcium carbonate? A potential thermal analysis standard", Thermochimica Acta, 2(4) :305-312, 1971.
- [14] C. N. Satterfield and F. Feakes, "Kinetics of the thermal decomposition of calcium carbonate", AIChE journal, 5(1) :115-122, 1959.
- [15] J. Khinast, G. F. Krammer, C. Brunner, and G. Staudinger, " Decomposition of Limestone: the Influence of CO<sub>2</sub> and particle size on the reaction rate", Chemical engineering science, 51(4) :623-634, 1996.
- [16] I. Ar and G. Dogu. "Calcination kinetics of high purity limestones", Chemical Engineering Journal, 83(2) :131-137, 2001.
- [17] "Le verre science et technologie" J. Barton et C. Guillemet, édition EDP science (2004). Page 102-109.
- [18] J. Fourment & J. Fromentin, "Fours de verrerie", Techniques de l'Ingénieur, traité Génie énergétique, BE 8 848.
- [19] C. K. Edge, 1992, Float-glass forming: production considerations, Ceramics Bull., 71, 6, 936-942.
- [20] H. J. Marwedel, K. Dinger, 1948, Glass. Sci. Technol., Glastech. Ber., 22, 3.4, 57-62.
- [21] L. L. Hench, A. Clark., 1978, "Physical Chemistry of glass surface", J. Non-Cryst. Solids, 28, 83-105.
- [22] R. J. Ryder, W. J. Poad, C. G. Pantano, 1982, "Improved Internal treatment for Glass Containers", J. of Canadian Ceram. Soc., 51, 21-28.

- [23] Verita M., Geotti-Bianchini F., De Riu L., Pantano C. G., Paulson T. E., 1997, "Surface analysis of internally treated dealkalized containers", Fundam. Glass Science and Tecnol. 4th ESG Conf. Växjö, Sweden, 174-180.
- [24] Y, Godon, 1976, Bibliographie raisonnée de l'attaque, par les agents atmosphériques, des verres utilisées dans le bâtiment, partie IV, Verre et Réfract., 30, 5, 635-650.
- [25] "La chimie du verre", Emilo Damour, 1929
- [26] "La coloration des verres" J-P. Houdaer, revue verre, vol.11 N°4 août 2005. Pages 4-16.
- [27] "Précis de chimie industrielle" A. Payen, 1859. Page 529-530.
- [28] Kamel Atamnia, Soufyane Satha, Hamid Satha and Maurice François Gonon, Mater. Res. Express 8 (2021) 015201.
- [29] Zhang H., Naugle D.G., Applied Physics Letters 60 (1992) 2738.
- [30] Koike J., Parkin D.M., Nastasi M., Journal of Materials Research 5 (1990) 1414
- [31] Révész Á, Concustell A, Varga L. K, Mater. Sci. Eng. A 375-377 (2004) 776-780.
- [32] R. K. Iler, "The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry", Wiley, New York, 1979.
- [33] Hamid Satha, Kamel Atamnia, Florence Despetis, J. biomater. Nanobiotech. 2013, 4, 17-21.